

ВЗРЫВНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Букаемский¹, Е. Н. Фёдорова²

¹Institute for Energy Research, Safety Research and Reactor Technology, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany, a.bukaemskiy@fz-juelich.de

²Политехнический институт Сибирского федерального университета, 660074 Красноярск

Экспериментально исследованы физические аспекты взрывного компактирования нанопорошков оксида алюминия различного фазового состава. Рассмотрены физические процессы, происходящие при консолидации наночастиц при импульсном воздействии. Определены условия сохранения наноструктуры материала при компактировании и последующем низкотемпературном спекании. Исследованы физико-механические свойства взрывных компактов и керамик на их основе. Получена керамика, характеризующаяся наноструктурой (размер зерна ≈ 200 нм), высокими значениями плотности (97 % от теоретической) и микротвердости (до 23.5 ГПа).

Ключевые слова: взрывное компактирование, оксид алюминия, нанопорошок, метастабильность, низкотемпературное спекание, нанокompозит, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Получение конструкционных керамических материалов, характеризующихся высокими физико-механическими свойствами, и поиск новых технологических решений их создания являются одним из актуальных направлений современного материаловедения.

Особое место среди керамических материалов занимает керамика из оксида алюминия. Благодаря уникальному сочетанию механических свойств — высокой прочности, твердости, износостойкости, широкому диапазону тепло- и электрофизических свойств, способности к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред, керамика на основе Al_2O_3 находит широкое применение.

Новые перспективы для практического использования свойств керамических материалов появились в связи с интенсивным развитием нанотехнологий, развитием методов получения нанопорошков. Однако в силу особенностей, присущих нанопорошкам: сильного межчастичного взаимодействия, повышенной способности к агломерированию и высокого содержания адсорбированных газов, применение обычных методов консолидации не приводит к достижению желаемых результатов [1]. Керамическим материалам свойственны высокие значения твердости и температур плавления, что также обуславливает применение нетради-

ционных методов прессования и термической обработки.

Хорошие результаты при компактировании керамических нанопорошков оксида алюминия с размером частиц 15 нм достигнуты в работе [2]. При использовании горячего изостатического прессования ($T = 1050$ °С, $p = 1$ ГПа) авторами получена наноструктурная керамика с характерным размером зерна 93 нм, плотностью 0.99 от теоретической и рекордными значениями микротвердости — 25.3 ГПа.

Проведенными исследованиями обосновано применение высокоэнергетических импульсных методов консолидации для получения компактных материалов из нанопорошков. Так, при использовании магнитоимпульсного метода прессования нанопорошков оксидов алюминия и титана получены компакты относительной плотностью до 0.72 и микротвердостью $H_V \approx 4$ ГПа [3]. Сообщается, что последующее доспекание образцов, например, оксида титана приводит к повышению микротвердости до значений, превышающих микротвердость монокристалла.

В работе [4] отмечается, что для металлов и сплавов переход в нанокристаллическое состояние также сопровождается значительным повышением твердости, которое объясняется особенностями структуры наноматериалов. Известно, что в компактных наноматериалах при размерах зерен $1 \div 100$ нм образуется развитая сетка межзеренных границ, проявля-

ется значительная граничная энергия, роль которой существенна в образовании новых фаз, в искажении параметров структуры и, соответственно, в изменении свойств материала. Для многих наноматериалов наблюдается разупорядочение (аморфизация) поверхности зерен и межзеренных границ [5, 6].

Таким образом, поликристаллические наноматериалы можно рассматривать как композиты, состоящие из материалов объема и границ зерен. Свойства такого материала формируются на основе свойств его компонентов согласно правилу смесей. Однако количественные оценки показали, что доминирующий вклад в свойства наноструктурного материала дают границы, а не объем зерен, что привело к новому пониманию роли состава, состояния и свойств межзеренной фазы [7].

Так, например, уникальное для керамики сочетание высокой твердости и пластичности объясняется отсутствием протяженных дефектов и развитой сеткой границ [8]. С другой стороны, в работе [9] указывается на то, что наноматериалы обладают низкой пластичностью, что объясняется подавлением процессов генерации и движения дислокаций из-за малого размера зерна. Обнаружены аномалии деформационного поведения наноматериалов — отсутствие зависимости предела текучести от размера зерна или понижение предела текучести при его уменьшении [4].

Одним из наиболее перспективных методов воздействия на наноматериалы является взрывное прессование. Применению взрывного компактирования для изменения свойств веществ и получения новых объемных материалов и изделий посвящены работы [10–13]. Показано, что ударно-волновое воздействие приводит к значительному искажению кристаллической решетки, активированию поверхности частиц и их дроблению, что в дальнейшем положительно сказывается на процессе спекания материала. Однако следует отметить, что исследований по взрывному компактированию нанопорошков достаточно мало, они выполнены в основном для металлов [14], алмазов детонационного синтеза [15, 16], карбида и нитрида кремния [17], ИТО-керамики [18]. По взрывному прессованию наноразмерного γ -оксида алюминия известна работа [19], в которой авторы экспериментально определили условия получения высокоплотных образцов и исследовали некоторые свойства компактов.

В данной работе приведены основные экспериментальные результаты, полученные при разработке новых керамических материалов на основе нанопорошков оксида алюминия с использованием взрывного компактирования. Особое внимание уделено изучению физических аспектов консолидации нанопорошков при импульсном воздействии и последующем спекании, определены условия сохранения наноразмерной структуры при данных воздействиях. Исследованы физико-механические свойства взрывных компактов и керамик на их основе.

1. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовались нанопорошки оксида алюминия различного фазового состава ($(\delta + \theta)$ - и α - Al_2O_3), синтезированные взрывным методом [20, 21]. Цвет порошков — белый, форма частиц — сферическая, распределение частиц по размерам — логарифмически-нормальное, среднечисленный размер частиц $d_{0.5} = 0.077$ мкм, дисперсия — 1.68. Свойства данных порошков подробно исследованы в [21, 22]. В качестве контрольного в экспериментах использовался субмикронный порошок оксида алюминия марки P172SB ($d_{0.5} = 0.5$ мкм) фирмы «Pechiney», Франция.

Исходные материалы помещались в медные цилиндрические ампулы с внутренним диаметром 6 мм, толщиной стенки 1 мм и механически подтрамбовывались. Плотность порошков в ампулах (ρ_0), начальная относительная плотность (γ_0) и обозначения полученных компактов приведены в табл. 1. Первая буква в обозначении — А или D — характеризует фазовый состав исходного порошка (α - Al_2O_3 или $(\delta + \theta)$ - Al_2O_3 соответственно), вторая буква — А или Т — определяет тип применяемого взрывчатого вещества (аммонит 6ЖВ или тэн), цифрой обозначен порядковый номер эксперимента.

С целью частичного удаления адсорбированных газов и воды порошки отжигались в открытых ампулах при температуре 600 °С. После охлаждения ампулы закрывались и место соединения ампулы с крышкой герметизировалось парафином.

Прессование осуществлялось по цилиндрической схеме с применением ампул сохране-

Таблица 1

| Компакт | ВВ | Исходные материалы | ρ_0 , г/см ³ (γ_0) | ρ_c , г/см ³ (γ_c) | $H_{V,c}$, ГПа |
|---------|-------------|--|---|---|-----------------|
| АА1 | Аммонит 6ЖВ | α -Al ₂ O ₃ | 1.84 (0.46) | 3.27 (0.82) | 2.12 |
| АА2 | —//— | —//— | 2.62 (0.65) | 3.35 (0.84) | 3.24 |
| АТ3 | ТЭн | —//— | 2.77 (0.69) | 3.72 (0.94) | 15.1 |
| АА4 | Аммонит 6ЖВ | α -Al ₂ O ₃ (P172SB) | 2.38 (0.59) | 3.62 (0.91) | 1.38 |
| ДА1 | —//— | ($\delta + \theta$)-Al ₂ O ₃ | 2.41 (0.64) | 3.11 (0.84) | 9.66 |
| ДТ2 | ТЭн | —//— | 2.3 (0.61) | 3.49 (0.94) | 19.6 |

ния [13]. Используемые взрывчатые вещества (ВВ) — аммонит 6ЖВ ($\rho_0 = 1.0$ г/см³) и тэн ($\rho_0 = 1.1$ г/см³), наружный диаметр кольцевого заряда ВВ — 40 и 30 мм соответственно. Давление ударного сжатия оценивалось по методике, предложенной в [23], для данных экспериментов $p = 3.3$ и 5.6 ГПа в случае применения аммонита 6ЖВ и тэна соответственно. После подрыва материал ампулы (медь) стравливали азотной кислотой.

В работе проведены исследования физико-механических свойств полученных компактов и спеченных образцов, включающие рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы, электронно-микроскопические исследования в комплексе с измерениями плотности и микротвердости.

Плотность компактов и спеченных материалов определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли по стандартной методике при индентировании полированной поверхности образца алмазной пирамидой Виккерса на приборе ПМТ-3, нагрузка индентирования 0.2 кг. Следует отметить, что при исследовании механических свойств наноматериалов значения микротвердости традиционно используются в качестве основной их характеристики [24] в силу того, что характерные размеры образцов обычно невелики и составляют несколько миллиметров.

Исследования микроструктуры полученных материалов проводили на электронном микроскопе JEM-100С с растровой приставкой EM-ASID-4, рентгенометрические измерения осуществляли на автоматизированном комплексе ДРОН-3 (CuK α -излучение).

2. КОМПАКТИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

2.1. Основные характеристики компактов

Полученные компакты представляют собой цилиндрические стержни высотой 40 мм. Для дальнейших исследований стержни разрезали на цилиндрические образцы высотой $5 \div 7$ мм. Необходимо отметить, что наибольшей прочностью при механической обработке (резание и шлифование) обладают компакты ДА1 и ДТ2, наименьшей — контрольный образец АА4. Кроме того, во всех компактах, полученных с использованием тэна в качестве ВВ, наблюдаются трещины, характерные для взрывного прессования керамических порошков [13]. В образцах, полученных с использованием аммонита 6ЖВ, трещины отсутствуют.

Отличительной особенностью компактов, полученных из порошка ($\delta + \theta$)-Al₂O₃, является их серый цвет. Данный факт можно объяснить следующим образом. Фазовый состав исходного порошка представлен ($\delta + \theta$)-модификациями Al₂O₃, стабилизация которых при синтезе осуществляется за счет вхождения незначительного количества примесных атомов азота в кристаллическую решетку оксида алюминия [22, 25]. При взрывном компактировании происходит частичная стабилизация материала в α -Al₂O₃, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (см. ниже). Фазовый переход в термодинамически стабильную α -модификацию оксида сопровождается выходом из кристаллической решетки примесных атомов [26], что в нашем случае приводит к образованию нестехиометрического

оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-x$, который согласно литературным данным имеет серый цвет [25]. Последующий отжиг в воздухе восстанавливает стехиометрию оксида, вследствие чего цвет компактов становится белым.

В табл. 1 приведены результаты измерений плотности (ρ_c) и микротвердости ($H_{V,c}$) компактов. Относительная плотность образцов $\gamma_c = \rho_c/\rho^0$ определялась с учетом значений теоретической плотности материала для различных фаз оксида — $\rho^0(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 3.97 \text{ г/см}^3$ [27] и $\rho^0((\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3) = 3.72 \text{ г/см}^3$ [28].

Из табл. 1 видно, что значение γ_c определяется интенсивностью ударно-волнового воздействия. При использовании в качестве ВВ аммонита 6ЖВ относительная плотность компактов составляла $0.82 \div 0.84$, при использовании тэна ≈ 0.94 . Данные значения выше результатов, полученных при магнитоимпульсном прессовании наноразмерных порошков Al_2O_3 [3], при прессовании с использованием специальных методов укладки (виброукладка, обработка ультразвуком, центрифугирование), что определяется высоким уровнем импульсного воздействия при взрывном компактировании. Следует отметить также, что экспериментальные значения превышают расчетные, соответствующие модели плотной упаковки сферических частиц [29].

Относительная плотность контрольного образца АА4 достаточно высока по сравнению с компактами из нанопорошков того же фазового состава (АА1 и АА2) и по значению согласуется с литературными данными, приведенными для случаев взрывного прессования крупных (микронных) порошков [13].

Установлено также, что при одинаковом типе ВВ относительная плотность образцов практически не зависит от начальной плотности и фазового состава исходных порошков. Повидимому, данный факт обусловлен тем, что используемые наноразмерные порошки $(\delta + \theta)$ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют одинаковые морфологические и размерные характеристики.

Однородность уплотнения порошка при взрывном компактировании исследовали с помощью измерения значений микротвердости по радиусу образцов. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты измерений для образца DA1. Видно, что значения $H_{V,c}$ по сечению практически не изменяются и равны 9.8 ± 0.5 ГПа. Их некоторое снижение к краю образца объясняется влиянием стенок ампулы.

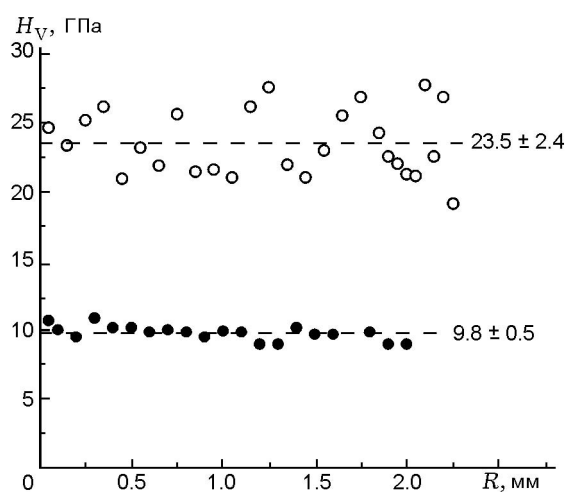


Рис. 1. Распределение микротвердости по радиусу образцов для взрывного компакта (темные точки) и спеченного образца DA1 (светлые точки)

В работе [30] наблюдалась значительная неоднородность свойств материала по длине ампулы, микротвердость, например, изменялась от 5.2 до 11 ГПа. Поэтому измерения $H_{V,c}$ проводились также на образцах, вырезанных на различных расстояниях от верха ампулы. Подобного эффекта в нашем случае не наблюдалось, за исключением небольшой области (высота $\approx 2 \div 3$ мм), прилегающей к нижней пробке, где значения микротвердости повышаются на $2 \div 3$ ГПа.

2.2. Микроструктура компактов

При исследовании компактов на электронном микроскопе были установлены существенные различия в размерных и морфологических характеристиках структуры в зависимости от начальной плотности порошка и его фазового состава. С каждой фотографии проводилось не менее 100 измерений размеров характерных составляющих структуры, определялся диапазон размеров и среднее значение $\langle d \rangle$.

Для компакта АА1 с низкой начальной плотностью ($\rho_0 = 1.84 \text{ г/см}^3$) характерно значительное укрупнение размера исходных частиц. Например, при взрывном компактировании относительно слабым ВВ — аммонитом 6ЖВ — исходные частицы укрупняются в зерна неправильной формы, размер которых варьирует в диапазоне $0.35 \div 1.2 \text{ мкм}$, средний размер равен 0.7 мкм (рис. 2, а). В материале прессовки также наблюдаются крупные (до

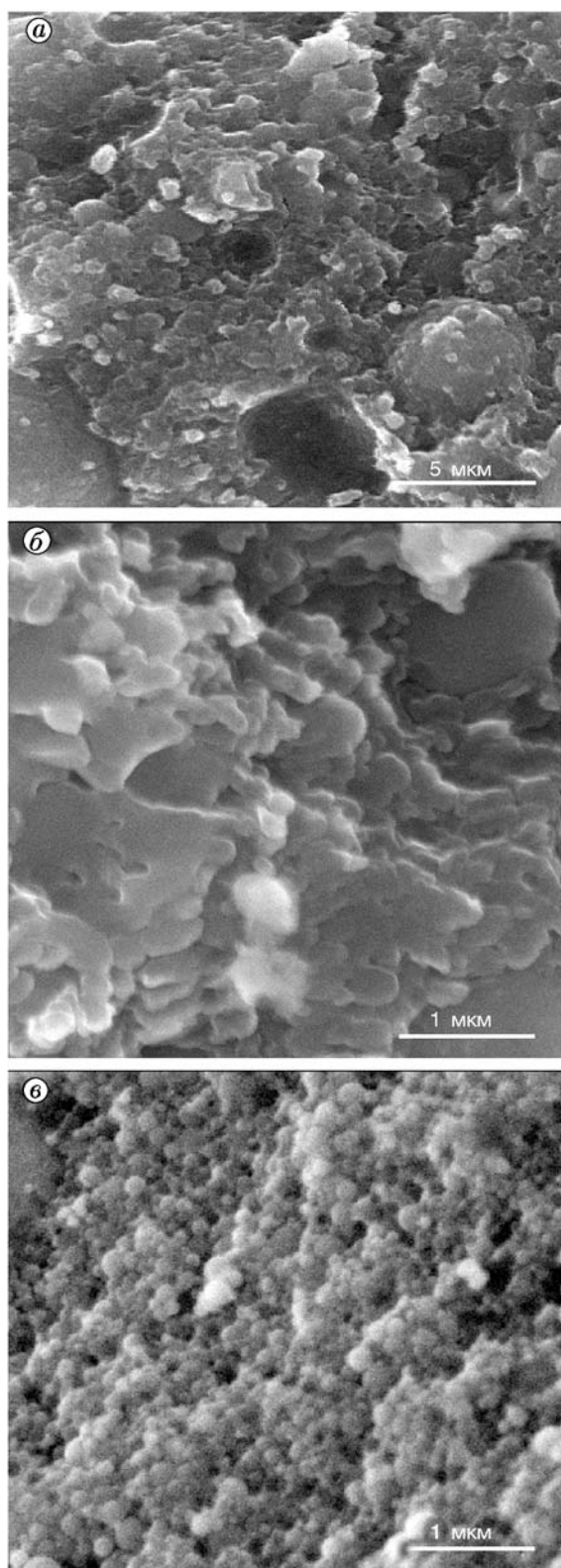


Рис. 2. Типичные фотографии поверхностей изломов компактов AA1 (а), AA2 (б) и DA1 (в)

20 мкм) включения правильной сферической формы. Согласно [31] подобные монокристаллические включения формируются в результате укрупнения частиц по механизму жидкоподобной коалесценции.

Для компакта AA2 с более высокой начальной плотностью ($\rho_0 = 2.62 \text{ г/см}^3$) существенного укрупнения исходных частиц ($d_{0.5} = 77 \text{ нм}$) при компактировании не происходит. Структура компакта достаточно равномерная, характерный размер структурных составляющих варьирует от 120 до 260 нм (рис. 2, б). Зерна имеют неправильную форму с закругленными границами, средний размер зерен 185 нм. Материал прессовки имеет послойное строение, причем расположение слоев перпендикулярно фронту распространения ударной волны.

Значительное укрупнение исходного размера частиц в случае прессовок с низкой начальной плотностью (компакт AA1), по-видимому, связано с характерным для пористых сред увеличением тепловой составляющей энергии ударного сжатия и времени теплового воздействия. Таким образом, одним из способов получения компактов с наноразмерной структурой является использование исходных сред с высокой начальной плотностью.

В качестве другого способа сохранения наноразмерной структуры можно рассматривать компактирование метастабильных фаз оксида алюминия. Установлено, что при взрывном прессовании порошка $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ микроструктура компактов DA1 и DT2 однородная, областей локального укрупнения не наблюдается. Материал прессовки состоит из частиц сферической формы со средним размером $\langle d \rangle = 98 \text{ нм}$, диапазон размеров $75 \div 150 \text{ нм}$ (рис. 2, в). Незначительное увеличение размера частиц, составляющих прессовку, по сравнению с частицами исходного порошка ($d_{0.5} = 77 \text{ нм}$, что при логарифмически-нормальном распределении соответствует $\langle d \rangle = 90 \text{ нм}$), по-видимому, не связано с их укрупнением при взрывном прессовании, а обусловлено тем, что частицы размером менее 70 нм практически не разрешаются на фотографии и при определении размерных характеристик не учитываются. Таким образом, можно считать, что взрывные компакты DA1 и DT2 состоят из спекшихся между собой частиц исходного нанопорошка $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

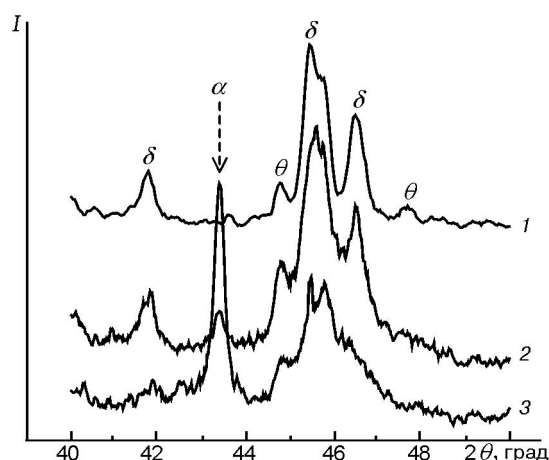


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм:
1 — исходный порошок $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 — компакт DA1, 3 — компакт DT2

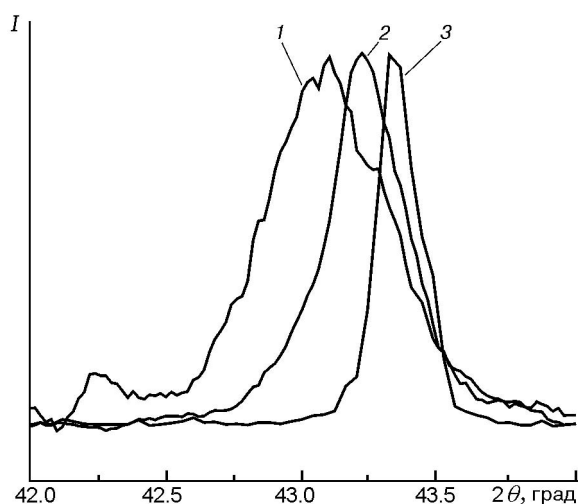


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм:
1 — компакт AT3, 2 — компакт AA2, 3 — исходный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3. Особенности рентгенограмм наноматериалов

Результаты РФА полученных компактов свидетельствуют о том, что значительных изменений фазового состава исходного порошка $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ после компактирования не происходит. Наблюдается уширение линий рентгеновской дифракции $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, и появляется α -модификация оксида, количество которой возрастает с увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия (рис. 3).

На рентгенограммах компактов из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ также наблюдается уширение рентгеновских рефлексов по сравнению с исходным материалом, степень уширения возрастает с

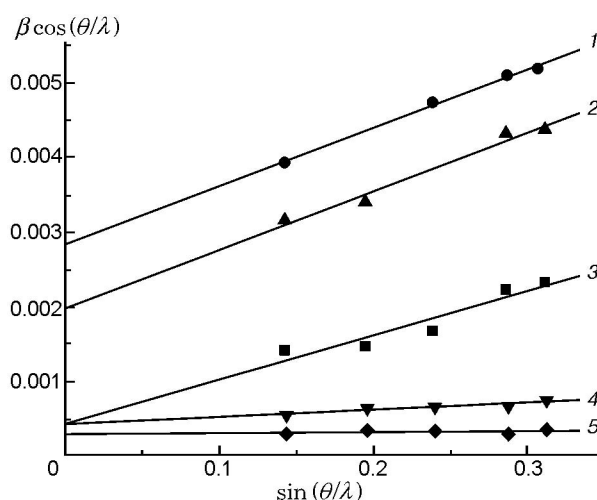


Рис. 5. Диаграмма Холла — Вильямсона для взрывных компактов AA4 (1), AT3 (2), AA2 (3), исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4) и компакта AA2 после спекания при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 0.5$ ч (5)

Таблица 2

| Образец | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, % | L/L_0 |
|----------|---|---------|
| Исходный | 0 | 1 |
| AA1 | 0.11 | 2.33 |
| AA2 | 0.15 | 0.95 |
| AT3 | 0.2 | 0.16 |
| AA4 | 0.2 | 0.24 |
| AA2* | 0 | 1.4 |
| DA1* | 0 | 1.8 |

Примечание. * $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 0.5$ ч.

увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия (рис. 4).

Уровень микродеформаций $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и характерный размер L областей когерентного рассеяния (ОКР) определялся методом Холла — Вильямсона [13, 32]. Результаты данного исследования приведены на рис. 5 и в табл. 2. Величина инструментального уширения линий рентгеновской дифракции оценивалась по рентгенограмме крупнокристаллического, хорошо отожженного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С целью учесть влияние несовершенства эталона, использовалась величина L/L_0 , где L_0 — размер ОКР исходного наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что характерные размеры ОКР компакта АА2 и исходного порошка практически совпадают. При увеличении интенсивности ударно-волнового нагружения (АТЗ) размеры ОКР уменьшаются. Для компакта АА1 наблюдается значительное укрупнение размера кристаллитов, что коррелирует с результатами электронно-микроскопических исследований, которые отчетливо показывают укрупнение частиц. Сравнение размеров ОКР для компактов АА2 и АА4 свидетельствует о большей эффективности ударно-волнового дробления крупных частиц. Этот факт можно объяснить тем, что при уменьшении размера кристалла растет его внутреннее совершенство, что затрудняет дробление [33].

Уровень микродеформаций компактов АА4 и АА2 также возрастает с увеличением исходного размера частиц, данный факт согласуется с работами [13, 34]. Уровень микродеформаций кристаллической решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \approx 0.2\%$, отмеченный для компакта АА4 из субмикронного порошка (ВВ — аммонит 6ЖВ), для компактов из нанопорошков достигается только при применении более мощного ВВ — тэна. Полученные значения микроискажений решетки контрольного образца АА4 сопоставимы с данными, приведенными в работе [13] для компакта из порошка оксида алюминия с исходным размером частиц 3.5 мкм.

На рентгенограммах компактов наблюдается еще одна особенность — сдвиг всех дифракционных линий в сторону меньших углов по сравнению с исходным материалом (см. рис. 4). Данное явление свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки материала. О незначительном увеличении этих параметров за счет увеличения количества дефектов кристаллической структуры вследствие ударно-волнового воздействия сообщалось в работе [30]. Для исследуемых нанокристаллических образцов величина сдвига, так же как и степень уширения линий рентгеновской дифракции, возрастает с увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия. Для контрольного образца АА4 данная особенность также имеет место, но сдвиг незначителен. Например, при сравнимой интенсивности ударно-волновой обработки (ВВ — аммонит 6ЖВ) изменение углового положения рентгеновского рефлекса от плоскости [113] ($2\theta \approx 35.1^\circ$) относительно соответствующих исход-

ных материалов составляет 0.2° для компакта АА2 и только 0.06° для контрольного образца АА4.

Кроме того, на рентгенограммах наблюдается увеличение уровня фона, под рефлексами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ появляется широкое гало, причем величина данных эффектов также возрастает с увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия. Этот факт может свидетельствовать о частичной аморфизации материала. Наличие аморфизированного слоя на поверхности частиц, наблюдаемое для взрывных компактов из керамических порошков, согласно работам [35–37] является признаком консолидации материала по механизму взрывного жидкофазного спекания.

2.4. Микротвердость компактов

Как видно из табл. 1, полученные значения микротвердости определяются условиями компактирования, фазовым составом исходного порошка и его начальной плотностью.

Из всех исследуемых образцов наиболее качественным является DA1. Он характеризуется достаточно высокими значениями микротвердости, плотности, отсутствием трещин и, как было отмечено выше, однородной наноразмерной структурой. Образец DT2 также имеет высокие значения ρ_c и $H_{V,c}$, но наличие трещин не позволяет считать его качественным.

Возможность формирования практически бездефектной структуры, а соответственно и высоких показателей свойств, по-видимому, объясняется фазовым составом исходного порошка $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Увеличение контактных температур при взрывном компактировании $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ может происходить по причине большей «сжимаемости» данной фазы оксида алюминия по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также за счет экзотермического эффекта при фазовом переходе $(\delta + \theta) \rightarrow \alpha$ в поверхностном слое частиц. Это явление должно приводить к увеличению доли прогретого слоя материала δ и соответственно к улучшению качества взрывной прессовки.

Высказанные предположения хорошо подтверждаются экспериментальными значениями микротвердости, измеренными на образцах данного фазового состава. Микротвердость компакта DA1 в три раза выше, чем у образца АА2 из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, также сохранившего наноразмерную структуру и полученного

при аналогичных условиях прессования. Значения микротвердости компакта DT2 выше значений, полученных на аналогичном образце AT3. При относительно низкой плотности ($\rho_c = 3.49 \text{ г/см}^3$) и наличии в фазовом составе метастабильных модификаций микротвердость компакта близка к микротвердости монокристалла корунда.

2.5. Особенности взрывного прессования керамических нанопорошков

Особенности взрывного прессования компактов из наноразмерных и крупнокристаллических порошков рассмотрим на основе сравнительного анализа характеристик контрольного образца AA4 и компактов AA2 и DA1, сохранивших после взрывного прессования наноразмерную структуру. Начальные плотности этих образцов близки ($\gamma_0 = 0.6 \div 0.65$), и нагружаются они ВВ одного типа — аммонитом 6ЖВ, т. е. в них реализуются близкие условия ударного сжатия — $p \approx 0.16H_V$ ($H_V = 21 \text{ ГПа}$ [38]). Контрольный образец AA4 (средний размер исходных частиц $d_{0.5} = 0.5 \text{ мкм}$) обладает повышенной сжимаемостью ($\gamma_c = 0.91$) по сравнению с наноразмерными порошками ($\gamma_c = 0.84$), однако микротвердость компакта AA4 равна всего 1.38 ГПа. То есть для данного порошка при взрывном компактировании имеют место дробление и укладка частиц практически без спекания их между собой. Это согласуется с результатами работы [15], где показано, что в случае крупнокристаллических материалов для начала гетерогенного разогрева поверхности частиц необходимо давление выше $p_s = 0.25H_V$, т. е. ниже этого давления спекание носит точечный характер и качественного спекания частиц по всей контактной поверхности не происходит. Однако для наноразмерных порошков (компакты AA2 и DA1) давления ударного сжатия, равного $0.16H_V$, уже достаточно для спекания. При относительно невысокой плотности прессовок ($\gamma_c = 0.84$), микротвердость компактов в 2.4 и 7 раз выше для образцов AA2 и DA1 соответственно, чем для контрольного образца. По-видимому, уровень давлений p_s , необходимый для получения прочных и однородных компактов, значительно понижается при прессовании наноразмерных порошков.

Рассмотрим возможные причины данного эффекта.

По методике, предложенной в [36], оценим характерные времена ударно-волнового воздействия на гетерогенные среды. Сжатие и разогрев вещества происходят во фронте ударной волны за время

$$t_f = d/D, \quad (1)$$

где D — скорость ударной волны; d — толщина фронта, сравнимая с диаметром частиц. При этом толщина поверхностного слоя частиц, прогретого во фронте ударной волны, равна

$$\Delta = \left(\chi \frac{d}{D} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где χ — коэффициент температуропроводности. Для сферической частицы отношение массы поверхностного слоя, прогретого во фронте ударной волны M_s , к полной массе частицы M_0 составляет

$$\delta = \frac{M_s}{M_0} \approx \frac{6\Delta}{d} = 6 \left(\frac{\chi}{d} D \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Время, необходимое для прогрева частиц до равновесной температуры, равно

$$t_{eq} = d^2/4\chi. \quad (4)$$

Характерное время ударно-волнового воздействия

$$t_{УВ} \approx \Delta_{ВВ}(k+1)/kD_H, \quad (5)$$

где $\Delta_{ВВ}$ — толщина слоя ВВ, D_H — скорость детонации, k — показатель политропы продуктов детонации.

В табл. 3 приведены результаты оценок, выполненных по формулам (2)–(4) для компактов AA2 и AA4, а также для сравнения даны результаты, полученные для крупнокристаллического порошка с размером частиц 50 мкм. Считалось, что нагружение α -модификации оксида алюминия ($\chi = 10^{-6} \text{ мм}^2/\text{мс}$ [39]) осуществлялось аммонитом 6ЖВ со следующими параметрами: скорость детонации $D_H =$

Таблица 3

| Размер частиц, мкм | t_{eq} , мкс | Δ , нм | δ , % | δ_d , % |
|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------------|
| 0.077 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | 4.8 | 37.4 | 15.6 |
| 0.5 | $6.3 \cdot 10^{-2}$ | 12.1 | 14.4 | 2.4 |
| 50 | 625 | 122.3 | 1.4 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ |

4.2 мм/мкс [15]; показатель политропы продуктов детонации $k = 2.5$ [15]; толщина слоя ВВ $\Delta_{ВВ} = 20$ мм. Скорость ударной волны в порошке оценивалась по методике, приведенной в [23], и равна $D = 3.4$ мм/мкс. Характерное время ударно-волнового воздействия, оцененное по формуле (5), составляет $t_{УВ} \approx 7$ мкс.

Видно, что для наноразмерных и субмикронных порошков, в отличие от крупнокристаллических материалов, время, необходимое для прогрева частиц до равновесной температуры (в нашем случае ≈ 300 °С согласно оценкам, рекомендованным в [36]), значительно меньше характерного времени ударно-волнового воздействия. То есть выравнивание температуры по объему прессовки завершается еще при высоком давлении.

При ударно-волновом сжатии нанопорошков доля вещества, прогретого во фронте ударной волны (δ), увеличивается по сравнению с крупнокристаллическими порошками. Оценки этого параметра для порошков с различными размерами частиц хорошо коррелируют со значениями микротвердости. Так, для компактов АА4 и АА2 увеличение доли прогретого материала с 14.4 до 37.4 % сопровождается увеличением микротвердости с 1.38 до 3.24 ГПа соответственно.

Известно, что для наноразмерных частиц характерны увеличение поверхностной энергии и особое состояние атомов в приповерхностном слое. Причем согласно теоретическим и экспериментальным оценкам [5, 6], характерная толщина «искаженного» слоя (Δ_d) составляет $2 \div 4$ атомных слоя. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающего тригональной сингонией, минимальный параметр решетки равен 0.4758 нм [40] и соответственно $\Delta_d \approx 1 \div 2$ нм, что сравнимо с толщиной поверхностного слоя частиц Δ , прогретого во фронте ударной волны. Долю «искаженного» слоя δ_d можно оценить по формуле (3). Видно, что для наноразмерных частиц эта величина значительна и в нашем случае составляет 15.6 % ($\Delta_d \approx 2$ нм, $d = 77$ нм), тогда как для крупнокристаллического материала она не превышает $2.4 \cdot 10^{-2}$ % (см. табл. 3).

Таким образом, можно предположить, что, как и при прессовании крупнокристаллических порошков [35–37], при взрывном уплотнении нанопорошков возможна реализация механизма взрывного жидкофазного спекания. По-видимому, основной «текучей» компонентой служит искаженный поверхностный слой на-

норазмерных частиц, что и является отличительной особенностью взрывного компактирования нанопорошков. Кроме того, по сравнению с крупнокристаллическими материалами увеличивается доля вещества, прогретого во фронте ударной волны. По-видимому, данные факты и определяют то, что уровень характерного давления p_s , необходимого для получения прочных и однородных компактов из наноразмерных частиц, ниже, чем в случае крупнокристаллических материалов.

Компакты АА2, АТ3, ДА1, ДТ2, сохранившие после ударно-волнового воздействия наноразмерную структуру в соответствии с моделью, обоснованной в [7, 8], можно рассматривать как композиты, состоящие из материалов объема и границ зерен. Наличие «искаженного» поверхностного слоя исходных наноразмерных частиц, значительная доля этого слоя в объеме материала способствуют возникновению существенных пластических деформаций и образованию «текучей» фазы на поверхности при ударно-волновом сжатии. Данная фаза при последующем остывании формирует аморфизированные межзеренные границы, свойства которых существенно влияют на физико-механические свойства всего материала. Развитая сетка межзеренных границ и сами зерна, фазовый состав которых представлен метастабильными, более «вязкими» модификациями, препятствуют распространению трещин при ударно-волновом воздействии и последующей разгрузке, что определяет качество компактов.

3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ

Активирование спекания крупнокристаллических порошков после взрывной обработки исследовалось в работах [10, 11]. Вследствие значительной активации при взрывном прессовании, для спекания полученных компактов предпочтительнее использовать относительно низкие температуры и малые времена выдержки. Кроме того, для наноразмерных материалов обычные высокотемпературные режимы спекания неприемлемы по причине интенсивного процесса рекристаллизации, что приводит к значительному росту зерна и потере уникальных свойств, характерных для наноматериалов. Поэтому для определения оптимальных режимов, способствующих сохранению наноразмерной структуры материала, компакты

спекали при $T = 1200, 1300\text{ }^\circ\text{C}$, изменяя время выдержки и скорость нагрева.

Все образцы по характеру поведения при спекании можно условно разделить на две группы. К первой относятся материалы, для которых сохраняются черты, проявляющиеся при спекании субмикронных порошков (компакты AA1, AA4), ко второй — материалы, при спекании которых прослеживаются особенности, присущие нанопорошкам (AA2, AT3, DA1, DT2). Во второй группе можно также выделить два типа образцов, отличающихся исходным фазовым составом.

На рис. 6,а приведены зависимости плотности материала от времени выдержки при максимальной температуре. Из рисунка видно, что при спекании материалов первой группы в течение 0.5 ч происходит заметное уплотнение, с увеличением времени выдержки вплоть до 4 ч значения ρ и H_V не изменяются. Для контрольного образца AA4 максимальное достигнутое значение микротвердости $H_V = 18.9$ ГПа. По

данным электронно-микроскопических исследований при спекании данных компактов происходит значительное укрупнение размера зерен до $4 \div 8$ мкм (рис. 7,а).

Зависимости для образцов второй группы из порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AA2 и AT3), в отличие от первой, имеют выраженный максимум при температуре $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ и временах выдержки $t = 0.5 \div 1$ ч (см. рис. 6,а). При данном режиме формируется мелкозернистая структура с характерным размером зерен $d \approx 100 \div 500$ нм. Максимальные значения микротвердости для образцов AA2 и AT3 составили 16.5 и 20.2 ГПа соответственно.

Установлено, что длительная выдержка образцов второй группы ($t = 4$ ч) приводит к

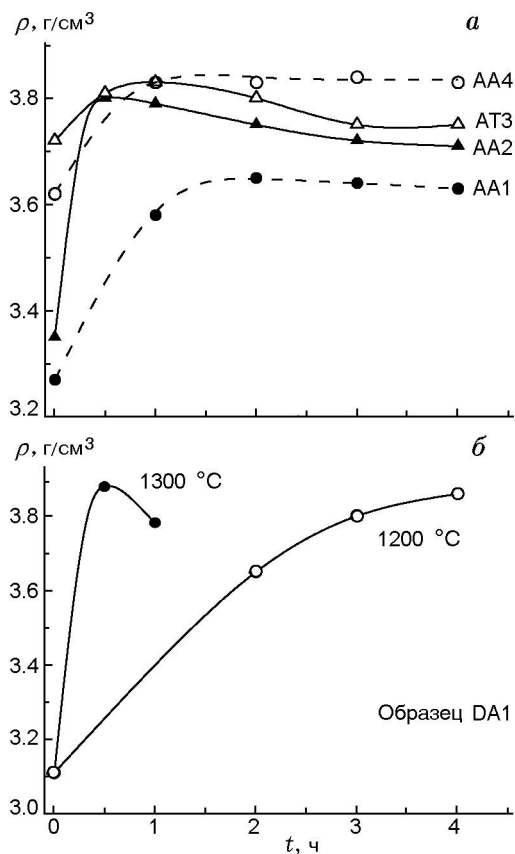


Рис. 6. Зависимости плотности образцов от времени спекания

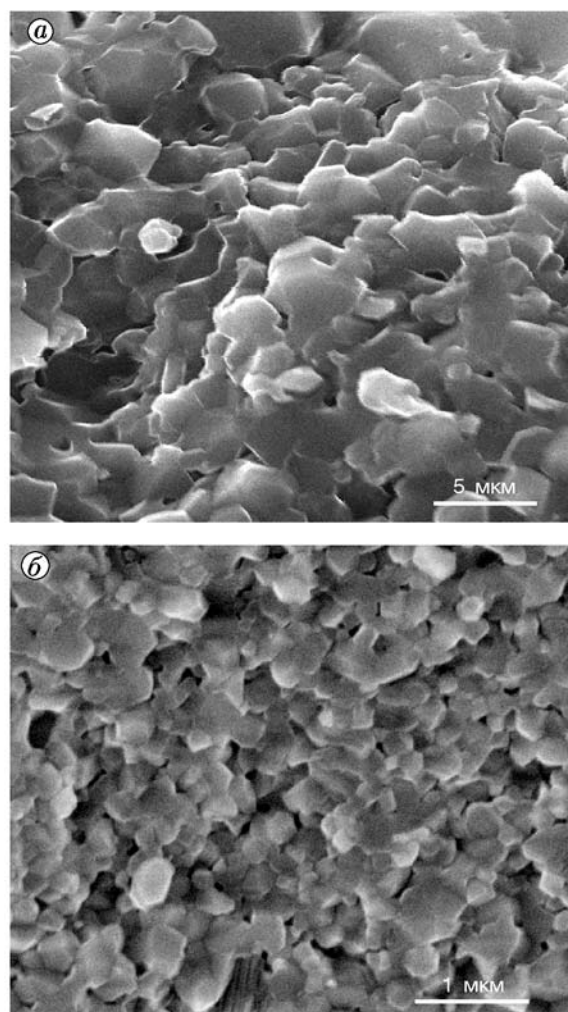


Рис. 7. Типичные фотографии поверхностей изломов образцов AA4 (а) и DA1 (б) после спекания

разуплотнению материала и уменьшению значений H_V до 11.7 и 15.2 ГПа для образцов АА2 и АТ3 соответственно. При этом наблюдаются особенности, характерные для спекания наноразмерных порошков при использовании высоких температур (≈ 1600 °С) — тенденция к обособлению зерен, расширению границ и разрыву контактов между отдельными структурными элементами, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований.

Поведение материалов при спекании исследовалось также методами РФА и РСА. Фрагменты рентгенограмм исходного порошка, компакта АА2 и образца после спекания при $T = 1300$ °С с выдержкой $t = 0.5$ и 4 ч приведены на рис. 8. Установлено, что участок интенсивного уплотнения при спекании характеризуется незначительным сдвигом максимумов в сторону меньших углов относительно положений рефлексов взрывного компакта и их сужением. Обработка результатов рентгенометрии методом Холла — Вильямсона показала, что уровень микродеформаций уменьшается с увеличением времени выдержки и при $t = 0.5$ ч соответствует нулевому значению, размер ОКР увеличивается (см. рис. 5, табл. 2). Длительная выдержка приводит к смещению положений рефлексов в противоположную сторону, и при $t = 4$ ч рефлексы находятся в положении

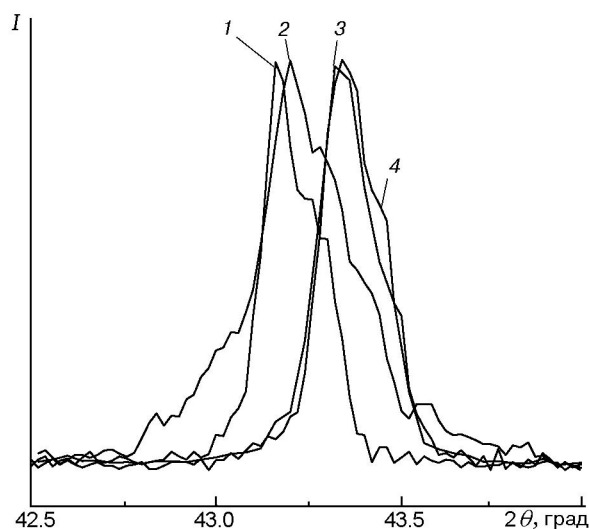


Рис. 8. Фрагменты рентгенограмм исходного порошка α - Al_2O_3 (3), взрывного компакта АА2 (2) и образца АА2 после спекания при $T = 1300$ °С, $t = 0.5$ (1) и 4 ч (4)

ях, характерных для исходного порошка, значительного укрупнения нанокристаллитов не наблюдается.

Результаты по спеканию компактов из порошка $(\delta + \theta)$ - Al_2O_3 приведены на рис. 6, б. Видно, что спекание при $T = 1200$ °С происходит значительно медленнее, для получения материала с высокими значениями ρ и H_V необходима выдержка свыше 3 ч. Однако именно этот режим является наиболее благоприятным. В результате спекания компакта DA1 при $T = 1200$ °С, $t = 4$ ч формируется однородная структура с размером зерен $d \approx 200$ нм (см. рис. 7, б). Результаты РФА показали, что материал, полученный при использовании данного режима спекания, полностью стабилизирован в α -модификации Al_2O_3 . Для исходных порошков температура фазового перехода $(\delta + \theta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 составляет $T = 1300$ °С. С помощью дифференциального термического и рентгенофазового анализов зафиксировано обусловленное взрывной обработкой снижение температуры фазового перехода на 210 °С.

Измерения распределения микротвердости по радиусу образца, выполненные для компакта DA1, свидетельствуют об однородности структуры материала (см. рис. 1). Для этого образца получены наиболее высокие средние значения $H_V = 23.5$ ГПа. Микротвердость данного компакта при относительной плотности 0.97 превышает значения, указанные для монокристалла корунда, которые находятся в интервале $19.0 \div 22.7$ ГПа [38] в зависимости от ориентации оси индентора к главной оси кристалла. Перед измерением микротвердости исследуемых образцов проводились контрольные измерения на монокристалле сапфира. Полученные значения микротвердости $H_V = 21.26$ ГПа коррелируют со справочными данными.

Характеристики материалов, полученных при использовании оптимальных режимов спекания, приведены в табл. 4.

Таблица 4

| Образец | Режим спекания | ρ , г/см ³ (γ) | H_V , ГПа |
|---------|----------------|---|-------------|
| АА4 | 1200 °С; 3 ч | 3.85 (0.97) | 18.86 |
| АТ3 | 1300 °С; 0.5 ч | 3.81 (0.96) | 20.13 |
| DA1 | 1200 °С; 4 ч | 3.86 (0.97) | 23.5 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований по взрывному прессованию нанопорошков оксида алюминия показали, что для получения компактов с наноразмерной структурой необходимо использование исходных сред с высокой начальной плотностью и (или) использование в качестве исходного материала метастабильных модификаций оксида.

Исследованы особенности взрывного прессования керамических нанопорошков. Показано, что по сравнению с крупнокристаллическими материалами при компактировании нанопорошков значительно возрастает доля вещества, прогретого во фронте ударной волны, и выравнивание температуры до равновесной происходит в области высоких давлений. Высказано предположение, что спекание обеспечивается преимущественно за счет материала, составляющего искаженный поверхностный слой наноразмерных частиц.

Высокоинтенсивное импульсное воздействие на наноразмерные порошки приводит к понижению температуры последующего спекания до 1200 °С, что на 400 °С ниже традиционной температуры спекания для данных материалов.

Проведенные экспериментальные исследования по определению закономерностей формирования структуры керамики при различных параметрах взрывного компактирования и спекания наноразмерных порошков Al_2O_3 позволили получить керамику, характеризующуюся наноструктурой (размер зерна ≈ 200 нм), высокими значениями плотности (97 % от теоретической) и микротвердости (до 23.5 ГПа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
2. Mishra R. S., Leshar C. E., Mukherjee A. K. Nanocrystalline alumina by high pressure sintering // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225–227. P. 617–622.
3. Иванов В. В. Получение наноструктурных керамик с использованием магнитно-импульсного прессования порошков: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург, 1998.
4. Андриевский Р. А. Новые сверхтвердые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений: достижения и перспективы // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Ч. 1. С. 23–31.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1–29.
6. Gleiter H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives // NanoStructured Materials. 1995. V. 6. P. 3–14.
7. Баринов С. М., Шевченко В. Я. Прочность технических керамики. М.: Наука, 1996.
8. Петрунин В. Ф. Ультрадисперсные порошки и нанокристаллы — два типа ультрадисперсных систем // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Ч. 1. С. 5–11.
9. Алымов М. И. Методы получения и механические свойства нанокристаллических материалов // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. тр. IV Всерос. конф. М.: МИФИ, 1999. С. 293–296.
10. Adair J. H., Wills R. R., Linse V. D. Dynamic compaction of ceramic powders // 19th Univ. Conf. Emergent Process Methods for High Technology Ceramics / R. F. Davis, H. Palmour, R. L. Porter (Eds). New York: Plenum Press, 1984. P. 639–655. (Mater. Sci. Res.; V. 17).
11. Kim K. Y., Batchelor A. D., More K. L., Palmour H. Rate controlled sintering of explosively shock-conditioned alumina powders // Ibid. P. 749–764.
12. Hoening C. L., Yust C. S. Explosive compaction of AlN, amorphous Si_3N_4 , boron, and Al_2O_3 ceramics // Ceram. Bull. 1981. V. 60, N 11. P. 1175–1224.
13. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом. М.: Мир, 1990.
14. Галкина Е. Г., Ададунов Г. А., Капитанов Е. В. и др. Влияние метода уплотнения ультрадисперсных порошков никеля на тонкую структуру и микротвердость компактов // Физикохимия ультрадисперсных систем. М.: Наука, 1987. С. 192–196.
15. Штерцер А. А. Взрывное компактирование порошковых материалов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1999.
16. Lin E. E., Medvedkin V. A., Novikov S. A. Compaction of ultradisperse diamonds by weak shock wave // Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena. 1995. P. 89–92.
17. Gao J., Qin J., Xu X., Zhu R. Explosive consolidation of Si_3N_4 Powder // Ibid. 1995. P. 139–147.
18. Чжан Ю. Цз., Ли С. Цз., Сунь Г. Л., Ван С. Х. Получение объемных образцов ИТО-керамики взрывным компактированием и спеканием нанопорошков // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 2. С. 114–122.
19. Pruemmer R., Weimar P. Explosive consolidation of nanopowders // Interceram. 2002. V. 51, N 6. P. 394–397.

20. Букаемский А. А. Получение новых ультрадисперсных материалов и исследование их свойств: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 1995.
21. Букаемский А. А., Авраменко С. С., Тарасова Л. С. Ультрадисперсный α - Al_2O_3 . Взрывной метод синтеза и свойства // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 112–118.
22. Букаемский А. А., Белашапко А. Г., Пузырь А. П. Физико-химические свойства порошка Al_2O_3 взрывного синтеза // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 119–125.
23. Дерibas А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1980.
24. Москвичев В. В., Махутов Н. А., Букаемский А. А., Федорова Е. Н. и др. Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов технических систем. Новосибирск: Наука, 2002.
25. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974.
26. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н. А. Торопов, Н. А. Барзаковский, В. П. Лапин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова. Л.: Наука, 1970.
27. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
28. Букаемский А. А., Тарасова Л. С., Федорова Е. Н. Исследование особенностей фазового состава и стабильности ультрадисперсного Al_2O_3 взрывного синтеза // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2000. № 5. С. 60–63.
29. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
30. Адаменко Б. Г., Пашков П. О., Тамбовцева Л. Н. Воздействие ударно-волновой обработки на фазовые превращения в окиси алюминия // Порошковая металлургия. 1978. № 10. С. 93–97.
31. Новиков В. И., Трусов Л. И., Лаповок В. Н., Гелейшвили Т. П. Особенности роста частиц ультрадисперсных порошков при спекании // Порошковая металлургия. 1984. № 3. С. 29–35.
32. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening filed aluminium and wolfram // Acta Metallurgica. 1953. N 1. P. 22–31.
33. Бацанов С. С. Ударное сжатие неорганических материалов // Физические методы исследования неорганических материалов. М.: Наука, 1981. С. 71–82.
34. Heckel R. W., Youngblood J. L. X-Ray line broadening study of explosively shocked MgO and α - Al_2O_3 powders // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51, N 7. P. 398–401.
35. Prummer R., Ziegler G. Structure and annealing behavior of explosively compacted alumina powder // Powder Metallurgy Int. 1977. V. 9, N 1. P. 11–14.
36. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука, 1992.
37. Kondo K. I., Soga S., Sawaoka A. Shock compaction of silicon carbide powder // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 1033–1048.
38. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. М.: Металлургия, 1978.
39. Wefers K. Nomenclature, preparation, and properties of aluminum oxides, oxide hydroxides, and trihydroxides // Alumina Chemicals Science and Technology Handbook / L. D. Hart (Ed.). The Amer. Ceram. Soc., Inc. 1990. P. 13–22.
40. Минералы: Справочник / Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1965. Т. 2, вып. 2.

*Поступила в редакцию 1/IV 2005 г.,
в окончательном варианте — 3/IV 2008 г.*