

скорости реагирования располагается у границы и ограничивается лишь температурой, регулируемой теплоотводом. При термостатированной границе максимум реагирования смещен в глубь слоя и в значительной мере определяется скоростью подвода реагента, что и является причиной вырождения теплового взрыва.

В пределе $a \rightarrow 0$ получим, используя первый член разложения гиперболического тангенса:

$$Fk_* = Bi/e, \quad \Theta_* = 1.$$

Первый случай соответствует сильной диффузии и ничем не отличается от рассмотренного в [2], второй характерен при $D \rightarrow 0$, и легко убедиться, что L из критических условий выпадает, а

$$W(T_0) \sim Q^{-1} D^{-1} c_0^{-1}.$$

Аппроксимируя критические условия в (9) формулой, имеющей правильные пределы $A = e^{-1} \sqrt{4 + a^{-1}}$ (погрешность до 10 % при конечных a) и переходя к параметрам Fk , σ , Bi , получим соотношение

$$Fk_* = \frac{2Bi^2}{e^2 \sigma^2} + \sqrt{\frac{4Bi^4}{e^4 \sigma^2} + \frac{Bi^2}{e^2}},$$

пригодное для всех σ .

Итак, характер режимов неизотермических реакций в пористом слое существенно зависит от типа теплоотдачи. В частности, вырождение теплового самовоспламенения при ослаблении диффузии реагента в слой возможен при ухудшении теплоотдачи от слоя. Функциональные связи таких параметров системы как толщина слоя, тепловой эффект и скорость реакции, коэффициент диффузии и т. д. сильно отличаются в различных предельных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // ЖФХ. — 1939. — 13. — С. 163.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 420 с.

634010, г. Томск,
Государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию 23/ХІІ 1992

УДК 621.7.044.2

С. Н. Кульков, В. Ф. Нестеренко, М. П. Бондарь,
В. А. Симонов, А. Г. Мельников, П. В. Королев

АКТИВАЦИЯ ВЗРЫВОМ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СУБМИКРОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2 - Y_2O_3$

В работе исследовано поведение нанокристаллитной субмикронной керамики $ZrO_2 - Y_2O_3$, полученной методом плазмохимического синтеза при взрывном нагружении. Показано, что динамическое воздействие приводит к качественному изменению морфологии частиц порошка, увеличению запасенной деформационной энергии и фазовому переходу, что способствует активации процесса спекания.

Известно [1], что диоксид циркония обладает четырьмя полиморфными модификациями — моноклинной, тетрагональной, кубической и орторомбической. При этом наличие тетрагонально-моноклинного превращения мартенситного типа обусловило широкое применение данного оксида в качестве конструкционной керамики, обладающей очень высокими механическими

© С. Н. Кульков, В. Ф. Нестеренко, М. П. Бондарь, В. А. Симонов, А. Г. Мельников, П. В. Королев, 1993.

свойствами. В то же время имеющиеся порошки подобных оксидов не всегда обладают удовлетворительной активностью к спеканию вследствие их специфического морфологического строения. В частности, получаемый плазмохимическим способом порошок ZrO_2 имеет вид пустотелых сфер или их обломков со средним размером частиц $\sim 0,5$ мкм, хотя размер кристаллитов в них очень мал и составляет менее 20 нм [2, 3].

Эффективно воздействовать на порошковую среду можно, пропуская через нее ударную волну. При этом может происходить дробление порошка, его механическая активация, способствующая в дальнейшем более активному спеканию [4].

Цель данной работы — изучение влияния ударно-волнового воздействия на морфологию, фазовый состав и их изменение при отжигах порошка диоксида циркония, стабилизированного иттрием.

Необходимо выделить особенности данного исследования:

а) структура исходной нанокристаллитной керамики имеет существенно метастабильный характер, обусловленный процессом ее закалки из расплава. Модификация подобных структур импульсным воздействием представляется новым неизученным направлением исследований. В частности не ясны механизмы дополнительного насыщения кристаллической решетки дефектами в процессе механического воздействия при их высокой исходной плотности, наследуемой из расплавленного состояния. В то же время показано, что импульсное воздействие способно приводить к качественному изменению рекристаллизационных процессов в исходных быстрозакаленных материалах на примере интерметаллического сплава $Ti - 34Al$ [5];

б) традиционные механические способы дробления имеют ограничение на минимально достигаемый размер частиц $\sim 0,5$ мкм. Однако для ряда задач желательно получать размеры частиц в более низком диапазоне. Предел измельчения для ударно-волнового способа нагружения не выяснен. В настоящей работе исследуется возможность уменьшения размера исходных частиц в субмикронном диапазоне.

Материалы и методика эксперимента

Использовался порошок 97 % ZrO_2 — 3 % Y_2O_3 (молярная доля), который получали термическим разложением солей в высокочастотной плазме. Рентгеновские данные показали, что сразу после получения порошок находится в тетрагональной (*t*) модификации.

Ударно-волновое нагружение проводили в цилиндрических стальных ампулах, вокруг которых помещался заряд взрывчатого вещества. Давление во фронте детонации достигало 5 ГПа. Порошки после ударного нагружения отжигали в температурном интервале 600 — 1200 °С в лабораторной печи на воздухе в кварцевых лодочках, время выдержки 10 мин. Все образцы подвергались рентгеновскому анализу на дифрактометре ДРОН-УМ1 с медным фильтрованным излучением. По стандартным формулам [6] рассчитывали содержание фаз в порошке.

Электронно-микроскопические исследования проводили методом реплик в электронном микроскопе TESLA-BS-500 с ускоряющим напряжением 90 кВ.

Результаты

После ударно-волнового нагружения морфология частиц изменяется кардинально: если в исходном состоянии частицы порошка представляли собой полые сферы и крупные части таких сфер, то после прохождения ударной волны через порошковую среду практически не остается крупных частиц (рис. 1). При этом характерно, что распределение по размерам порошинок *D* приближается к распределению кристаллитов *d* в них. На рис. 2 видно, что взрывное воздействие способствует качественному изменению гранулометрического состава порошка исходного субмикронного диапазона.

Согласно данным рентгеновского анализа, кардинально изменяется фазовый состав: если в исходном порошке было 100 % тетрагональной фазы,

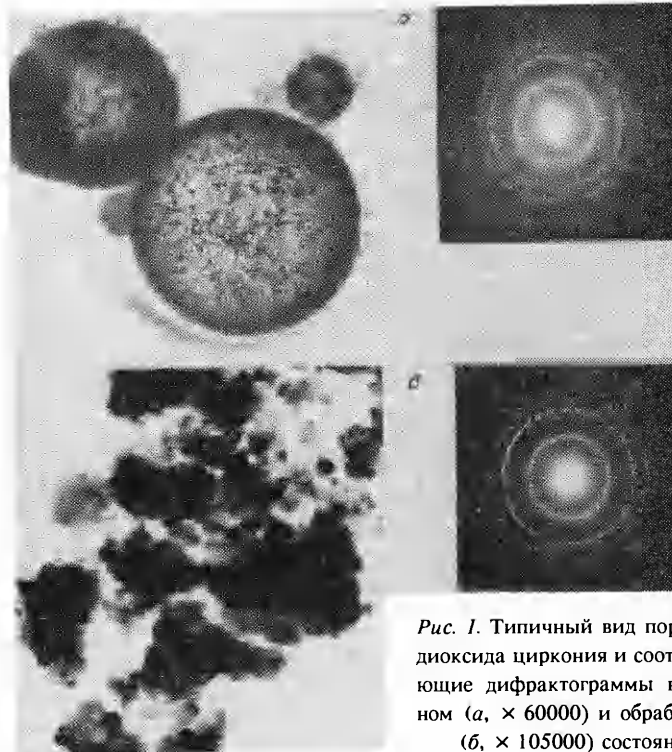


Рис. 1. Типичный вид порошинок диоксида циркония и соответствующие дифрактограммы в исходном (а, $\times 60000$) и обработанном (б, $\times 105000$) состояниях.

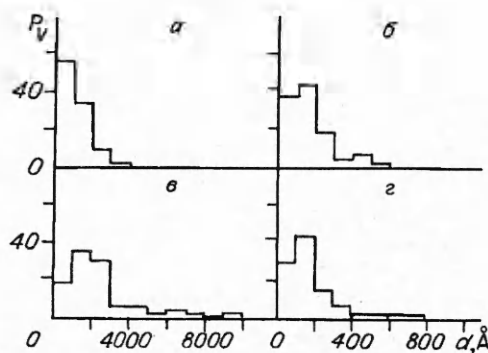


Рис. 2. Распределение частиц порошков (а, в) и кристаллитов в порошках (б, з) по размерам в исходном материале (а, в) и после ударно-волнового воздействия (а, б).

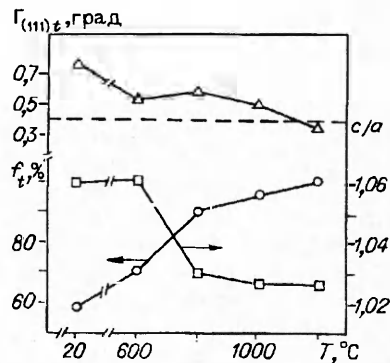


Рис. 3. Изменение количества тетрагональной фазы f_t , ширины линий $\Gamma_{111}z$, степени ее тетрагональности c/a от температуры отжига порошков после ударно-волнового воздействия.

то после ударно-волнового воздействия ее содержание снижается до 58 % и появляется моноклинная (m) фаза. Рентгеновские линии приобретают заметное уширение.

Отжиг образцов после ударно-волнового воздействия приводит прежде всего к постепенному с ростом температуры исчезновению моноклинной фазы, и при 1000 °С видны только следы, а при 1200 °С ее нет совсем (рис. 3). В то же время уменьшается ширина линий (см. рис. 3), и в интервале 1100 — 1200 °С она становится равной ширине линии до воздействия ударной волны (отмечена штриховой линией). Стандартным способом на основе величины расщепления рентгеновских линий (200), (400) определялась величина c/a , характеризующая тетрагональность структуры. Этот параметр, сильно увеличенный после воздействия (до 1,06), резко падает при $T > 600$ °С и приближается к значению 1,025, хорошо согласующемуся с литературными данными [6].

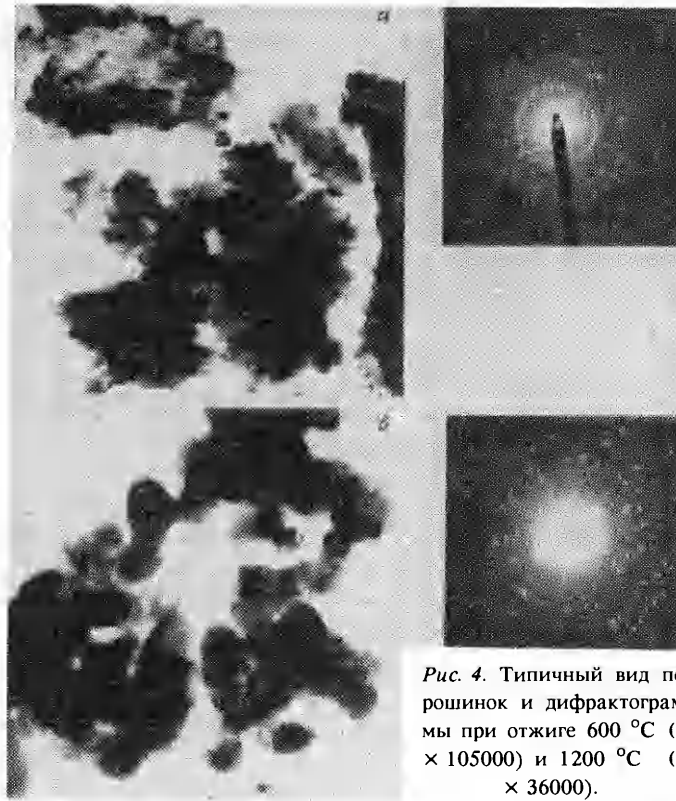


Рис. 4. Типичный вид порошинок и дифрактограммы при отжиге 600 °С (а, $\times 105000$) и 1200 °С (б, $\times 36000$).

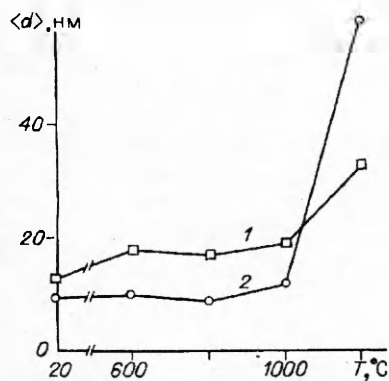


Рис. 5. Изменение среднего размера зерна по данным рентгеноструктурного (1) и электронно-микроскопического (2) анализов от температуры отжига.

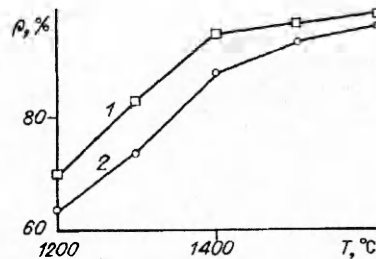


Рис. 6. Зависимость плотности (% к плотности монолита) от температуры при спекании модифицированной керамики (1) и исходной (2).

Отмеченное anomalно высокое значение величины тетрагональности не фиксировалось ранее для соответствующей модификации ZrO_2 . Оно может быть обусловлено как трудностями разделения пиков интенсивности на рентгенограммах, обязанных моноклинной и тетрагональным фазам, так и реальными особенностями структуры метастабильного материала после импульсного воздействия. Однако важным обстоятельством является наличие корреляции между определяемым параметром c/a и другими структурными характеристиками материала (см. рис. 3). Отметим, что значения c/a (при $a \sim b$) также достаточно высокие (1,043) зафиксированы в [7] в ромбической модификации ZrO_2 при фазовом переходе моноклинной фазы в интервалах $p = 2,5 \div 8,0$ ГПа и $T = 300 \div 450$ °С.

Электронно-микроскопический анализ порошков показал, что при $T \leq 1000$ °С нет изменения морфологии частиц и роста зерна (рис. 4, а) и только при 1200 °С появляются округлые поликристаллические частицы,

растущие на месте обломков сфер (рис. 4, б). Выше температуры 1000 °С резко увеличивается средний размер кристаллитов и достигает 60 нм (рис. 5). Все порошки дают очень плохие дифракционные картины и не содержат достаточной информации для разделения тетрагональной и моноклинной фаз. Часть порошинок дает диффузные кольца, что, вероятно, обусловлено сильной их деформацией и процессами вторичной аморфизации из-за гетерогенного разогрева порошка [4, 5].

Можно ожидать, что качественная модификация морфологии частиц, их гранулометрического состава, дополнительное насыщение решетки дефектами структуры и многофазность материала после взрывной обработки будут способствовать активации процесса спекания порошка. Действительно (рис. 6), одинаковая плотность ($\rho > 90\%$) достигается в модифицированном порошке на несколько сот градусов раньше, чем в исходном [3].

Обсуждение

Ударно-волновое воздействие на порошок диоксида циркония, находящегося в тетрагональной форме вследствие стабилизации его иттрием, приводит к неожиданному факту появления моноклинной фазы, так как тетрагональная фаза, полученная быстрым охлаждением из области кубической фазы (t' -фаза [8]), обычно сильно сопротивляется переходу в моноклинную модификацию даже при интенсивном дроблении. В этой связи рассмотрим один из возможных механизмов такого поведения. Электронно-микроскопические исследования показали, что переход в моноклинную фазу не связан с повышением размера зерна, а рост последнего начинается только после отжига при высоких температурах. Этот факт, а также значительное уширение рентгеновских линий свидетельствуют, что в порошке в результате взрывной обработки запасается значительная деформационная энергия, несмотря на исходное сильно дефектное состояние, обусловленное закалкой из расплава.

В нормальном состоянии диоксид циркония, содержащий $3Y_2O_3$ с $d \sim 20$ нм, должен находиться в тетрагональной форме. Хорошо известно, что моноклинная фаза всегда формируется при большем размере зерна, чем тетрагональная, при этом существует некоторый критический размер кристаллита, ниже которого происходит спонтанный переход из моноклинной в тетрагональную форму. В нашем случае такого роста зерна не наблюдается. Это дает основание предполагать, что существует положительная движущая сила для превращения стабильной тетрагональной формы в моноклинную, которая возникает из изменения разницы свободных энергий между двумя фазами. В общем виде можно записать

$$G_t + y_t S_t + W_t < G_m + y_m S_m + W_m, \quad (1)$$

где G — свободная энергия монокристалла; S — удельная поверхностная площадь; y — свободная поверхностная энергия; W — деформационная энергия. Для сферических частиц $S = 6/\rho D$ и уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$G_t + \frac{6y_t}{\rho_t D} + W_t < G_m + \frac{6y_m}{\rho_m D} + W_m$$

или иначе

$$D < D_{кр} = \frac{6}{[(G_t - G_m) + (W_t - W_m)] \left(\frac{y_m}{\rho_m} - \frac{y_t}{\rho_t} \right)},$$

где $D_{кр}$ — критический размер сферической частицы. Таким образом, кристаллит с $D > D_{кр}$ должен превращаться в моноклинную фазу.

На основе данных для y , G и ρ тетрагональной и моноклинной фаз [9, 10], если не учитывать деформационный член в (1), находим $D_{кр} \approx 10$ нм. Оценить величину запасенной деформационной энергии можно по результатам рентгеноструктурного анализа. Если принять, что уширение линий обусловлено только микродеформациями и не связано, как это следует из электронно-микроскопических данных, с уменьшением размеров

кристаллитов, то получаем $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \approx 0,032$. Расчеты, сделанные аналогично [4, 9], для оксидов дают оценку деформационной энергии при таком значении $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$:

$$W = 3 \cdot 10^3 \text{ кал/моль.}$$

Отметим, что используемая величина $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ в ~ 4 раза выше максимальной зафиксированной для моноклинной фазы ZrO_2 после взрывной обработки [4], что соответственно приводит и к увеличению запасенной энергии W . Это значение $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ превышает величину $0,8 \cdot 10^{-2}$, получаемую на основе прочности поликристаллического материала тетрагональной модификации (1,5 ГПа) [11] и модуля Юнга $E = 200$ ГПа. Данное расхождение можно считать допустимым, поскольку предельная величина микродеформаций определяется не макропрочностью образца поликристаллического материала, а скорее его теоретической прочностью. Представление о последней может дать измерение амплитуды упругого предвестника при ударно-волновом деформировании керамики типа Y-PSZ, где получена величина 5,4 ГПа, что соответствует упругой деформации 0,027 [12].

Критический размер зерна с учетом запасенной в результате ударно-волнового воздействия деформационной энергии, приведенной выше, становится равным 3 нм. Удивительно, что данный расчет показал не только принципиальное уменьшение $D_{кр}$ при взрывном воздействии, но и дает значения, близкие к экспериментально измеренным величинам среднего размера кристаллитов $d \geq 10$ нм. Таким образом, до взрывной обработки стабильной, в соответствии с диаграммой состояний, является тетрагональная фаза, а после нее — моноклинная вследствие уменьшения критического размера зерна.

Безусловно, приведенная оценка порядка величин $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ и W не может служить надежным и окончательным доказательством предлагаемого механизма, а служит скорее иллюстрацией его возможности.

На данной стадии исследований нельзя исключить и альтернативный подход, основанный на предположении, что дополнительное уширение рентгеновских линий, наблюдающееся после взрывного нагружения, обязано увеличению дисперсности структуры, несмотря на постоянный размер кристаллитов, например за счет качественной модификации доменной структуры t' -фазы [13].

Таким образом, динамическое нагружение нанокристаллического порошка диоксида циркония приводит к существенному изменению морфологии порошка без увеличения размеров кристаллитов. Такое нагружение приводит к появлению внутренних микроискажений кристаллической решетки тетрагональной фазы, в результате чего формируется моноклинная фаза, появление которой обусловлено уменьшением критического размера зерна. Более того, сама возможность дробления таких малых порошков (менее 0,5 мкм), видимо, обусловлена фазовым превращением при ударно-волновом нагружении порошка. Стоит отметить, что модифицированный взрывом порошок $ZrO_2 - Y_2O_3$ имеет по сравнению с рассмотренными в [14] семнадцатью порошками данной системы (полученными с использованием различных методов синтеза) по крайней мере три специфические особенности: наибольшее значение величины относительной среднеквадратичной микродеформации в сочетании с субмикронным размером частиц и многофазностью состава. Отжиг порошка приводит к высвобождению запасенной деформационной энергии и, как следствие, к исчезновению моноклинной фазы без заметного роста зерна вплоть до $T = 1100$ °С.

Авторы благодарят Т. С. Тесленко за конструктивное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott N. G. Zirconia rich end of the $ZrO_2 - Y_2O_3$ diagram // J. Mater. Sci.— 1975.— 10.— P. 1527.
2. Панин В. Е., Нестеренко В. Ф., Кульков С. Н. и др. Дробление порошков субмикронной керамики при импульсном нагружении // ФГВ.— 1991.— 27, № 4.— С. 140.
3. Nesterenko V. F., Panin V. E., Kulkov S. N. et al. Modification of submicron ceramics under pulse loading // High pressure research.— 1992.— 10, N 5—6.— P. 791.

4. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом. — М.: Мир, 1990. — 124 с.
5. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. — Новосибирск: Наука, 1992. — 198 с.
6. Lange F. F. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations // J. Mater. Sci. — 1982. — 17. — P. 225.
7. Литягина Л. М., Кабалкина С. С., Пашкина Т. А. и др. Полиморфизм при высоком давлении // ФТТ. — 1978. — 20, № 11. — С. 3475.
8. Fong Jue J., Virkar A. V. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — 73. — P. 3650.
9. Lively D. T., Murray P. Thermodynamics of monoclinic-tetragonal transition of zirconia // Ibid. — 1956. — 39. — P. 363.
10. Whitney E. D. Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia. Thermodynamics // Ibid. — 1962. — 45. — P. 612.
11. Masaki T., Sinjo K. Mechanical properties of highly toughened $ZrO_2 - Y_2O_3$ // Ceram. Int. — 1987. — 13. — P. 109.
12. Kipp M. E., Grady D. E. Elastic wave dispersion in high-strength ceramics // Shock compression of condensed matter. — 1991. — Elsevier Sci. Publ. B. V., 1992. — P. 459.
13. Нестеренко В. Ф., Тесленко Т. С., Симонов В. А. и др. Создание новых материалов из керамических порошков с нанокристаллитной структурой с применением высокоэнергетического воздействия // Отчет ИГИЛ, июнь 1993 г.
14. Дубок В. А., Кабанова М. И., Недилько С. А. и др. Влияние метода синтеза на свойства порошков частично стабилизированного диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1988. — № 8. — С. 56.

*гг. Новосибирск, Томск
Институт гидродинамики
им. М. А. Лаврентьева;
Институт физики прочности
и материаловедения*

Поступила в редакцию 10/11 1993

УДК 621.7.044

А. А. Штерцер

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ НА ИХ КОНСОЛИДАЦИЮ ПРИ ВЗРЫВНОМ КОМПАКТИРОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Экспериментально взрывным компактированием гранул сплавов на алюминиевой основе и порошковых смесей показано, что на величину давления, при котором происходит схватывание частиц за фронтом ударной волны, существенно влияет состояние поверхности частиц — толщина окисных (гидроокисных) и адсорбированных пленок. Нагружению подвергались как исходные гранулы и порошки, так и подвергнутые химической очистке. Выведены формулы для расчета ударно-волнового давления схватывания.

Проблема создания физических условий для получения прочного соединения материалов (схватывания на поверхности контакта) обработкой давлением, несмотря на обширный накопленный экспериментальный материал еще не получила окончательного научного разрешения [1—4]. Для порошковых материалов дело осложняется тем, что они имеют огромную поверхность на единицу массы вещества. Очевидно, что состояние этой поверхности, т. е. состав и толщина окисных (гидроокисных) и адсорбированных пленок, должно оказывать значительное влияние на прочность получаемых тем или иным способом компактов. Этот факт хорошо известен в практике квазистатических методов компактирования. В частности, на поверхностях частиц сплавов на алюминиевой основе присутствуют пластичные слои гидроокиси алюминия и адсорбированных газов. Вследствие этого получить прочные компакты из таких частиц можно, только применяя технологию, включающую вакуумный отжиг предварительно спрессованных брикетов при температурах порядка 500 °С и сильную деформацию брикетов на конечном этапе [5].

В [6] показано, что, в отличие от квазистатического, при ударно-волновом нагружении порошков (в так называемом динамическом режиме) поверхности частиц очищаются, и окислы концентрируются в отдельных карманах.

© А. А. Штерцер, 1993.