

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.43.Gt, 62.23.St, 81.07.Wx, 83.10.-y, 83.60.-a, 83.80.Fg

## Характерные особенности механического поведения наноразмерных порошков

Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, А. Л. Максименко\*, М. Б. Штерн\*

*Институт электрофизики УрО РАН,  
ул. Амундсена, 106,  
620016 Екатеринбург, Россия*

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

Развивается дискретная трёхмерная модель оксидных наноразмерных порошков. Методом гранулярной динамики моделируются процессы одноосного, двухстороннего (радиального), всестороннего (изостатического) прессований, а также уплотнение с одновременным выполнением сдвиговых деформаций и сдвиговые деформации без уплотнения. Взаимодействие частиц включает упругие силы отталкивания, тангенциальные силы «трения», дисперсионные притяжения, а также возможность образования/разрушения прочных связей химической природы. В пространстве инвариантов тензора напряжений построена поверхность нагружения нанопорошка. Анализируется выполнимость ассоциированного закона течения.

Розвинуто дискретну тривимірну модель оксидних нанорозмірних порошків. Методом гранулярної динаміки модельовано процеси одновісного, двобічного (радіального), всебічного (ізостатичного) пресувань, а також ущільнення з одночасним виконанням зсувних деформацій і зсувні деформації без ущільнення. Взаємодія частинок включає пружні сили відштовхування, тангенційні сили «тертя», дисперсійні притягання, а також можливість виникнення/руйнування міцних зв'язків хімічної природи. У просторі інваріантів тензора напруг побудовано поверхню навантаження нанопорошку. Проаналізовано здійсненність асоційованого закону пластичності.

Discrete three-dimensional model of oxide nanosize powders is developed. The different processes are simulated by the granular-dynamics method. The processes of the uniaxial and biaxial (radial) pressing, the omniradial (isostatic) compression, the compaction combined with shear deformations as well as the shear deformation without compaction are simulated. The interac-

tion of particles involves the elastic repulsion forces, the tangential forces of ‘friction’, the dispersion attraction forces as well as the possibility of formation/destruction of strong chemical bonds. The loading surface of a nanopowder is constructed within the space of the stress-tensor invariants. The associated flow rule is analysed.

**Ключевые слова:** нанопорошок, гранулярная динамика, поверхность нагружения, ассоциированный закон течения.

*(Получено 19 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из обязательных этапов получения наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии является компактирование нанопорошков [1]. Механические свойства порошковых тел при этом описывают в рамках феноменологии сплошных сред. В частности, достаточно удобным и мощным инструментом теоретического анализа зарекомендовала себя теория пластично упрочняющегося пористого тела [1–3]. Данная теория имеет строгое обоснование применительно к процессам спекания или горячего прессования порошков и экспериментально подтверждается для процессов холодного компактирования порошков с частицами микронного или большего размеров [1, 4]. В случае наноразмерных порошков, особенно оксидных нанопорошков, частицам которых не свойственно пластичное деформирование [5], применимость данной теории — весьма дискуссионная. Во-первых, такие понятия как предел текучести материала и упрочнение приобретают в нанопорошках достаточно условный характер. Во-вторых, за рамками феноменологической теории оказываются специфические особенности механического поведения нанопорошков, такие, например, как размерный эффект в процессах их компактирования. Из экспериментальных исследований известно, что порошки нанометрового диапазона уплотняются хуже порошков с более крупными частицами [5, 6]. Низкую прессуемость нанопорошков связывают с относительно высокой силой адгезионного сцепления их отдельных гранул, что приводит к образованию прочных агрегатов [7]. Последние исследования [7–10] показывают, что наиболее существенным фактором, отвечающим за существование размерного эффекта, являются Ван-дер-Ваальсовы силы дисперсионного притяжения.

В данной работе представлены результаты моделирования процессов компактирования порошкового материала методом дискретных элементов [7–11], который называют также методом гранулярной динамики. Высокая степень сферичности и недеформируемость отдельных частиц исследуемых нами оксидных нанопо-

рошков делают метод гранулярной динамики особенно привлекательным и многообещающим инструментом их теоретического анализа. Недеформируемость частиц с размерами 10–100 нм обусловлена их бездефектностью: дислокации из них выталкиваются высокими напряжениями «изображений» [12]. Такие частицы деформируются упруго, восстанавливая свою форму после снятия нагрузки. Данная работа является продолжением исследований [8, 9], посвящённых 2D-моделированию. Но здесь, в отличие от [8, 9], численные эксперименты поставлены в 3D-геометрии [10]: частицы сферической формы, одинакового диаметра, обладают как поступательными, так и вращательными степенями свободы. Взаимодействие частиц, помимо широко известных законов контактного взаимодействия, включает дисперсионные силы притяжения и возможность образования/разрушения прочных межчастичных связей. Последние образуются вследствие сильного прижатия частиц друг к другу, что инициируется либо действием высоких дисперсионных взаимодействий, либо процессом компактирования [10].

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЁТОВ

Модельная ячейка имеет форму прямоугольной призмы с размерами  $x_{\text{cell}}$ ,  $y_{\text{cell}}$  и  $z_{\text{cell}}$ . Для генерации начальных засыпок используется алгоритм, описанный в [10], который позволяет создавать изотропные и однородные структуры в виде связанного 3D-периодического кластера, состоящего из цепочек толщиной в две частицы. Количество частиц  $N_p = 8000$ , начальная плотность —  $\rho_0 = 0,24$ . Под плотностью  $\rho$  подразумевается относительный объём твёрдой фазы, т.е.  $\rho = (\pi/6)N_p d^3 / V_{\text{cell}}$ , где  $d$  — диаметр частиц,  $V_{\text{cell}}$  — объём модельной ячейки. На боковых сторонах ячейки используются периодические граничные условия. Деформирование системы осуществляется одновременным изменением выбранных размеров модельной ячейки и пропорциональным перемасштабированием соответствующих координат всех частиц. После каждого акта деформирования определяется новое равновесное положение частиц. Данная процедура соответствует воздействию на порошок в квазистатических условиях.

Усреднённый по модельной ячейке тензор напряжений  $\sigma_{ij}$  рассчитывался по известному выражению:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{k < l} f_i^{(kl)} r_j^{(kl)}, \quad (1)$$

где суммирование выполняется по всем парам взаимодействующих частиц  $k$  и  $l$ ;  $\mathbf{f}^{(kl)}$  — полная сила, воздействующая на частицу  $k$  со стороны частицы  $l$ ;  $\mathbf{r}^{(kl)}$  — вектор, соединяющий центры рассматриваемых частиц. Силовые характеристики межчастичных взаимо-

действий описываются соотношениями [10]:

$$f_a(r) = \frac{\pi^2}{3} \frac{(nd_0^3)^2 \varepsilon d^6}{(r + \alpha d_0)^3 [(r + \alpha d_0)^2 - d^2]^2}, \quad r = |\mathbf{r}|; \quad (2)$$

$$\frac{f_e(r)}{Ed^2} = \frac{(h/d)^{3/2}}{3(1-\nu^2)} - \frac{\pi}{4} \frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left[ \frac{h}{d} + \ln \left( 1 - \frac{h}{d} \right) \right], \quad h = d - r; \quad (3)$$

$$f_t(\delta) = \min \left\{ \frac{4Ea\delta}{(2-\nu)(1+\nu)}; \mu f_e; \pi a^2 \sigma_b \right\}, \quad a = \frac{1}{2} \sqrt{hd}; \quad (4)$$

$$M_p(\theta_p) = \min \left\{ \frac{8Ea^3}{3(1+\nu)} \theta_p; \mu M(a); \frac{\pi}{2} a^3 \sigma_b \right\}, \quad M(a) = -2\pi \int_0^a \sigma_n(r) r^2 dr; \quad (5)$$

$$M_r(\theta_r) = \min \left\{ \frac{4}{3} \frac{Ea^3}{1-\nu^2} \theta_r; \frac{1}{3} a f_e \right\}. \quad (6)$$

Здесь модифицированная формула Гамакера (2) определяет силу дисперсионных притяжений  $f_a$ ; модифицированный закон Герца (3) — силу  $f_e$  упругого отталкивания частиц; линейризованный закон Катанео–Миндлина (4) — тангенциальное взаимодействие прижатых частиц (силы «трения»); линейризованный закон Егера (5) (или закон Рейснера–Сагоси) — момент  $M_p$  поверхностных сил, возникающий при взаимном вращении прижатых частиц вокруг контактной оси на угол  $\theta_p$ ; закон Лурье (6) — момент  $M_r$  поверхностных сил, возникающий при изгибе контактной оси на угол  $\theta_r$  (только при наличии прочной связи между частицами). В представленных соотношениях  $\varepsilon$  и  $d_0$  — энергетический и размерный параметры межмолекулярных сил;  $\alpha$  — коэффициент, определяющий минимальный зазор между соприкасающимися частицами ( $r = d$ ), и устанавливающий, таким образом, максимальную силу адгезионного сцепления ( $f_{a,\max} = f_a(d)$ );  $E$  и  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона частиц соответственно;  $\delta$  — тангенциальное смещение контактной площадки;  $a$  — радиус контактной площадки;  $\mu$  — коэффициент трения;  $\sigma_b$  — критическое напряжение сдвига, которое характеризует сдвиговую прочность материала;  $\sigma_n$  — нормальные напряжения на контактной поверхности.

Появление/разрушение прочной связи между частицами описывается с помощью параметра  $\Delta r_{\text{ch}}$ , который характеризует необходимое прижатие частиц [10]. Принимается, что уменьшение расстояния  $r$  между центрами частиц до значения  $r_{\text{min}} < d - \Delta r_{\text{ch}}$  инициирует образование прочного сцепления. После образования прочной связи между частицами дальнейшее сжатие (при уменьшении  $r$ ) продолжает соответствовать упругому взаимодействию (3), а при

растяжении (увеличение  $r$ ) имеем линейную взаимосвязь силы  $f_e$  и расстояния  $r$  вплоть до значения  $r' = r_{\min} + \Delta r_{\text{ch}}$ . При  $r > r'$  вводится частичное разрушение контакта, которое описывается увеличением параметра  $r_{\min}$ , так чтобы разность  $r - r_{\min}$  оставалась равна своему максимальному значению  $\Delta r_{\text{ch}}$ . Полное разрушение контакта между частицами происходит при растяжении до значения  $r = d$ . С появлением прочного сцепления между частицами ограничения в соотношениях (4) и (5), связанные с коэффициентом трения  $\mu$ , снимаются.

В качестве материала частиц подразумевается оксид алюминия в  $\alpha$ -фазе, для которого принято [10]:  $E = 382$  ГПа,  $\nu = 0,25$ ,  $nd_0^3 = \sqrt{2}$ ,  $d_0 = 0,392$  нм;  $\varepsilon = 1224k_B$ ,  $\mu = 0,1$ ,  $\Delta r_{\text{ch}} = 0,008d$ ,  $\sigma_b = 0,018E$ . Как показано в [10], модель при этих параметрах удовлетворительно воспроизводит данные натуральных экспериментов [9] об одноосном компактировании нанопорошков оксида алюминия с характерными размерами частиц  $d$  от 10 до 40 нм. В настоящей работе исследуется уплотнение монодисперсной системы с размером частиц  $d = 10$  нм в различных условиях приложения внешних нагрузок.

Компьютерные эксперименты выполнены для следующих процессов.

**А.** Всестороннее (трёхосное) сжатие: на каждом шаге деформирования модельной ячейки все её размеры одновременно уменьшались на 0,1% от текущих значений. При этом тензоры скоростей деформаций  $e_{ij}$  и напряжений  $\sigma_{ij}$  являются шаровыми, т.е.  $e_{ij} = (e/3)\delta_{ij}$ ,  $\sigma_{ij} = \sigma_z\delta_{ij}$  ( $\delta_{ij}$  — символ Кронекера,  $e = \text{Sp}(e_{ij})$ ).

**В.** Двухосное сжатие по осям  $Oy$  и  $Oz$ . Тензоры скоростей деформаций  $e_{ij}$  и напряжений  $\sigma_{ij}$  характеризуются значениями:  $e_{xx} = 0$ ,  $e_{yy} = e_{zz} = e/2$ ;  $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ . Для интенсивности девиатора  $e_{ij}$  имеем  $\gamma = |e|\sqrt{1/6}$ , а для интенсивности девиатора тензора напряжений —  $\tau = |\sigma_{xx} - \sigma_{zz}|\sqrt{2/3}$ .

**С.** Одноосное сжатие вдоль оси  $Oz$ :  $e_{xx} = e_{yy} = 0$ ,  $e_{zz} = e$ ;  $\sigma_{zz} < 0$ ,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_t$ ;  $\gamma = |e|\sqrt{2/3}$ ,  $\tau = |\sigma_t - \sigma_{zz}|\sqrt{2/3}$ .

**Д.** Сжатие с одновременным приложением сдвиговой деформации: на каждом шаге деформирования производилось одновременное сжатие по направлению  $Oz$  (величина  $z_{\text{cell}}$  уменьшается на 0,1% от текущего значения) и растяжение по направлению  $Oy$  (величина  $y_{\text{cell}}$  увеличивается на 0,05% от текущего значения). Тензор скоростей деформаций характеризуется значениями:  $e_{xx} = 0$ ,  $e_{yy} = -e$ ,  $e_{zz} = 2e$ ;  $\gamma = |e|\sqrt{14/3}$ .

**Е.** Сдвиговое деформирование модельной ячейки при неизменном объёме. Здесь на каждом шаге деформирования одновременно

уменьшалась величина  $z_{\text{cell}}$  и увеличивалась величина  $y_{\text{cell}}$  (на 0,1% от текущих значений):  $e_{xx} = 0$ ,  $e_{yy} = -e_{zz}$ ;  $\gamma = |e_{zz}| \sqrt{2}$ .

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ «УПРУГО-ОБРАТИМОГО» ВКЛАДА

В расчётах со сжатием (процессы  $A-D$ ) уплотнение модельной ячейки выполнялось до заданного уровня  $p_{\text{max}}$  внешней нагрузки вдоль оси  $Oz$ . Затем осуществлялась разгрузка модельной ячейки, в ходе которой ячейка расширялась по всем направлениям со скоростями, пропорциональными соответствующим напряжениям:  $e_{ii} \propto \sigma_{ii}$ . Данная стадия (упругая разгрузка) характеризуется изменением плотности  $\Delta\rho_{\text{el}}$ . Конечно, сброс давления помимо чисто упругой разгрузки межчастичных контактов сопровождается также необратимыми процессами относительного перемещения частиц. Поэтому название этих стадий «упругими» достаточно условно и предполагает лишь то, что упругие процессы здесь преобладают. Расчёты по упругой разгрузке выполнены для значений  $p_{\text{max}} = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 1,5, 2, 3, 4$  и 5 ГПа. Взаимосвязь между приложенным внешним давлением  $p_{\text{out}} = -\sigma_{zz}$  и величиной  $\Delta\rho_{\text{el}}$  аппроксимирована выражениями:

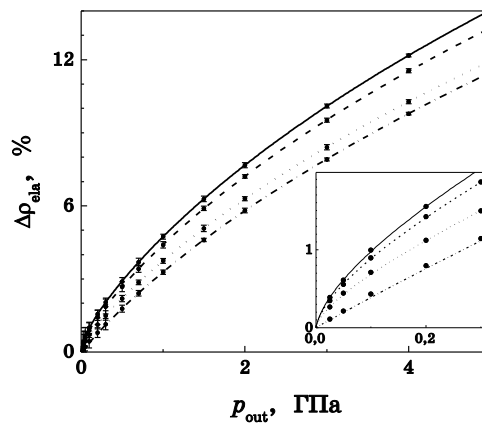
$$p_{\text{out}} = s_1 \Delta\rho_{\text{el}} + s_2 \Delta\rho_{\text{el}}^2 + s_3 \Delta\rho_{\text{el}}^3 + s_4 \Delta\rho_{\text{el}} (s_5 + \Delta\rho_{\text{el}})^{-2}. \quad (7)$$

Коэффициенты аппроксимаций для анализируемых нами условий представлены в табл. Предложенные аппроксимации описывают расчётные данные с погрешностью, не превышающей погрешность статистического усреднения (см. рис. 1; каждый из расчётов состоял из 10 независимых компьютерных экспериментов).

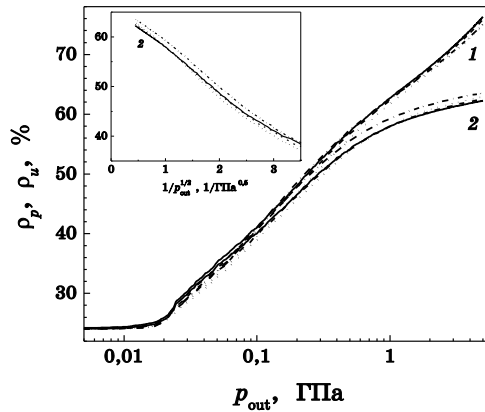
Полученные зависимости (7) позволяют выделить из общей деформации модельной ячейки упруго-обратимую часть ( $\Delta\rho_{\text{el}}$ ) и получить в чистом виде необратимую (пластическую) составляющую, которая характеризуется разгрузочной плотностью материала  $\rho_u$ . Зависимость разгрузочной плотности от внешнего давления для анализируемых условий прессования представлена на рис. 2. Там же для сравнения представлены исходные зависимости  $\rho_p(p_{\text{out}})$ , со-

**ТАБЛИЦА.** Коэффициенты аппроксимаций (7) для различных условий прессования (процессы  $A, B, C$  и  $D$ ).

Процесс	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$
$A$	17,7	118,7	89	-0,015	0,032
$B$	18,9	129,2	106	-0,010	0,025
$C$	21,9	168,5	0	-0,004	0,015
$D$	25,2	159,8	0	0	0



**Рис. 1.** Изменение плотности на стадии упругой разгрузки в зависимости от внешнего давления  $p_{out} = -\sigma_{zz}$ . Точки — результаты компьютерных экспериментов, линии — аппроксимации по уравнению (7) для процессов *A* (сплошные линии), *B* (штриховые), *C* (пунктирные) и *D* (штрихпунктирные). На вставке: область малых давлений в увеличенном масштабе.



**Рис. 2.** Зависимость плотности  $\rho_p$  (под давлением) /1/ и разгрузочной плотности  $\rho_u$  /2/ от внешнего давления для процессов *A–D* (обозначения линий те же, что и на рис. 1). На вставке: разгрузочная плотность в зависимости от величины  $p_{out}^{-1/2}$ .

державшие упругий вклад ( $\rho_p = \rho_u + \Delta\rho_{el}$ ). Интересно отметить, что все представленные зависимости достаточно близки друг к другу, максимальное различие по разгрузочной плотности не превышает 1–2%. В гипотетическом пределе неограниченно высоких давлений ( $p \rightarrow \infty$ ) разгрузочная плотность порошка составляет порядка 65% (см. вставку на рис. 2).

Среднее координационное число  $k$  моделируемой системы после

разгрузки от  $p_{\max} = 5$  ГПа, как показывают выполненные расчёты, для процессов  $A-D$  лежит в интервале 6,3–6,4. Таким образом, можно заключить, что после разгрузки от высоких значений внешнего давления ( $p_{\text{out}} > 5$  ГПа) исследуемая система по своим характеристикам близка к RCP (Random Close Packing) структурам, для которых  $\rho_{\text{RCP}} \cong 0,64$ ,  $k \cong 6$ .

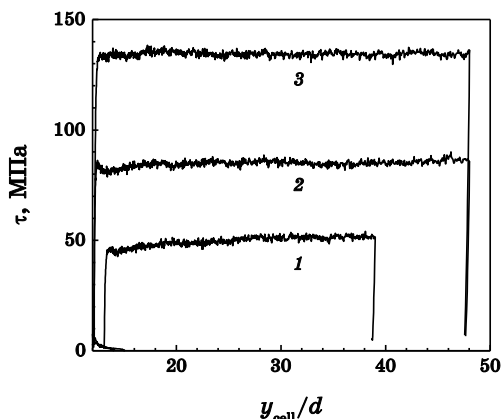
На кривых уплотнения  $\rho_u(p_{\text{out}})$  можно выделить три качественных стадии (I, II и III), известных по натурным [13] и компьютерным  $2D$  [14] экспериментам об уплотнении микронных порошков. На I-й стадии плотность слабо зависит от давления. Здесь внешней нагрузки недостаточно для преодоления первоначального сцепления частиц. На II-й стадии наблюдается интенсивное уплотнение по закону  $\Delta\rho \propto \ln(p_{\text{out}})$ . Здесь происходят основные процессы перегруппировки в расположении частиц. На III-й стадии разгрузочная плотность порошка выходит на некоторое максимальное значение  $\rho_{u,\max}$  (порядка 65%). Расчёты показывают (см. вставку на рис. 2), что здесь  $p_{\text{out}} \propto 1 / (\rho_{u,\max} - \rho_u)^2$ . Отметим, что при моделировании двухмерных структур соответствующий показатель степени равен единице [14, 15], что позволяет предположить в общем случае  $p_{\text{out}} \propto 1 / (\rho_{u,\max} - \rho_u)^{D-1}$ , где  $D$  — размерность пространства.

#### 4. СДВИГОВОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЁМЕ (ПРОЦЕСС $E$ )

При моделировании сдвиговых деформаций начальные размеры модельной ячейки устанавливались равными  $x_{\text{cell}} = y_{\text{cell}} = L_n$ ,  $z_{\text{cell}} = n_z L_n$  ( $n_z = 3, 4$  или  $5$ ;  $L_n > L_0$ ). Затем осуществлялось всестороннее однородное сжатие модельной ячейки до заданных размеров ( $L_n \rightarrow L_0$ ), что позволяло получить порошковую структуру с необходимой начальной плотностью  $\rho_0$ , и разгрузка напряжений (незначительное обратное расширение ячейки). После этого выполнялся процесс сдвиговой деформации: по оси  $Oz$  модельная ячейка сжималась, а по оси  $Oy$  растягивалась, так чтобы объём оставался неизменным. Этот процесс прекращался при достижении значения  $z_{\text{cell}} = L_0$ , после чего осуществлялась повторная разгрузка напряжений до нуля. Данные расчёты выполнены для 12 наборов параметров ( $n_z, L_0/d, N_p/1000$ ): 5, 12, 6 /1/; 4, 12, 5 /2/; 4, 12, 6 /3/; 4, 12, 7 /4/; 4, 12, 8 /5/; 4, 12, 9 /6/; 3, 13, 4.5 /7/; 3, 13, 5 /8/; 3, 13, 6 /9/; 3, 13, 7 /10/; 3, 13, 8 /11/; 3, 15, 8 /12/. Отметим, что в отличие от процессов с уплотнением модельной ячейки ( $A-D$ ), величины изменения плотности на стадиях разгрузки для процесса  $E$  были пренебрежимо малыми.

На рисунке 3 продемонстрирован характер изменения интенсив-





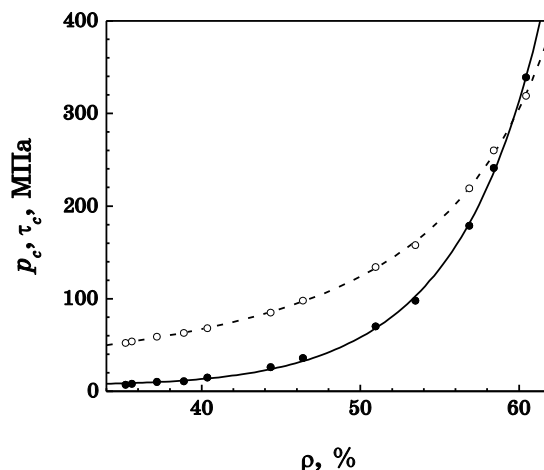
**Рис. 3.** Интенсивность девиатора напряжений в зависимости от ширины модельной ячейки в ходе сдвиговой деформации (процесс  $E$ ) для параметров  $(n_z, L_0/d, N_p/1000) = (3, 13, 4,5)$  — линия 1,  $(4, 12, 6)$  — линия 2 и  $(4, 12, 7)$  — линия 3.

ности девиатора напряжений  $\tau$  в зависимости от величины  $y_{\text{cell}}$ . Видно, что для набора параметров /7/ (линия 1) длительности моделируемого процесса, т.е. величины  $n_z$ , недостаточно для уверенного выхода на критическое (стационарное) состояние. Отметим, что данный набор соответствует начальной плотности  $\rho_0 = 35,2\%$ . Увеличение начальной плотности способствует более быстрому выходу на стационарное состояние. Так, для набора /4/ (линия 3)  $\rho_0 = 51,0\%$ , и состояние модельной ячейки практически сразу же выходит на постоянные значения. Для определения значений, характеризующих критическое состояние, зависимости от  $y_{\text{cell}}$  всех анализируемых параметров на интервале  $y_{\text{cell}} = (20d, z_n L_0)$  были аппроксимированы выражением  $f(y_{\text{cell}}) = f_c + f_1 y_{\text{cell}}^{-2} + f_2 y_{\text{cell}}^{-3}$ . Полученные таким образом критические значения гидростатического давления  $p_c$  и интенсивности девиатора напряжений  $\tau_c$  в зависимости от плотности порошкового тела представлены на рис. 4. Расчётные точки удовлетворительно аппроксимируются рядами:

$$p_c(\rho) = \rho \sum_{i=1}^3 p_i (\rho_{\text{lim}} - \rho)^{i/4}, \quad \tau_c(\rho) = \rho \sum_{i=1}^3 \tau_i (\rho_{\text{lim}} - \rho)^{i/4}, \quad (8)$$

с коэффициентами:  $\rho_{\text{lim}} = 0,74$ ;  $\tau_1 = 1,294$ ,  $\tau_2 = -2,053$ ,  $\tau_3 = 0,888$ ;  $p_1 = 3,328$ ,  $p_2 = -5,267$ ,  $p_3 = 2,096$ .

Рисунок 4 показывает, что исследуемые структуры (оксидные нанопорошки) обладают заметной положительной дилатансией. В условиях чисто сдвиговых напряжений они стремятся увеличить свой объём. В нашем случае это проявляется в положительных значениях гидростатического давления. С ростом плотности дилатан-



**Рис. 4.** Критические значения интенсивности девиатора напряжений  $\tau_c$  (тёмные точки, сплошная линия) и гидростатического давления  $p_c$  (светлые точки, штриховая линия), характеризующие процесс сдвиговой деформации ( $E$ ), в зависимости от плотности модельной системы. Точки — данные компьютерных экспериментов, линии — аппроксимации по уравнению (8).

сия усиливается. Так, если при  $\rho < 50\%$  давление  $p_c$  существенно ниже уровня касательных напряжений  $\tau_c$ , то при высоких плотностях ( $\rho > 60\%$ ) мы уже имеем  $p_c > \tau_c$ .

## 5. ПОВЕРХНОСТЬ НАГРУЖЕНИЯ

Ключевым параметром порошкового тела при описании его механических свойств в рамках континуального подхода является поверхность нагружения, которая определяет границу инициирования процессов пластично-необратимого деформирования. В отличие от сплошных тел поверхность нагружения порошка определяется не только интенсивностью девиатора напряжений ( $\tau$ ), но и значением первого инварианта тензора напряжений ( $p$ ). А её положение на плоскости  $p$ – $\tau$  зависит от текущей плотности (или пористости  $\theta$ ), переходя в пределе  $\theta \rightarrow 0$  в условие текучести сплошного материала. В частности, для пористых тел теоретически обоснованной является поверхность нагружения эллиптического типа [1–4]:

$$\frac{p^2}{\Psi(\theta)} + \frac{\tau^2}{\varphi(\theta)} = (1 - \theta)\tau_0^2(\Gamma_0), \quad (9)$$

где  $\tau_0$  — предел текучести твёрдой фазы;  $\Gamma_0$  — эффективная деформация формоизменения в ней:

$$\Gamma_0 = \int \gamma_0 dt, \quad \gamma_0^2(1 - \theta) = \Psi(\theta)e^2 + \phi(\theta)\gamma^2, \quad (10)$$

$e$  и  $\gamma$  — шпур и интенсивность девиатора макроскопического тензора скоростей деформаций, соответственно, а функции пористости  $\Psi$  и  $\phi$  устанавливаются в рамках гидродинамической аналогии теории упругости [16]. Закон упрочнения  $\tau_0(\Gamma_0)$  должен устанавливаться эмпирически, например, по экспериментальным кривым одноосного сжатия. Характер деформирования при достижении напряжениями поверхности (9) определяется в соответствии с ассоциированным законом, который требует ортогональности вектора скоростей деформаций в пространстве напряжений к поверхности нагружения [1]. Это приводит к требованию соосности девиаторов тензоров  $e_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$ , а также, применительно к поверхности вида (9), к скалярному соотношению:

$$\Psi e \tau = -\phi \gamma p. \quad (11)$$

Соотношения (9) и (11) позволяют для заданных условий деформирования выразить любой из компонентов тензора напряжений как функцию плотности (пористости). Так, в случае анализируемых нами процессов для осевого давления  $p_{\text{out}} = -\sigma_{zz}$  имеем:

$$A: p_{\text{out}} = \sqrt{\Psi} \sqrt{1 - \theta} \tau_0(\Gamma_0), \quad \Gamma_0 = \int_{\theta}^{\theta_0} \sqrt{\Psi} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^{3/2}}, \quad (12)$$

$$B: p_{\text{out}} = \sqrt{\Psi + \frac{1}{6} \phi} \sqrt{1 - \theta} \tau_0(\Gamma_0), \quad \Gamma_0 = \int_{\theta}^{\theta_0} \sqrt{\Psi + \frac{1}{6} \phi} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^{3/2}}, \quad (13)$$

$$C: p_{\text{out}} = \sqrt{\Psi + \frac{2}{3} \phi} \sqrt{1 - \theta} \tau_0(\Gamma_0), \quad \Gamma_0 = \int_{\theta}^{\theta_0} \sqrt{\Psi + \frac{2}{3} \phi} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^{3/2}}, \quad (14)$$

$$D: p_{\text{out}} = \frac{\Psi + 5\phi/3}{\sqrt{\Psi + 14\phi/3}} \sqrt{1 - \theta} \tau_0(\Gamma_0), \quad \Gamma_0 = \int_{\theta}^{\theta_0} \sqrt{\Psi + \frac{14}{3} \phi} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^{3/2}}. \quad (15)$$

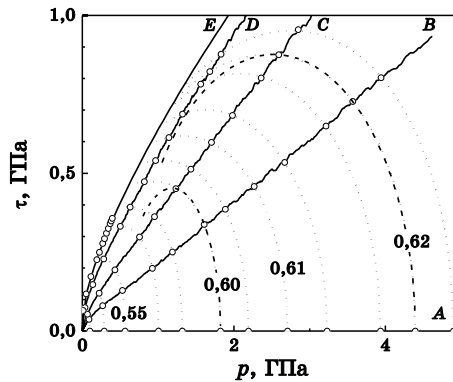
Записанные выражения показывают, что зависимость  $p_{\text{out}}(\theta)$  должна существенно зависеть от условий прессования. Определение закона упрочнения  $\tau_0(\Gamma_0)$  по кривой одноосного прессования (процесс  $C$ ) даёт в соответствии с уравнениями (12) и (14) различия по плотности порядка 10% при давлении  $p_{\text{out}} = 100$  МПа [14]. Расчётные же кривые на рис. 2 демонстрируют при этом давлении на порядок меньшее различие по плотности — порядка 1%. Неприменимость поверхности нагружения (9) к моделируемой нами системе также подтверждается выявленным в предыдущем разделе эффектом дилатансии. Симметричность поверхности (9) относительно девиаторной оси предполагает отсутствие дилатансии. В частности,

уравнение (11) показывает, что при условии  $e = 0$  (сдвиговые деформации без уплотнения) величина  $p$  также должна обращаться в ноль. Таким образом, выявленная несовместимость механических свойств моделируемой системы, представленных на рис. 2 и 4, с поверхностью нагружения (9) обуславливает необходимость поиска поверхности нагружения более сложной формы.

Рисунок 5 демонстрирует кривые монотонного нагружения исследованных процессов ( $A-D$ ) в пространстве инвариантов тензора напряжений, а также зависимость  $\tau_c(p_c)$  процесса  $E$ . Точками на этих кривых отмечены состояния, соответствующие фиксированным значениям разгрузочной плотности  $\rho_u$ . Видим, что расположение этих точек требует, по крайней мере, сдвига эллипса нагружения в область положительных значений  $p$ . В связи с этим, представим уравнение поверхности нагружения в виде:

$$(p - p_0)^2 + \tau^2 q_1(\theta) = q_2(\theta, \Gamma_0). \quad (16)$$

В первом приближении можно предположить, что все три неизвестные параметры ( $p_0$ ,  $q_1$  и  $q_2$ ) зависят только от пористости. Тогда не составляет труда определить их по любым трём точкам, соответствующим фиксированному значению пористости. На рисунке 5 показаны построенные таким образом поверхности нагружения для значений плотности  $\rho_u = 0,60$  и  $0,62$  (штриховые линии). При их построении использованы точки для процессов  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Видим, что продолжения построенных эллипсов не достигают соответствующей



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности девиатора напряжений от гидростатического давления. Сплошные линии: кривые монотонного нагружения для процессов  $A-D$  (линия  $A$  совпадает с осью абсцисс) и линия  $\tau_c(p_c)$  процесса  $E$ . Пунктирные линии: поверхность нагружения (17) при фиксированных значениях плотности  $\rho_u = 40, 50, 55, 58, 59, 60, 60,5, 61, 61,4, 61,8, 62$  и  $62,2\%$ . Штриховые линии: поверхность нагружения (16) при значениях  $\rho_u = 60$  и  $62\%$ .

щих точек  $D$  и  $E$ . Последнее можно связать с пренебрежением зависимостью параметра  $q_2$  от меры накопленных деформаций. Переход от процесса  $A$  (всестороннее уплотнение) к кривым  $\tau(p)$  процессов  $B$ , ...,  $E$  вдоль линий постоянной плотности сопровождается ростом значений  $\Gamma_0$ , что должно увеличивать «размер» эллипса. Это говорит о принципиальной возможности описания всех представленных процессов поверхностью типа «сдвинутый эллипс» (16).

С целью опосредованного учёта зависимости параметра  $q_2$  от условий компактирования была использована следующая аппроксимация поверхности нагружения:

$$(p - p_0)^2 + \tau^2 q_1(\theta) = (p_A - p_0)^2 [1 + \alpha(p_A - p)^m]. \quad (17)$$

Здесь  $p_A$  — значение  $p$  на  $A$ -линии, т.е. максимальное значение  $p$  для заданной плотности;  $p_0$ ,  $q_1$ ,  $\alpha$  и  $m$  — параметры, зависящие от плотности (пористости). Данная аппроксимация за счёт второго слагаемого в квадратных скобках учитывает увеличение «размеров» эллипса при переходе от  $A$ -процесса к  $B$ ,  $C$  и т.д. Результат применения формулы (16) представлен на рис. 5 (сплошные линии). При этом для всех значений плотности принято  $p_0 = 0,7p_A$ , а оставшиеся параметры определялись из условия наилучшего описания точек  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$ . Рисунок 5 показывает, что аппроксимация (17) позволяет достаточно точно воспроизвести все расчётные точки, кроме линии  $E$  (чистый сдвиг). До попадания в соответствующую точку на кривой  $E$ -процесса линия постоянной плотности пересекает кривую  $E$  в области более высоких значений плотности. Последнее, по-видимому, свидетельствует об окончании поверхности нагружения в окрестности  $E$ -линии. В частности, можно отождествить  $E$ -линию с границей разрушения моделируемой системы, что качественно согласуется с данными [11] о расположении этой границы.

## 6. АССОЦИИРОВАННЫЙ ЗАКОН

Построенная в предыдущем разделе поверхность нагружения позволяет выполнить детальную проверку применимости ассоциированного закона к описанию поведения наноразмерных порошков. Одним из следствий ассоциированного закона является соосность девиаторов тензоров напряжений и скоростей деформаций, т.е.  $\tau_{ij} \propto \gamma_{ij}$ . Нетрудно убедиться, что в случаях  $A$ ,  $B$  и  $C$  выполнимость соосности гарантирована условиями симметрии: равенство напряжений по направлениям с одинаковой скоростью деформации. Последнее нетрудно обосновать в общем случае. Пусть главные оси двух тензоров совпадают (т.е., применительно к нашему случаю, материал изотропен), и произвольные два главных компонента равны. Возьмём для определённости  $\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3$  и  $e_1 = e_2 \neq e_3$ . Тогда

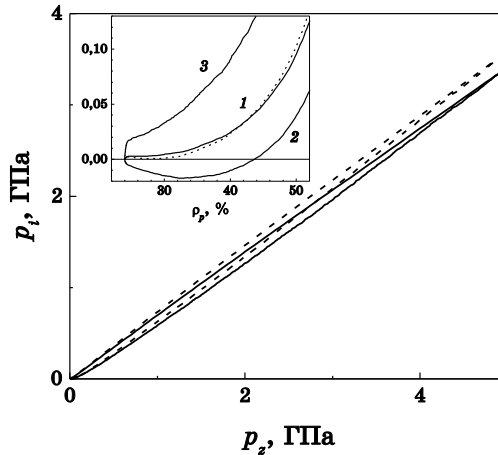
компоненты девиаторов данных тензоров таковы, что  $\tau_1 = \tau_2 = -\tau_3/2$  и  $\gamma_1 = \gamma_2 = -\gamma_3/2$ , т.е. они соосны.

В случаях  $D$  (сжатие со сдвигом) и  $E$  (чистый сдвиг) соосность девиатора напряжений девиатору скоростей деформаций приводит к необходимости определённых соотношений между компонентами тензора напряжений:

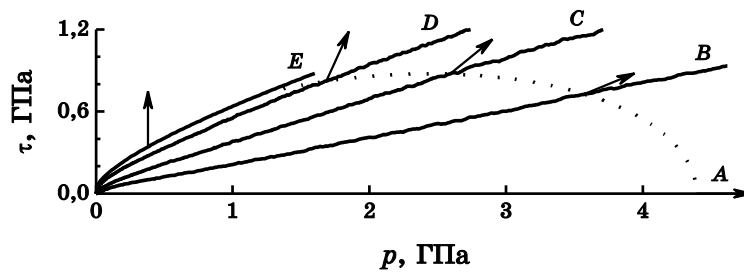
$$D: p_x^{(ass)} = (2p_y + p_z) / 3; E: p_x^{(ass)} = (p_y + p_z) / 2. \quad (18)$$

Рисунок 6 демонстрирует достаточно хорошее совпадение расчётных значений  $p_x$  с величиной  $p_x^{(ass)}$  в случае  $D$ -процесса, что можно расценивать как подтверждение ассоциированного закона. Так, при  $p_z = 5$  ГПа различие величин  $p_x$  и  $p_x^{(ass)}$  составляет порядка 4%. Данное различие во всем интервале давлений существенно ниже разностей между отдельными компонентами тензора напряжений (см. вставку на рис. 6). В случае процесса  $E$  различие между  $p_x$  и  $p_x^{(ass)}$  несколько выше. Оно достигает 13% от разницы  $p_z - p_y$ . Последнее может быть связано с особым статусом процесса  $E$ , что обсуждалось в предыдущем разделе: близость, или даже отождествление, процесса  $E$  с границей разрушения порошкового тела.

Другим следствием ассоциированного закона, наряду с соосностью тензоров  $\tau_{ij}$  и  $\gamma_{ij}$ , является ортогональность вектора  $(e, \gamma)$ , который задаёт «направление» процесса деформирования, к поверхности нагружения на  $p$ - $\tau$ -плоскости. В частности, для поверхности



**Рис. 6.** Расчётные значения напряжений по оси  $Ox$  ( $p_x = -\sigma_{xx}$ , сплошные линии) и значения, соответствующие ассоциированному закону ( $p_x^{(ass)}$  по уравнению (18), штриховые линии). Показаны линии монотонного нагружения до  $p_z = 5$  ГПа и упругой разгрузки. На вставке: расчётные значения  $p_x/1$ ,  $p_y/2$  и  $p_z/3$  в области малых давлений.



**Рис. 7.** Зависимость интенсивности девиатора напряжений от гидростатического давления. Сплошные линии соответствуют процессам  $A-E$ , пунктирная линия — поверхность нагружения (17) при значении  $\rho_u = 62\%$ . Стрелки изображают вектора  $(e, \gamma)$ , определяющие «направление» деформаций в процессах  $A-E$  (здесь положительное значение  $e$  соответствует уплотнению).

эллиптического типа (9) это приводит к скалярному соотношению (11).

Поверхность нагружения, соответствующая плотности  $\rho = 62\%$ , и векторы  $(e, \gamma)$ , характеризующие исследованные процессы  $A-E$ , представлены на рис. 7 (здесь положительные значения  $e$  соответствуют уплотнению). Видим, что ортогональность к поверхности нагружения наблюдается только в тривиальном случае всестороннего сжатия (совпадающая с осью абсцисс линия  $A$ ). Все остальные векторы заметно отклоняются от нормали в сторону больших значений  $e$ , т.е. при реализуемых напряжениях материал в сравнении с ассоциированным законом демонстрирует слишком сильное уплотнение. Так, положение точек  $D$  на поверхности нагружения, в частности, меньшие значения  $\tau$  в этом  $D$ -процессе по сравнению с одноосным сжатием ( $C$ ), свидетельствует о необходимости разуплотнения. Это принципиально противоречит выполненным численным экспериментам, в которых процесс  $D$  соответствует повышению плотности.

Таким образом, в силу нарушения одного из следствий ассоциированного закона (ортогональность вектора  $(e, \gamma)$  к поверхности нагружения) можно констатировать его неприменимость к описанию механических свойств оксидных нанопорошков.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты выполненного исследования.

1. Построена дискретная модель порошкового тела, которая надёжно воспроизводит экспериментальные данные о механическом поведении оксидных наноразмерных порошков. В частности, теоретическая модель удовлетворительно описывает такие нюансы

поведения исследуемых объектов, как размерные эффекты в процессах компактирования, и слабую чувствительность кривых уплотнения к условиям организации процесса (одноосное прессование, всестороннее и т.д.).

2. Методом гранулярной динамики промоделированы квазистатические процессы одноосного сжатия, двухстороннего, всестороннего, и сжатия с одновременным сдвиговым деформированием модельной ячейки. В общей деформации модельной системы выделены упруго-обратимый вклад, связанный преимущественно с упругой деформацией отдельных частиц, и пластично-необратимый вклад, связанный с взаимными перемещениями частиц. Пластичная часть деформации характеризуется разгрузочной плотностью  $\rho_u$ . Обнаружено, что при уплотнении от одинакового значения плотности ( $\rho_0 = 24\%$ ) в координатах  $[\ln(p_{out}) - \rho_u]$ , где  $p_{out}$  — внешнее давление со стороны основного нагружения, кривые всех исследованных процессов близки друг к другу. Различия по плотности не превышают 2%. Конечное состояние порошка в области высоких давлений близко к характеристикам РСР-структур (плотность  $\rho_{РСР} = 64\%$ , координационное число  $k_{РСР} = 6$ ). На кривых уплотнения  $p_{out}(\rho_u)$  можно выделить три режима: 1) стадия незначительного изменения плотности с ростом давления, когда внешнего воздействия недостаточно для преодоления начального сцепления частиц; 2) стадия «логарифмического» уплотнения ( $\Delta\rho \propto \ln(p_{out})$ ), когда происходит интенсивная переупаковка частиц; 3) стадия выхода плотности на некоторое максимальное значение  $\rho_{max}$ . Для режима 3 установлена зависимость  $p \propto 1 / (\rho_{max} - \rho)^2$ .

3. Промоделировано поведение оксидных нанопорошков при сдвиговой деформации модельной ячейки. Здесь обнаружен эффект положительной дилатансии: в условиях чисто сдвиговых напряжений модельная система стремится увеличить свой объем. В выполненных компьютерных экспериментах (при постоянном объеме) это проявляется в положительных значениях гидростатического давления  $p_c$ . С ростом плотности дилатансия усиливается. Так, если при  $\rho < 50\%$  давление  $p_c$  существенно ниже уровня касательных напряжений  $\tau_c$ , то при высоких плотностях ( $\rho > 60\%$ ) обнаружено  $p_c > \tau_c$ .

4. Предложена аппроксимационная формула для поверхности нагружения моделируемой системы. Установлено, что данная поверхность близка к эллиптическому типу. Однако, эллипс нагружения на плоскости  $p$ – $\tau$  смещён в область положительных значений  $p$ , а его форма определяется не только пористостью порошка, но и характером выполняемых процессов. Предложенная аппроксимация поверхности нагружения позволяет удовлетворительно воспроизвести все исследованные процессы, за исключением сдвиговых деформаций модельной ячейки (процесс  $E$ ). Обнаружено, что



до попадания в соответствующую точку на кривой данного процесса (в пространстве  $p$ - $\tau$ ) линия постоянной плотности пересекает кривую  $E$  в области более высоких значений плотности. Последнее может свидетельствовать об окончании поверхности нагружения в окрестности  $E$ -линии. На основании этого сделан вывод, что кривую  $E$ -процесса можно отождествить с границей разрушения моделируемой системы.

5. Обнаружена неприменимость ассоциированного закона к описанию механических свойств оксидных нанопорошков. При этом одно из следствий ассоциированного закона — соосность девиаторов тензоров напряжений и скоростей деформаций — остаётся в силе. А второе следствие — ортогональность векторов  $(e, \gamma)$  к поверхности нагружения на плоскости  $p$ - $\tau$  — нарушается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00298).

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Штерн, Г. Г. Сердюк, Л. А. Максименко, Ю. В. Трухан, Ю. М. Шуляков, *Феноменологические теории прессования порошков* (Киев: Наукова думка: 1982).
2. E. A. Olevsky, G. Timmermans, M. B. Shtern, L. Froyen, and L. Delaey, *Powder Technology*, **93**: 127 (1997).
3. A. L. Maximenko, E. A. Olevsky, and M. B. Shtern, *Comput. Mat. Science*, **43**: 704 (2008).
4. Е. А. Олевский, М. Б. Штерн, *Порошковая металлургия*, **7–8**: 35 (2004).
5. В. П. Филоненко, Л. Г. Хвостанцев, Р. Х. Баграмов, Л. И. Трусов, В. И. Новиков, *Порошковая металлургия*, **4**: 16 (1992).
6. М. И. Алымов, *Порошковая металлургия нанокристаллических материалов* (Москва: Наука: 2007).
7. A. Balakrishnan, P. Pizette, C. L. Martin, S. V. Joshi, and B. P. Saha, *Acta Materialia*, **58**: 802 (2010).
8. Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, *ЖТФ*, **81**, вып. 7: 18 (2011).
9. Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, А. С. Кайгородов, В. П. Лознухо, *Российские нанотехнологии*, **6**, № 9–10: 125 (2011).
10. G. Sh. Boltachev, K. E. Lukyashin, V. A. Shitov, and N. B. Volkov, *Phys. Rev. E*, **88**: 012209 (2013).
11. P. Pizette, C. L. Martin, G. Delette, P. Sornay, and F. Sans, *Powder Technology*, **198**: 240 (2010).
12. В. Г. Грязнов, А. М. Капрелов, А. Е. Романов, *Письма в ЖТФ*, **15**, вып. 2: 39 (1989).
13. A. Castellanos, *Advances in Physics*, **54**, No. 4: 263 (2005).
14. F. A. Gilabert, J.-N. Roux, and A. Castellanos, *Phys. Rev. E*, **78**: 031305 (2008).
15. Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, *Порошковая металлургия*, **51**, Nos. 5–6: 12 (2012).
16. В. В. Скороход, *Реологические основы теории спекания* (Киев: Наукова думка: 1972).

## REFERENCES

1. M. B. Shtern, G. G. Serdyuk, L. A. Maksimenko, Yu. V. Trukhan, Yu. M. Shulyakov, *Phenomenological Theories of Pressing of Powders* (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
2. E. A. Olevsky, G. Timmermans, M. B. Shtern, L. Froyen, and L. Delaey, *Powder Technology*, **93**: 127 (1997).
3. A. L. Maksimenko, E. A. Olevsky, and M. B. Shtern, *Comput. Mat. Science*, **43**: 704 (2008).
4. E. A. Olevskij and M. B. Shtern, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **7–8**: 35 (2004) (in Russian).
5. V. P. Filonenko, L. G. Khvostantsev, R. Kh. Bagramov, L. I. Trusov, and V. I. Novikov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **4**: 16 (1992) (in Russian).
6. M. I. Alymov, *Powder Metallurgy of Nanocrystalline Materials* (Moscow: Nauka: 2007) (in Russian).
7. A. Balakrishnan, P. Pizette, C. L. Martin, S. V. Joshi, and B. P. Saha, *Acta Materialia*, **58**: 802 (2010).
8. G. Sh. Boltachev, N. B. Volkov, *Zhurn. Tekh. Fiz.*, **81**, Iss. 7: 18 (2011) (in Russian).
9. G. Sh. Boltachev, N. B. Volkov, A. S. Kaygorodov, and V. P. Loznukho, *Rossiyskie Nanotekhnologii*, **6**, Nos. 9–10: 125 (2011) (in Russian).
10. G. Sh. Boltachev, K. E. Lukyashin, V. A. Shitov, and N. B. Volkov, *Phys. Rev. E*, **88**: 012209 (2013).
11. P. Pizette, C. L. Martin, G. Delette, P. Sornay, and F. Sans, *Powder Technology*, **198**: 240 (2010).
12. V. G. Gryaznov, A. M. Kaprelov, and A. E. Romanov, *Pis'ma v ZhTF*, **15**, Iss. 2: 39 (1989) (in Russian).
13. A. Castellanos, *Advances in Physics*, **54**, No. 4: 263 (2005).
14. F. A. Gilabert, J.-N. Roux, and A. Castellanos, *Phys. Rev. E*, **78**: 031305 (2008).
15. G. Sh. Boltachev and N. B. Volkov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **51**, Nos. 5–6: 12 (2012) (in Russian).
16. V. V. Skorokhod, *Rheological Fundamentals of the Theory of Sintering* (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).