

**ALTERNATÍVNA METÓDA PREDPRÍPAVY
TECHNOLOGICKÝCH PRÁŠKOV VEDÚCA K MOŽNOSTI
ZORIENTOVARIA ŠTRUKTÚRY OBJEMOVÝCH VZORIEK
SPEKANÝCH MATERIÁLOV**

**ALTERNATIVE METHOD FOR THE TECHNOLOGICAL
POWDERS PRE-PREPARATION
RESULTING TO THE POSSIBILITY OF THE STRUCTURE
ORIENTATION EFFECT IN THE
BULK SINTERED MATERIAL SAMPLES**

Stanislav MINÁRIK - Vladimír LABAŠ- Marian KUBLIHA -
- Roman ČIČKA - Ondrej BOŠÁK

Autori: Ing. Stanislav Minárik, PhD., Doc. RNDr. Vladimír Labaš, PhD., Ing. Marian Kubliha, PhD., Ing. Roman Čička, Mgr. Ondrej Bošák

Pracovisko: Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: Paulínska 16, 917 24 Trnava

*Tel.: 00421 33 5516983, E-mail: minarik@mtf.stuba.sk, labas@mtf.stuba.sk,
kubliha@mtf.stuba.sk, cicka@mtf.stuba.sk, bosak@mtf.stuba.sk*

Abstract

We have solved the problem of possible two dimensional material anisotropy formation inside the powders conditioned by quasi-uniform powder particles orientation. Typical correlation of the material crystallographic structure orientation inside the particle unit with the single particle geometrical shape must be defined for the reason of the mentioned two dimensionality achievement. Our results confirmed the assumption, that the „selforientation“ effect of the particles in the powder can be expected during the sound waves propagation inside the powder. We outline the simple model for the theoretical description of „selforientation“ effect. Here we check that experimental investigations are consistent with theoretical results.

Riešili sme problém možného vytvárania dvojrozmernej anizotropie materiálu v práškoch podmieneného jednotnou orientáciou častíc. Za účelom dosiahnutia uvedenej dvojrozmernej anizotropie musí byť definovaný jednoznačný vzťah medzi orientáciou kryštalografickej štruktúry v objeme každej častice a jej geometrickým tvarom. Naše výsledky potvrdili predpoklad, že počas šírenia zvukových vln cez prášok možno očakávať „samoorientačný“ efekt častíc v prášku. Zistili sme, že výsledky experimentálnych meraní sú v súlade s teoretickými závermi.

Key words

technological powders, sintering materials, anisotropy, crystallographic structure, acoustic wave, particles distribution, distribution function, gravitational field, gravitation

prášky technologické, materiály spekané, anizotropia, štruktúra kryštalografická, vlny zvukové, častice – distribúcia, distribúcia funkčná, pole gravitačné, gravitácia

[IPF1]Úvod

Príspevok sa zaoberá návrhom alternatívnej metódy pre vytvorenie smeru prednostnej orientácie kryštalografickej štruktúry materiálov pripravených tepelným spracovaním zlisovaných práškov. Význam práce spočíva v perspektíve prípravy orientovaného spekaného materiálu vysokej kvality vyznačujúceho sa určitým stupňom anizotropie fyzikálnych vlastností.

Hlavná myšlienka navrhutej metódy je založená na predpoklade, že počas šírenia akustického signálu práškom umiestneným v gravitačnom poli možno za určitých podmienok očakávať postuné zorientovanie jeho častíc približne do rovnakého smeru. Je potrebné zdôrazniť, že uvedená špecifická metóda predprípravy technologického prášku, vedúca ku vzniku smeru prednostnej orientácie niektorej z kryštalografických osí materiálu ešte pred jeho tepelným spracovaním, je podmienená vhodnou koreláciou medzi tvarom častíc a anizotropiou fyzikálnych vlastností materiálu v rámci každej častice. Uvedená podmienka vyjadruje nevyhnutnosť vhodnej orientácie kryštalografických osí materiálu v objeme každej častice jednoznačne definovanej vo vzťahu k jej geometrickému tvaru. Príslušnú koreláciu možno dosiahnuť vhodnou metódou prípravy prášku [1, 2].

Uvedená podmienka je splnená napríklad u práškov materiálu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Častice práškov uvedeného materiálu sú plochého tvaru, pričom kryštalografická os c je orientovaná v smere kolmom na plochu každej častice [3, 4, 5]. Predpokladaný smer prednostnej orientácie kryštalografických osí c častíc prášku materiálu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ je potom určený smerom aplikovaného gravitačného poľa. Je treba podotknúť, že vznik smeru prednostnej orientácie je stochastický proces a nemožno očakávať jednotné zorientovanie všetkých častíc prášku. Skúmaná metóda však umožňuje vytvoriť výhodne usporiadanú štruktúru prášku, ktorá môže mať priaznivý vplyv na celý rad fyzikálnych vlastností spekaného materiálu [6, 7, 8, 9].

Teoretický model

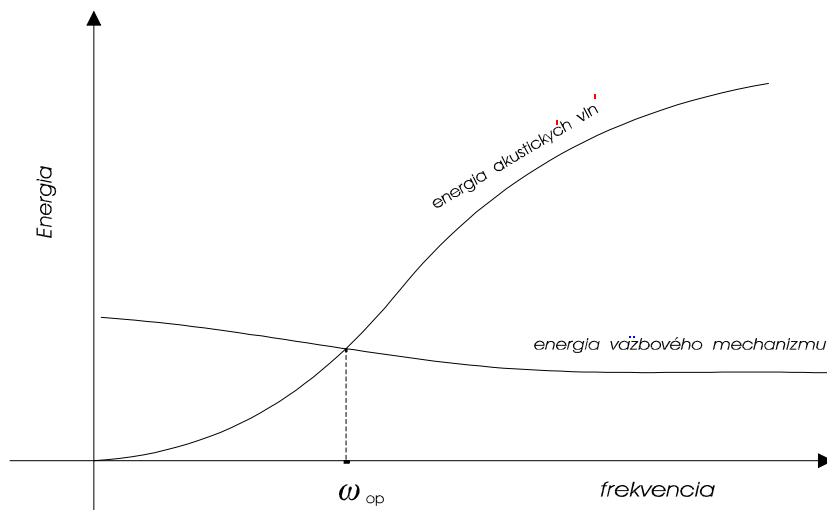
Cieľom navrhnutého teoretického modelu je dať odpoveď na otázku, prečo možno očakávať zorientovanie častíc prášku. Vo vnútri technologického prášku nachádzajúceho sa v homogénnom gravitačnom poli dochádza za určitých podmienok k usmernenému transportu hmoty v smere tohto poľa. Uvedené podmienky súvisia so vzájomným vzťahom medzi hodnotou energie šíriacej sa práškom vo forme akustických vln a hodnotou celkovej energie poľa väzbových síl medzi časticami prášku. Môžu nastať tri prípady (obr.1):

a) Celková energia poľa väzbových síl medzi časticami prášku systému je väčšia ako energia akustických vln (frekvencia akustických vln je menšia ako frekvencia ω_{op}). V takom prípade k usmernenému transportu hmoty v prášku nedochádza. Štruktúra prášku ani jeho potenciálna energia v gravitačnom poli sa nemenia.

b) Celková energia poľa väzbových síl medzi časticami prášku je menšia ako energia akustických vln šíriacich sa práškom (frekvencia akustických vln je väčšia ako frekvencia ω_{op}). V uvedenom prípade sa do systému dodáva viac energie ako je potrebné na uvoľnenie väzieb medzi jeho časticami a preto k transportu hmoty dochádza. Po uvoľnení príslušného

medzičasticového väzbového mechanizmu zvyšná časť dodávanej energie prispieva k trvalému zvyšovaniu potenciálnej energie celého systému častíc prášku v gravitačnom poli. V tomto prípade môže šírenie akustického signálu systémom spôsobovať jeho trvalé zmeny spojené s rozorientovaním častíc.

c) Ak je hodnota energie akustických vln šíriacich sa práškom práve rovnaká ako celková energia poľa medzičasticových väzbových síl (frekvencia akustických vln je práve rovná frekvencii ω_{op}), možno očakávať uvoľňovanie väzieb medzi časticami a v dôsledku toho i transport hmoty v prášku. Na zvyšovanie potenciálnej energie systému v gravitačnom poli už však nezostáva žiadna energia. Uvoľnené častice sa môžu presúvať v objeme prášku, no k zmene ich pohybového stavu už energia dodávaná vo forme akustických vln neprispieva. Pohybujú sa samovoľne (spontánne) iba pod vplyvom gravitačného poľa. V dôsledku toho možno usudzovať, že všetky zmeny spôsobené dodávaním energie do systému častíc prášku budú v tomto prípade spontánne a povedú do stavu s najnižšou možnou potenciálnou energiou daného systému v gravitačnom poli. Prechod do stavu s najnižšou energiou podmieňuje vznik špecifického usporiadania častíc prášku spojeného s určitou optimálnou orientáciou každej častice. V prípade častíc plochého tvaru je to orientácia, pri ktorej je každá častica orientovaná v horizontálnom smere.



Obr. 1 Schéma energetických pomerov v systéme častíc prášku vykonávajúcim akustické kmity

Uvedená skutočnosť môže preto v prípade vhodnej orientácie kryštalografických osí materiálu vzhľadom na geometrický tvar častíc prášku znamenať spontánny vznik smeru prednostnej niektorej z kryštalografických osí častíc.

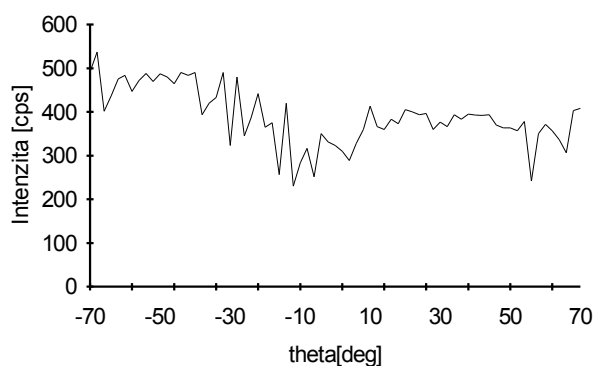
Experiment

V experimentálnej časti práce bola riešená otázka metodiky sledovania orientačného efektu a jeho kvantifikácie. Práškom $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sa šírila akustický signál rôznych frekvencií, pričom dochádzalo k energetickým excitáciám častíc prášku v gravitačnom poli. Uvedený excitačný proces môže viesť za určitých podmienok k trvalým zmenám v prášku tak ako je to opísane v predchádzajúcej časti.

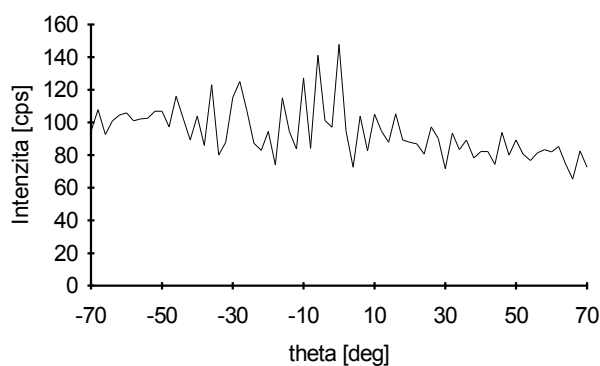
Na kvantitatívne i kvalitatívne hodnotenie týchto zmien boli použité rovnaké množstvá toho istého prášku. Použité frekvencie akustických vibrácií boli z pomerne širokého spektra frekvencií v akustickej oblasti (20Hz - 3000Hz). Prášok sa bezprostredne po ukončení šírenia akustického signálu priamo v použitej raznici lisoval tlakom 150 MPa.

Vzorky pripravené z lisovaného prášku boli vyšetrované pomocou priestorovej RTG analýzy. Relatívne zmeny intenzity jednotlivých maxím v RTG spektre odrážajú vzájomné zmeny orientácie jednotlivých kryštalografických rovín. Pre určenie miery zorientovania kryštalografických osí c častíc prášku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sa využila nameraná intenzita difrakcií od kryštalografických rovín $[0,0,2]$.

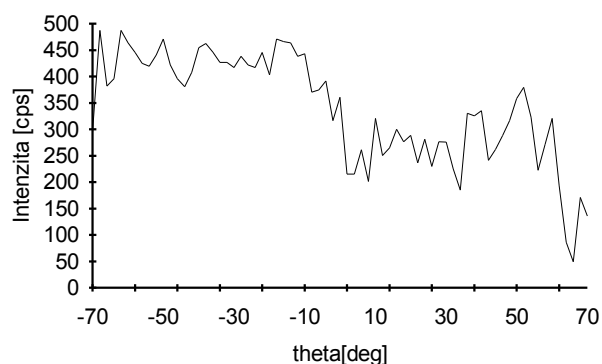
Grafy znázornené na obr 2. až obr.7 ukazujú výsledky meraní uskutočnených na vzorkách, ktorými sa širil akustický signál s frekvenciou 50 Hz, 80 Hz, 500 Hz a 1000 Hz počas 1 hodiny, ako aj na vzorke vystavenej signálu s frekvenciou 50 Hz počas 20 hodín.



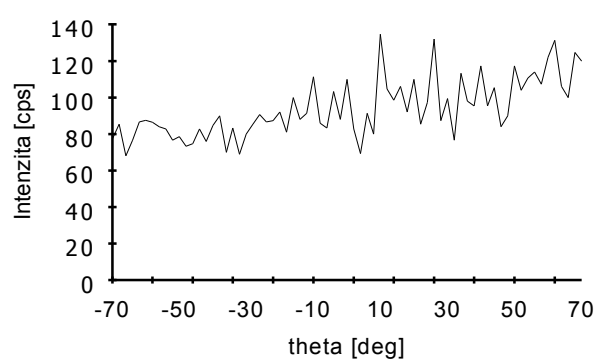
Obr. 2 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 1 hodiny šíreniu akustického signálu s frekvenciou 50Hz



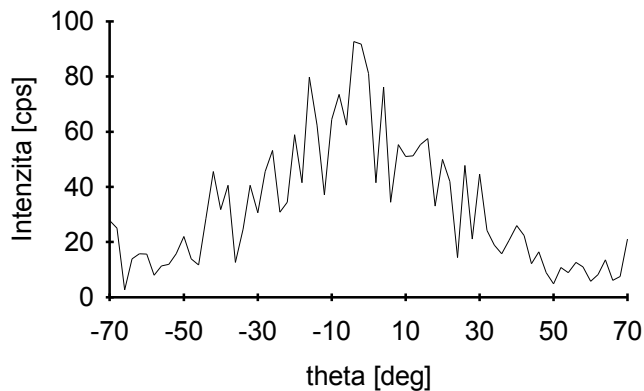
Obr. 3 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 1 hodiny šíreniu akustického signálu s frekvenciou 1000Hz



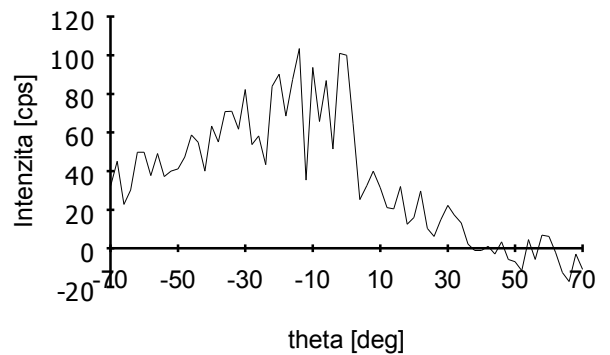
Obr. 4 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 20 hodín šíreniu akustického signálu s frekvenciou 50Hz



Obr. 5 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 1 hodiny šíreniu akustického signálu s frekvenciou 80Hz



Obr. 6 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 1 hodiny šíreniu akustického signálu s frekvenciou 500Hz. (z povrchu vzorky)



Obr. 7 Distribučná funkcia častíc prášku podľa priestorovej orientácie difrakčných rovín $[0,0,2]$ pre vzorku vystavenú počas 1 hodiny šíreniu akustického signálu s frekvenciou 500Hz. (z objemu vzorky)

Vo všetkých prípadoch bol difrakčný obrazec rozložený po celej ploche kruhu. Vytvorenie preferovaného smeru orientácie kryštalografických osí c častíc prášku bolo možné pozorovať ako miesta s vyššou intenzitou difrakcií rovín $[0,0,2]$.

Výsledky experimentov je možné interpretovať v súlade s teoretickými závermi. Použité frekvencie 50 Hz a 80 Hz sú príliš nízke a počas transportu akustických vln s uvedenými frekvenciami cez prášok preto nemožno očakávať v prášku podstatné zmeny vedúce k zorientovaniu častíc. Svedčí o tom i skutočnosť, že ani po dvadsiatich hodinách šírenia akustického signálu s frekvenciou 50 Hz nebolo možné pozorovať v nameranej distribučnej funkcii výraznejšie maximum (pozri obr.2 a obr 4.). Frekvencia 1000 Hz je príliš vysoká a zmeny v prášku vznikajúce počas šírenia akustického signálu s touto frekvenciou preto vedú k rozorientovaniu častíc. Dokazuje to i príslušná distribučná funkcia (pozri obr. 3).

Ako vyplýva z teoretickej analýzy, orientačný efekt možno očakávať pri určitej frekvencii akustického signálu ω_{op} . Hodnota uvedenej frekvencie v danom prípade leží vo frekvenčnej oblasti v blízkosti 500 Hz. Z distribučných funkcií získaných zo vzoriek vystavených šíreniu akustického signálu s frekvenciou 500 Hz vyplýva, že procesy smerujúce k vytvoreniu smeru prednostnej orientácie kryštalografických osí c jednotlivých častíc v prášku možno pozorovať tak na povrchu vzorky (obr.6) jako i v jej objeme (obr. 7). Poloha maxím týchto distribučných funkcií poukazuje na fakt, že počas šírenia akustických vln s frekvenciou 500 Hz cez prášok dochádza k postupnému zorientovaniu kryštalografických osí c pomerne veľkého počtu častíc približne do vertikálneho smeru.

Záver

Výsledky experimentálnych meraní potvrdili závery teoretickej analýzy, že pri šírení akustického signálu určitej frekvencie cez prášok dochádza za daných podmienok k vytvoreniu smeru prednostnej orientácie kryštalografických osí c častíc v prášku. Bola navrhnutá vhodná metodika pre kvantifikovanie uvedeného javu založená na priestorovej RTG - analýze. Experimentálne výsledky ukázali, že v procese šírenia akustického signálu cez

prášok sa gravitačné sily dokázali uplatniť aj na úrovni relatívne malých rozmerov častíc prášku. Zorientovaním častíc prášku je možné vytvoriť dobré predpoklady pre vznik smeru prednostnej orientácie niektorej z kryštalografických osí v štruktúre materiálu pripraveného tepelným spracovaním zlisovaných práškov.

Literatúra:

- [1] KAPUR,P.C., MEHROTRE,S.P. *Chemical Engineering Science*, 1974, 29, 411-415.
- [2] SHI,D.L. *J. Appl.Phys.*1990, 68, 228.
- [3] MAHANTY, J. DAS,M.P. *Aust. J. Phys.*, 1989, 42.
- [4] CYROT,M., PAVUNA, D. Introduction to superconductivity and high-Tc materials. In *World Science Publishing*. London: 1992.
- [5] JÖRGENSEN,J.D., SHAKED,H., HINKS,D.G., DABROWSKI,B., VEAL,B.W., PANLIKAS,A.P., NOWICKI,L.J., GRABTREE,G.W., KWOK,W.K., NUMEZ,L.H., CLAUS,H. In *Physica C*, 1988, 153- 55, 578.
- [6] WELP,U., KWOK,W.K., CRABTREE,G.W., VANDERVOORT,K.G., LIU,J.Z. *Phys. Rev.*, 1989, Lett.62, 1908.
- [7] FARREL,D.E., WILLIAMS, C.M., WOLF,S.A., BANSAL,N.P., KOGANAND, V.G. *Phys. Rev.*, 1988, Lett.61, 2805.
- [8] MARTIN,S. FIORY,A.T. FLEMING,R.M. SCHNEEMEYER,L.F., WASZCZAK,J.V. *Phys. Rev.*, 1988, Lett. 60, 2194.
- [9] FRIEDMANN,T.A., RABIN,M.W., GIAPINTZAKIS, RICE,J.P., GINSBERG, D.M. *Phys. Rev.*, 1990, B42, 6217.