

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, РАЗМЕРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ «ГИДРООКСИД — ОКСИД АЛЮМИНИЯ» ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А. А. Букаемский, Н. А. Соседов, Л. С. Тарасова

Научно-исследовательский физико-технический институт КГУ, 660036 Красноярск
buksir@nifti.krasnoyarsk.ru

Предложен метод изучения последовательности фазовых переходов в порошковых материалах при ударно-волновом воздействии. Показано, что в системе «гидрооксид — оксид алюминия» последовательность фазовых превращений при ударно-волновом воздействии следующая: байерит \rightarrow бемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено отсутствие переходных высокотемпературных модификаций оксида алюминия. Разработан способ получения субмикронного порошка оксида алюминия, позволяющий получать материал с контролируемым фазовым составом, в том числе в термодинамически стабильной α -модификации Al_2O_3 . Исследованы особенности морфологического строения, фазовые и структурные характеристики порошков после ударно-волнового воздействия.

Ключевые слова: ударно-волновое воздействие, фазовые переходы, система «гидрооксид — оксид алюминия», размер нанокристаллитов.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы в системе «гидрооксид — оксид алюминия» при термическом воздействии и нормальном давлении исследованы достаточно подробно [1–3]. Фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ [1] позволяет анализировать фазовые и химические превращения в гидрооксидах и низкотемпературных (водосодержащих) оксидах алюминия. В [1, 2] для высокотемпературных модификаций Al_2O_3 определены температуры фазовых переходов в зависимости от условий получения порошка. В [3] рассмотрены размерные и морфологические изменения в материале при нагреве.

В работах [4, 5] исследовано воздействие ударно-волновой обработки на γ -модификацию Al_2O_3 . Эксперименты проводились по традиционной ампульной схеме сохранения вещества. Показано, что степень перехода γ -фазы в термодинамически стабильную α -модификацию оксида зависит от амплитуды и длительности ударно-волнового воздействия. Для полной стабилизации фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходим мощный заряд прессованного тротила. Изменение размеров и морфологии отдельных частиц не исследовалось, так как целью работы было получение компактного материала.

Существует ряд работ [6, 7] по синтезу различных модификаций оксида алюминия, образующихся при горении или детонацион-

ном разложении смеси гексогена и гиббсита в толстостенных металлических сосудах (бомбах Бихеля). Показана [6] возможность стабилизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также новых фаз оксида, например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование массивных металлических оболочек вокруг заряда приводит к образованию сложных оксидов [7]. В [8] исследовали ударно-волновое воздействие на гиббсит по ампульной схеме. При использовании заряда октогена не происходило образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом материал стабилизировался в новой модификации оксида алюминия, названной авторами $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако приведенные рентгенометрические данные позволяют идентифицировать данную фазу как оксинитрид алюминия.

Другие возможные последовательности фазовых превращений гидрооксидов и оксидов алюминия при импульсных воздействиях практически не изучались. Важность таких исследований обусловлена как практической значимостью данного материала (оксида алюминия), так и возможностью получения новых сведений о поведении вещества при импульсном высокоэнергетическом воздействии. Кроме того, представляет интерес получение порошковых материалов с новыми свойствами при экстремальных (взрывных) условиях синтеза.

Целью данной работы является изучение последовательности фазовых переходов в

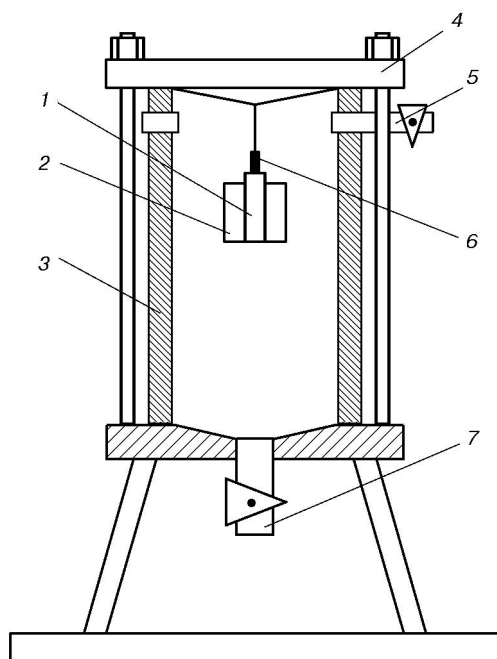


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 — внутренний цилиндр, 2 — внешний цилиндр,
3 — взрывная камера, 4 — крышка, 5, 7 — кран,
6 — заряд

гидроксидах алюминия (байерит, бемит) при ударно-волновом воздействии и исследование физико-химических свойств синтезированных порошков.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный материал — гидроксид алюминия — представляет собой порошок белого цвета с насыпной плотностью $\rho = 0,75 \text{ г/см}^3$.

Схема экспериментов приведена на рис. 1. Экспериментальная сборка представляет собой два коаксиальных цилиндра с общим дном. Радиус внутреннего цилиндра во всех сборках был постоянным ($R_{ВВ} = 10 \text{ мм}$), радиус внешнего ($R_{Сб}$) изменялся от 11,5 до 22,5 мм. Во внутренний цилиндр засыпали гексоген, который подтрамбовывали до плотности $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$. Во внешний цилиндр помещался исследуемый материал.

Ударно-волновому воздействию подвергался порошок или его смесь с водой в пропорции 3:2. Плотность суспензии $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$.

Экспериментальная сборка помещалась в центр герметичной взрывной камеры из нержавеющей стали объемом 24 дм^3 , которая закрывалась крышкой. Инициирование взрыва про-

водили электроискровым методом с верхнего торца заряда взрывчатого вещества (ВВ). После подрыва через кран 5 сбрасывалось избыточное давление и осуществлялась вентиляция взрывной камеры. Сбор синтезированного порошка осуществлялся через кран 7 в нижней части взрывной камеры.

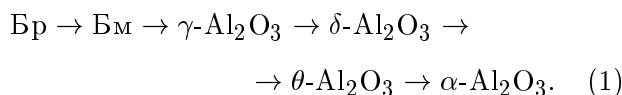
Исходный и обработанные взрывом порошки исследовались методами электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-100S со сканирующей приставкой EM-ASID-4), рентгенофазового и структурного анализов (автоматизированный комплекс ДРОН-3), дифференциально-термического анализа (дериватограф фирмы MOM).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют, что исходный порошок состоит из крупных (до 20 мкм) и субмикронных частиц (рис. 2, а). Структура крупных частиц слоистая. Массовое содержание крупной фракции в порошке $\approx 50 \%$. Субмикронные частицы преимущественно неправильной формы, у некоторых наблюдается огранка.

По данным рентгенофазового анализа исходный порошок представляет собой смесь двух фаз: тригидроксида алюминия (байерит) и моногидроксида алюминия (бемит) (рис. 3, а). Ширина дифракционных максимумов для бемита (Бм) больше, чем у байерита (Бр). Это связано с тем, что при отжиге байерита образование бемита происходит при удалении кристаллизационной воды из решетки, что сопровождается дроблением материала [3].

Согласно [1–3] для данных гидроксидов характерна следующая последовательность фазовых переходов:



Температуры переходов и наличие промежуточных фаз сильно зависят от метода получения и свойств исходного материала и от условий нагрева [2]. Например, в последовательности (1) возможно отсутствие бемита, но только при длительной выдержке байерита в вакууме при температуре $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$. В этом случае стабилизация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит через

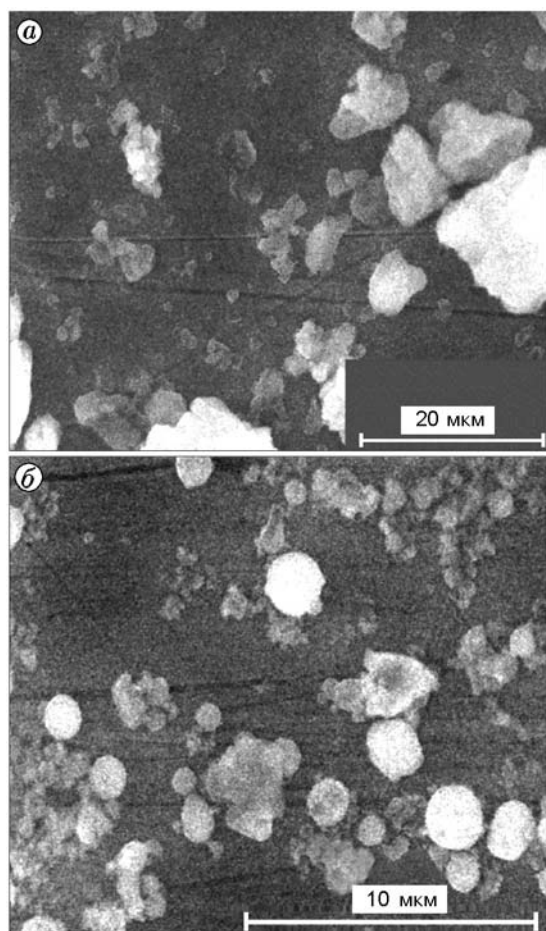


Рис. 2. Типичные фотографии частиц исходного порошка (а) и порошков после ударно-волновой обработки при $r = 1,15$ (б)

образование аморфной модификации оксида — ρ - Al_2O_3 . При использовании плохо окристаллизованного бемита в последовательности (1) может отсутствовать фаза δ - Al_2O_3 .

В работе [3] изучены кристаллографические аспекты образования из гидроксидов единственной термодинамически стабильной α -фазы Al_2O_3 и теоретически обоснована необходимость формирования промежуточных метастабильных фаз (γ -, δ -, θ - Al_2O_3). Это связано с тем, что наиболее простым переходом от кристаллической структуры бемита является переход к кристаллической решетке типа шпинели, а не к тригональной, характерной для корунда. Структура γ - Al_2O_3 относится к структуре шпинели дефектного типа с незначительным тетрагональным искажением кубической решетки. Модификация δ - Al_2O_3 име-

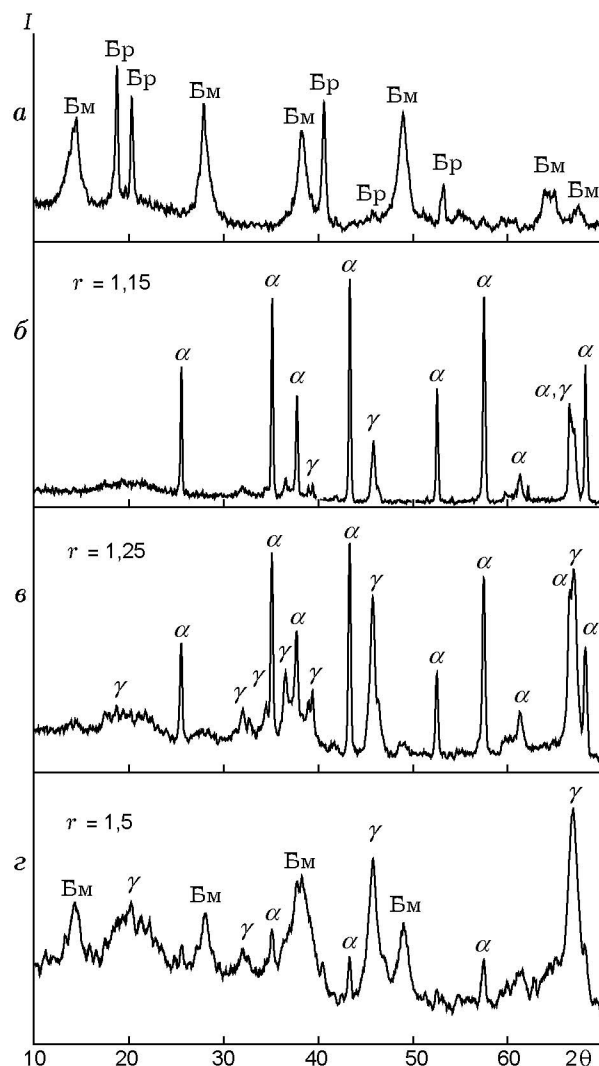


Рис. 3. Рентгенограммы исходного порошка (а) и порошков, обработанных взрывом при $r = R_{сб}/R_{ВВ} = 1,15$ (б), 1,25 (в), 1,5 (г)

ет кристаллическую решетку, которую можно рассматривать как сверхструктуру трех элементарных ячеек шпинели, а θ - Al_2O_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии и обладает деформированной структурой шпинелевого типа.

Многообразие метастабильных модификаций определяется различным распределением катионов алюминия по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам кислородной подрешетки, а последовательность фазовых изменений отражает степень упорядоченности ионов Al^{3+} [9]. Кроме того, превращение материала в α - Al_2O_3 сопровождается перераспределени-

ем атомов кислорода из кубической упаковки в гексагональную.

Зависимость последовательности фазовых превращений от многочисленных факторов определяет необходимость исследовать цепочку превращений в каждом конкретном случае.

При исследовании исходного порошка дифференциально-термическим (ДТА) методом установлено, что на кривой ДТА присутствуют три ярко выраженных эндотермических эффекта — при $T = 140, 326, 480$ °С. Первый (в интервале $T = 80 \div 240$ °С) связан с удалением из материала влаги адсорбированных газов. При этом масса образца уменьшается на 5,2 %. Второй эндотермический эффект ($T = 240 \div 380$ °С) связан с отделением кристаллизационной воды и переходом тригидрооксида алюминия в моногидрооксид. При этом уменьшение массы составляет 10,4 %. Третий эндотермический эффект ($T = 380 \div 600$ °С) соответствует переходу моногидрооксида в оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и сопровождается потерей 9,1 % массы. При $T > 600$ °С на кривой ДТА не наблюдается тепловых эффектов, масса навески уменьшается незначительно (1,7 %). Суммарное уменьшение массы образца в исследованном диапазоне температур составляет 26,4 %. Наблюдаемые температуры переходов Бр \rightarrow Бм и Бм \rightarrow $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо совпадают с данными [1–3].

По результатам ДТА для изучения последовательности фазовых переходов в исходном порошке при нагреве выбраны следующие температуры отжига: 600, 900, 1000, 1200, 1300 °С.

Результаты рентгенофазового анализа порошков свидетельствуют о том, что после отжига при $T = 600$ и 900 °С материал стабилизируется в γ -модификации Al_2O_3 . При $T = 1000$ °С наблюдается смесь δ - и γ -фаз оксида. При $T = 1200$ °С фиксируется $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а отжиг при $T = 1300$ °С стабилизирует материал в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, можно утверждать, что в исследуемом материале при термическом воздействии последовательность фазовых переходов полностью совпадает с (1).

Для серии экспериментов с водной суспензией результаты рентгенофазового анализа порошков после ударно-волновой обработки приведены на рис. 3, б–г. Видно, что порошки состоят из байерита, бемита, γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем содержание данных фаз в значитель-

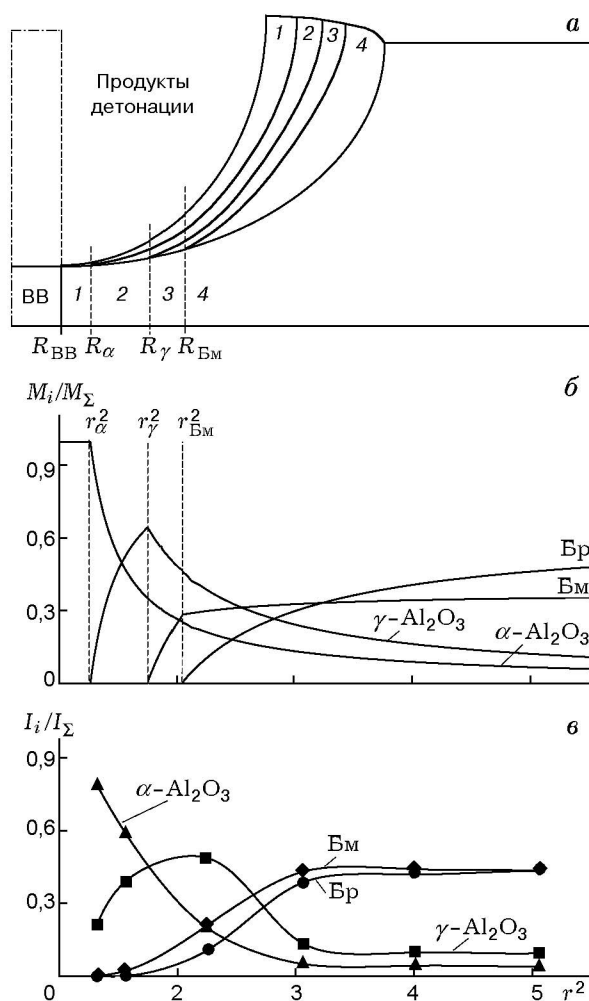


Рис. 4. Схема послойного фазового разделения вещества при ударно-волновом воздействии (а), результаты расчетов по предложенной модели относительно массового содержания (M_i/M_{Σ}) гидрооксидов и оксидов алюминия (б), данные рентгенофазового анализа (в) по относительным интенсивностям I_i/I_{Σ} линий рентгеновской дифракции для синтезированных порошков

ной степени определяется толщиной слоя суспензии, т. е. зависит от параметров ударно-волнового воздействия. Следует отметить, что во всех обработанных взрывом порошках отсутствуют высокотемпературные фазы (δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

На рентгенограммах исследуемых порошков измерялись амплитуды 100 %-х дифракционных максимумов для наблюдаемых фаз байерита, бемита, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — I_{Bp} , I_{Bm} , I_{γ} , I_{α} соответственно. Далее эти интенсивности нормировались на сумму интенсивностей

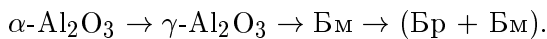
(I_Σ) фаз, присутствующих в данном порошке. Результаты обработки рентгенограмм приведены на рис. 4, в.

При толщине слоя 1,5 мм ($r = R_{сб}/R_{ВВ} = 1,15$) полученный порошок состоит преимущественно из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание γ -фазы незначительно (рис. 3, б). При $r = 1,25$ содержания фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сравнимы (рис. 3, в). Дальнейшее увеличение слоя суспензии до 5 мм приводит к преимущественной стабилизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; интенсивности линий бемита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сравнимы (рис. 3, г).

В экспериментах с $r > 1,75$ фазовый состав синтезированных порошков аналогичен составу исходного материала, а при $r = 1,75$ наблюдается максимальное содержание бемита, которое с увеличением толщины слоя до 10 мм падает и приближается к содержанию в исходном порошке ($c = I_{Бм}/(I_{Бм} + I_{Бр}) = 0,37$).

Состав полученных порошков можно объяснить следующим образом. По схеме эксперимента слой исходной суспензии нагружается от контактирующего с ним заряда ВВ (рис. 4, а). В граничном с ВВ подслое 1 материала реализуются максимальные значения давления p и температуры ударного сжатия T , которых достаточно для стабилизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По мере распространения ударной волны по слою материала ее интенсивность затухает. При уменьшении параметров p , T до определенного значения становится энергетически выгодным образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что и происходит в подслое 2 суспензии. Последующего уменьшения параметров достаточно только для перехода байерита в бемит (подслой 3). Далее в порошке не происходит каких-либо изменений фазового состава исходного материала (подслой 4).

Таким образом, при динамическом воздействии происходит разделение ударно-сжатого слоя вещества на подслои, отличающиеся фазовым составом. В направлении от контактирующей с ВВ поверхности наблюдается следующая последовательность:



Обозначим внешние радиусы соответствующих подслоев R_α , R_γ , $R_{Бм}$, $R_{Бр}$ и перейдем к безразмерным параметрам r_α , r_γ , $r_{Бм}$, $r_{Бр}$, используя в качестве масштаба величину $R_{ВВ}$. Исходя из цилиндрической симметрии экспериментальной сборки можно получить зависимости массы порошков определенного фазового состава (M_α , M_γ , $M_{Бм}$ и $M_{Бр}$) от относительного

радиуса сборки r :

$$1 < r < r_\alpha: M_\Sigma = M_\alpha, M_\alpha/M_\Sigma = 1;$$

$$r_\alpha < r < r_\gamma: M_\Sigma = M_\alpha + M_\gamma, \\ M_\alpha/M_\Sigma = (r_\alpha^2 - 1)/(r^2 - 1), \\ M_\gamma/M_\Sigma = (r^2 - r_\alpha^2)/(r^2 - 1);$$

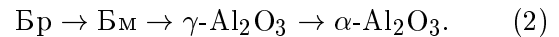
$$r_\gamma < r < r_{Бм}: M_\Sigma = M_\alpha + M_\gamma + M_{Бм}, \\ M_\alpha/M_\Sigma = (r_\alpha^2 - 1)/(r^2 - 1), \\ M_\gamma/M_\Sigma = (r_\gamma^2 - r_\alpha^2)/(r^2 - 1), \\ M_{Бм}/M_\Sigma = (r^2 - r_\gamma^2)/(r^2 - 1);$$

$$r_{Бм} < r: M_\Sigma = M_\alpha + M_\gamma + M_{Бм} + M_{Бр}, \\ M_\alpha/M_\Sigma = (r_\alpha^2 - 1)/(r^2 - 1), \\ M_\gamma/M_\Sigma = (r_\gamma^2 - r_\alpha^2)/(r^2 - 1), \\ M_{Бм}/M_\Sigma = ((r_{Бм}^2 - r_\gamma^2) + \\ + c(r^2 - r_{Бм}^2))/(r^2 - 1), \\ M_{Бр}/M_\Sigma = (1 - c) \times \\ \times (r^2 - r_{Бм}^2)/(r^2 - 1),$$

где M_Σ — полная масса синтезированного порошка, c — массовая доля бемита в исходном материале.

Результаты расчетов приведены на рис. 4, б. Видно, что расчетные зависимости качественно коррелируют с экспериментальными данными. Этот факт подтверждает справедливость высказанного выше предположения о разделении ударно-сжатого вещества на подслои, отличающиеся фазовым составом.

Полученные результаты позволяют восстановить последовательность фазовых переходов в системе «гидрооксид — оксид алюминия» при ударно-волновом воздействии:



К сожалению, не представляется возможным экспериментально определить тарировочные зависимости, связывающие отношения $M_{Бр}/M_\Sigma$, $M_{Бм}/M_\Sigma$, M_γ/M_Σ , M_α/M_Σ с соответствующими рентгенометрическими данными — $I_{Бр}/I_\Sigma$, $I_{Бм}/I_\Sigma$, I_γ/I_Σ , I_α/I_Σ . Однако для качественных оценок логично предположить пропорциональность соответствующих величин.

Статистическая обработка экспериментальных данных (см. рис. 4, в) позволяет оценить значения внешних радиусов подслоев. Для данной серии экспериментов $r_\alpha = 1,13$, $r_\gamma = 1,32$, $r_{Бм} = 1,40$.

В экспериментах с сухим порошком наблюдается аналогичная картина фазового расщепления материала под действием ударной волны. Основное отличие заключается в существенном увеличении толщин подслоев. Например, значение r_α возрастает до 1,82, т. е. при толщине слоя исходного материала менее 8,2 мм синтезированный порошок состоит только из α -модификации оксида. Это связано с тем, что в данном случае реализуются более высокие температуры ударного сжатия по сравнению с экспериментами с суспензией порошка.

Сопоставляя последовательности фазовых переходов при отжиге (1) и ударно-волновом воздействии (2), можно заметить, что в последнем случае отсутствуют высокотемпературные δ - и θ -модификации оксида. По-видимому, необходимые перераспределения катионов алюминия и перегруппировка кислородной подрешетки происходят непосредственно во фронте ударной волны за счет деформационного искажения кристаллической решетки.

Таким образом, данную постановку экспериментов можно рассматривать как метод исследования фазовых переходов в веществе при ударно-волновом воздействии. В отличие от существующих ампульных методов появляется возможность проследить последовательность фазовых превращений и расширить класс исследуемых материалов. В частности, можно исследовать гидроксиды металлов, содержащие в своем составе значительное количество воды, в то время как при использовании ампульных схем необходимо предпринимать специальные меры для сохранения вещества. Следует отметить простоту реализации проводимых экспериментов, а также обработки и интерпретации полученных результатов.

Интересно сравнить полученные нами результаты с данными [4]. В работе [4] исследовался фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ в оксиде алюминия при взрывной обработке порошка с использованием ампульной схемы экспериментов. Для полного перехода в α -модификацию оксида применялся мощный заряд прессованного тротила толщиной 50 мм, что определяло значительную металлоемкость конструкции сохранения и, вероятно, небольшое количество обработанного материала. В наших экспериментах с сухим порошком при незначительной массе заряда менее мощного ВВ (гексоген, 12 г) масса материала, стабилизированного в

Таблица 1

| Порошок | r | $d_{0,5}$, нм | σ |
|-------------------------|------|----------------|----------|
| Исходный | — | 236 | 1,63 |
| Обработанный взрывом | 1,15 | 137 | 1,74 |
| | 1,25 | 145 | 1,67 |
| | 1,5 | 157 | 1,70 |
| | 2 | 193 | 1,71 |

α -модификации, в три раза превысила количество используемого ВВ и составила ≈ 35 г.

Результаты электронной микроскопии порошков, полученных в экспериментах с водной суспензией, свидетельствуют о том, что в них отсутствуют крупные частицы микронных размеров. По сравнению с исходным материалом частицы более сфероидизированы (см. рис. 2, б). Некоторые частицы имеют правильную сферическую форму и обладают большей электронной плотностью. Это позволяет предположить, что в процессе ударно-волновой обработки они проходят через стадию расплава. Количество сферических частиц максимально для эксперимента с относительным радиусом сборки $r = 1,15$ и уменьшается по мере увеличения толщины слоя суспензии.

На электронно-микроскопических снимках измерялся диаметр частиц и строилось их распределение по размерам. Характер распределения — логарифмически нормальный для всех исследуемых порошков. Параметры распределений — среднечисленный диаметр $d_{0,5}$ и дисперсия σ — приведены в табл. 1. Для исходного порошка $d_{0,5} = 236$ нм, $\sigma = 1,6$. Следует отметить, что в данном случае распределение строилось только для субмикронной фракции порошка, так как количество крупных частиц незначительно.

Для обработанных взрывом порошков ($r \leq 1,5$) среднечисленный диаметр частиц меняется незначительно: от 137 нм при $r = 1,15$ до 157 нм при $r = 1,5$, что практически в два раза меньше значения $d_{0,5}$ субмикронной фракции исходного порошка. При толщине слоя суспензии 10 мм ($r = 2$) среднечисленный диаметр частиц возрастает до 193 нм и приближается к значению $d_{0,5}$ исходного порошка.

Видно, что размер области (при $r \leq 1,5$), где диаметр частиц практически постоянен и не зависит от интенсивности ударно-волнового воздействия, коррелирует с внешним радиусом

подслоя вещества, претерпевающего фазовый переход тригидрооксида (Br) в моногидрооксид (Bm): $r_{Bm} = 1,40$. Это позволяет предположить следующий механизм дробления исходного порошка при ударно-волновом воздействии. Образование моногидрооксида и кристаллических фаз оксида сопровождается выделением из материала кристаллизационной воды, которая за короткое время ударно-волнового сжатия не успевает выделиться из объема материала. При последующей разгрузке и разлете создается высокое давление водяных паров внутри частиц, что и приводит к их разрушению. Аналогичный механизм дробления наблюдали в [3] в процессе превращения тригидрооксидов алюминия в моногидрооксиды при нагреве.

Безусловно, разрушение исходного материала при ударно-волновом нагружении происходит также и за счет других процессов, характерных для импульсных воздействий (выход ударной волны на свободную поверхность частицы, межчастичное взаимодействие и т. д.), но, по-видимому, предложенный механизм является определяющим.

По данным электронно-микроскопических исследований образцов из серии экспериментов, в которых в качестве исходного материала использовался сухой порошок, после ударно-волнового нагружения материал также состоит из отдельных субмикронных частиц с характерным размером ≈ 150 нм, причем значительно возрастает количество частиц правильной сферической формы.

Удивительным и неожиданным фактом оказалось отсутствие в синтезированном материале спеков, хотя в проведенных экспериментах ударно-волновое сжатие сопровождается интенсивным взаимодействием частиц между собой и разогревом материала. По-видимому, после выхода кристаллизационной воды из объема частиц образовавшиеся водяные пары являются своеобразным демпфером, предотвращающим процессы спекания.

Таким образом, данная постановка экспериментов позволяет получать субмикронный (≈ 150 нм) порошок оксида алюминия с контролируемым фазовым составом. Следует особо отметить возможность синтеза порошков, стабилизированных только в термодинамически стабильной α -модификации оксида (подслой 1 на рис. 4, а), что представляет практический интерес. Такой порошок может использовать-

ся, в частности, при получении мелкозернистых керамик и полировальных паст.

Результаты проведенных исследований позволяют предположить, что частицы правильной сферической формы (рис. 2, б) стабилизированы в α -модификации оксида. Правильная сферическая форма частиц свидетельствует о прохождении материала через расплав, а отсутствие спеков — об их индивидуальном остывании.

Интересен факт стабилизации частиц субмикронных размеров при остывании расплава в α -модификации оксида. Так, например, в работе [10] специально исследовалась возможность получения субмикронного порошка α - Al_2O_3 за счет нагрева газозвеси частиц до высоких температур. Было показано, что независимо от фазового состава исходного порошка (α -, γ - Al_2O_3) при охлаждении частиц размером менее 0,5 мкм, прошедших через расплав, материал стабилизируется в высокотемпературных метастабильных модификациях оксида (θ - и δ - Al_2O_3). Аналогичные экспериментальные результаты получены при выращивании нитевидных кристаллов из расплава [11] и при нанесении газотермических покрытий [12]. В последней работе теоретически обосновано, что при быстром охлаждении расплава термодинамически выгоднее образование метастабильных фаз оксида алюминия, а не стабильной фазы α - Al_2O_3 .

В нашем случае нагрев частиц до температуры плавления происходит во фронте ударной волны. Последующему быстрому остыванию материала до равновесной температуры способствует малый размер частиц, их изолированность друг от друга и наличие в системе воды. Для частиц диаметром ≈ 200 нм характерное время остывания можно оценить как $t \approx 0,25d^2/\chi = 10^{-2}$ мкс, где $\chi = 1,1 \cdot 10^{-2}$ см²/с [13] — коэффициент температуропроводности. Такие времена значительно меньше длительности ударно-волнового воздействия. Следовательно, кристаллизация вещества происходит еще при высоком давлении, что, по-видимому, и приводит к стабилизации материала в α -модификации оксида.

Рентгеноструктурный анализ обработанных порошков показал, что ударно-волновое воздействие оказывает различное влияние на материал, стабилизированный в α - или γ -модификации оксида алюминия.

Известно, что взрывная обработка порош-

Таблица 2

| № п/п | Условия эксперимента | a , Å | L , нм | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{0,5}$, % |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|----------|---|
| Эксперименты с суспензиями | | | | |
| 1 | $r = 1,15$ | $7,940 \pm 0,017$ | 39 | 0,12 |
| 2 | $r = 1,25$ | $7,935 \pm 0,013$ | 26 | 0,14 |
| 3 | $r = 1,5$ | $7,916 \pm 0,016$ | 11 | 0,11 |
| Эксперименты с сухим порошком | | | | |
| 4 | $r = 1,25$ | $7,951 \pm 0,013$ | 59 | 0,43 |
| 5 | $r = 2,0$ | $7,928 \pm 0,013$ | 24 | 0,33 |
| Эксперименты с отжигом порошков | | | | |
| 600 °С | | $7,911 \pm 0,020$ | 6 | 0,07 |
| 900 °С | | $7,924 \pm 0,015$ | 9 | 0,08 |
| Данные каталога ASTM | | | | |
| — | | 7,9004 | — | — |

ков в ампулах сохранения [4, 14] приводит к значительному активированию материала. Это проявляется в повышенной скорости усадки взрывного компакта при последующем спекании и, кроме того, в увеличении уровня микродеформаций кристаллической решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{0,5}$ и уменьшении размера областей когерентного рассеяния (L).

Однако в специально проведенных нами исследованиях по спекаемости порошков, обработанных взрывом и стабилизированных в α -модификации Al_2O_3 , не зафиксировано повышения скорости усадки по сравнению со стандартными материалами. Сравнительный анализ рентгенометрических данных для обработанных порошков и порошков после отжига при $T = 1300$ °С показал идентичность характеристик линий рентгеновской дифракции (интегральная полуширина, интенсивность, угловое положение). По-видимому, для порошка, стабилизированного в α -модификации, отсутствие активирования материала в результате ударно-волновой обработки связано с наличием в системе воды, выступающей в качестве демпфера между частицами, а также с прохождением материала через расплав.

Рентгенометрические данные γ -модификации Al_2O_3 исходного порошка после отжига при $T = 600$ °С близки к значениям, приведенным в каталоге ASTM (№ 10-425). γ - Al_2O_3 является низкотемпературной кристаллической модификацией и содержит до 2 % структурно-

связанной воды [1, 3] в зависимости от температуры отжига. Поэтому отжиг исходного порошка при $T = 900$ °С, сопровождающийся удалением гидроксильных групп из материала, приводит к смещению дифракционных линий в сторону меньших углов, что соответствует увеличению параметра кристаллической решетки a с 7,911 до 7,924 Å (табл. 2).

Линии рентгеновской дифракции γ - Al_2O_3 для всех синтезированных порошков смещены в сторону меньших углов относительно данных каталога ASTM, причем сдвиг может быть значительным. Например, для плоскости [400] ($2\theta = 45,9^\circ$) сдвиг достигает $0,5^\circ$.

Для обеих серий экспериментов характерная полуширина линий рентгеновской дифракции уменьшается, а их сдвиг относительно данных каталога ASTM увеличивается при возрастании интенсивности ударно-волнового воздействия (последовательность экспериментов: 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1; 5 \rightarrow 4, табл. 2).

Рентгенометрические данные обрабатывались методом Холла — Вильямсона [15], позволяющим разделить вклад микродеформаций кристаллической решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{0,5}$ и размеров областей когерентного рассеяния L в уширение дифракционных линий. Результаты приведены в табл. 2.

В серии экспериментов с суспензиями уровень микродеформаций практически не зависит от условий синтеза. По-видимому, наличие в системе воды предотвращает межчастичное

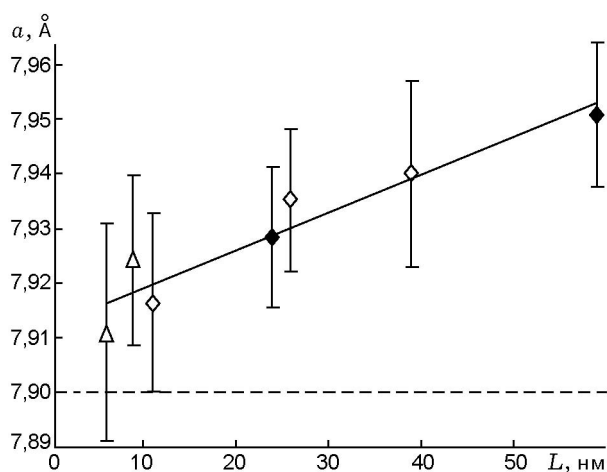


Рис. 5. Зависимость параметра кристаллической решетки a от характерного размера кристаллитов L :

◆ — серия экспериментов с сухим порошком; ◇ — серия экспериментов с водной суспензией; Δ — отжиг, штриховая линия — ASTM

взаимодействие при ударном сжатии.

В экспериментах с сухим порошком значение $\langle \epsilon^2 \rangle^{0,5}$ возрастает с увеличением интенсивности взрывного воздействия, причем уровень микродеформаций значителен и достигает 0,43 %, что сравнимо с данными для ампульных схем [14]. По-видимому, отсутствие свободной воды и наличие только водных паров хотя и препятствуют спеканию частиц, но не исключают их взаимодействия между собой.

Результаты электронно-микроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что синтезированные частицы не являются монокристаллами и состоят из нанокристаллитов.

Значения параметра кристаллической решетки a для исследуемых порошков приведены в табл. 2 и на рис. 5. Видно, что параметр кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ линейно зависит от характерного размера нанокристаллитов (L , нм):

$$a = 6,87 \cdot 10^{-4} L + 7,912 \text{ [Å]}.$$

Следует отметить, что характерный размер области когерентного рассеяния уменьшается при понижении уровня ударно-волнового воздействия (последовательность экспериментов: 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3; 4 \rightarrow 5, табл. 2).

Изменение параметра кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате ударно-волнового воздействия, по-видимому, так же

как и при отжиге, связано с удалением гидроксильных групп, но определяющим фактором является размер нанокристаллитов. Данный эффект характерен для наноразмерных материалов и подробно исследован в [16].

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод изучения последовательности фазовых переходов в порошковых материалах при ударно-волновом воздействии. Исследованы фазовые переходы в системе «гидроксид — оксид алюминия».

2. Установлено, что реализуемая последовательность фазовых превращений: байерит \rightarrow бемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — характеризуется отсутствием переходных высокотемпературных модификаций оксида алюминия.

3. Синтезированы субмикронные порошки оксида алюминия (диаметр частиц ≈ 150 нм) различного фазового состава, в том числе порошки, стабилизированные только в термодинамически стабильной α -модификации.

4. Проведены исследования особенностей морфологического строения, фазового состава и структурных характеристик порошков после ударно-волнового воздействия. Установлена линейная зависимость параметра кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от характерного размера областей когерентного рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торопов Н. А., Берзаковский В. П., Лапин В. В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1970. С. 18–34.
2. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия // Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 191–232.
3. Ханамирова А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983.
4. 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.
5. Адаменко Б. Г., Тамбовцева Л. Н. Фазовые превращения в γ -окиси алюминия при воздействии ударных волн и последующей термической обработке // Физика импульсных давлений. М.: ВНИИОФИ, 1979. № 44 (74).
6. Цвигунов А. Н., Хотин В. Г., Кузнецов С. Е. и др. Детонационный синтез взрывом новой модификации оксида алюминия из

- гиббсита // Стекло и керамика. 1998. № 12. С. 16–20.
7. **Цвигунов А. Н., Хотин В. Г., Васкевич В. В. и др.** Синтез новой модификации оксида алюминия, ганита и цинкита при детонации // Стекло и керамика. 2000. № 11. С. 24–26.
 8. **Цвигунов А. Н., Хотин В. Г., Красиков Ф. С. и др.** Синтез новой модификации оксида алюминия со структурой шпинели при ударно-волновом воздействии на гиббсит // Стекло и керамика. 1999. № 8. С. 16–18.
 9. **Руксби Х. П.** Окислы и гидроокислы алюминия и железа // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1985. С. 415–447.
 10. **Plummer M.** The formation of metastable aluminas at high temperatures // J. Appl. Chem. 1958. N 8. P. 35–44.
 11. **Серов М. М., Егоров О. Н., Вальянов Г. Е. и др.** Оксидные волокна, полученные закалкой расплава // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 2. С. 129–131.
 12. **Вурзель Ф. Б., Хмельник В. А., Назаров В. Ф., Косоручкин Г. В.** О получении газотермических корундовых покрытий // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 3. С. 86–92.
 13. **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. Ceramic Soc., Inc., 1990. P. 13–22.
 14. **Прюммер Р.** Обработка порошкообразных материалов взрывом. М.: Мир, 1990.
 15. **Липсон Г., Стипл Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972.
 16. **Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.** Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.

*Поступила в редакцию 20/VIII 2003 г.,
в окончательном варианте — 16/III 2004 г.*