

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

В.В.Сторож, Г.Я.Акимов, И.В.Горелик, Н.Г.Лабинская

Донецкий физико-технический институт АН Украины,
340048, Харьков, Украина
(Поступило в Редакцию 5 января 1994 г.)

Исследованию механизмов полиморфных превращений в оксиде алюминия посвящен целый ряд работ [1-7]. Однако механизмы этих превращений изучены недостаточно. Целью нашей работы является дальнейшее изучение механизмов возникновения и роста зародышей α -фазы в оксиде алюминия.

В качестве исходного использовали порошок оксида алюминия чистотой 99.97%. Согласно рентгеновским данным, этот порошок состоял в основном из θ -фазы и небольшого количества γ - и δ -фаз. Порошок помещали в латексные оболочки и гидростатически прессовали при давлениях 0.1 и 1.6 ГПа. Полученные образцы обжигали при температурах 800 °С и в интервале между 1000 и 1450 °С.

Определяли потери массы и усадку при спекании, содержание α -фазы, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения решетки. Обнаружено, что при повышении давления гидростатической обработки (ГСО) от 0.1 до 1.6 ГПа потери веса в процессе обжига при 800 °С увеличиваются примерно от 4 до 7%. При выдержке этих образцов в лабораторных условиях их первоначальный вес практически восстанавливался в течение 1-2 ч. При нагреве от 800 до 1050 °С и выше потери веса независимо от давления ГСО и температуры обжига в пределах точности эксперимента (примерно $\pm 0.05\%$) оставались неизменными и составляли 0.3%. Эти результаты свидетельствуют о том, что потери веса при указанной температуре обусловлены в основном удалением воды из поверхностных адсорбционных центров (а не из объема частиц) и что увеличение давления ГСО сопровождается повышением плотности адсорбционных центров на поверхности частиц исследуемого порошка.

Размеры ОКР и микроискажения решетки в θ -фазе оценивали приближенно исходя из ширины лишь одной рентгеновской линии для каждого из указанных параметров, 200 — при определении размеров ОКР и $31\bar{3}$ — при определении микроискажений решетки. Это вызвано наложением рентгеновских линий различных фаз друг на друга и невозможностью по этой причине выделения одновременно 1-го и 2-го порядков отражения. Обнаружено, что размеры ОКР в θ -фазе в необожженных образцах независимо от давления ГСО составляет 100-150 Å, а в обожженных при температурах, при которых происходит образование примерно 30% α -фазы, — 200-300 Å. Увеличение давления ГСО от 0.1 до 1.6 ГПа сопровождается уширением линии $31\bar{3}$ примерно на 15-20%. Если использовать аналогичные данные по уширению рент-

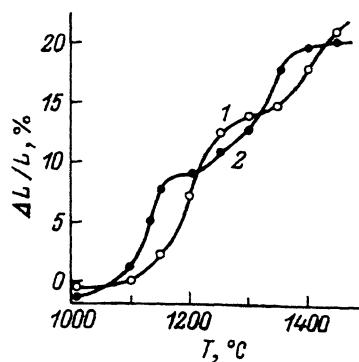


Рис. 1. Влияние температуры спекания и давления обработки порошка на усадку при спекании. 1 — давление ГСО 0,1, 2 — давление ГСО 1,6 ГПа.

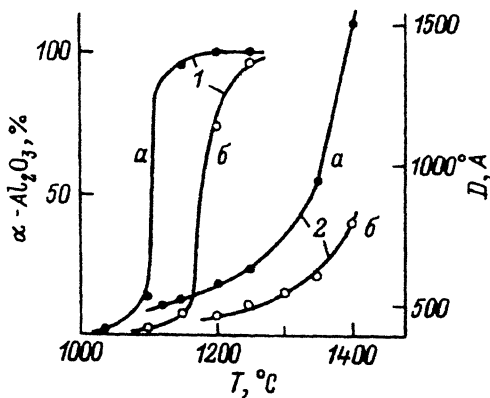


Рис. 2. Влияние температуры спекания и давления обработки порошка на содержание α -фазы и размеры ОКР в α -фазе. а — давление ГСО 0,1, б — давление ГСО 1,6 ГПа; 1 — содержание α -фазы, 2 — размеры ОКР.

геновских линий в обработанном высоким давлением порошке α -фазы [8], то это соответствует плотности дислокаций между 10^{10} и 10^{11} см⁻².

На рис. 1 и 2 приведены данные по зависимости усадки, содержания α -фазы и размеров ОКР в α -фазе от температуры спекания и давления ГСО. Видно, что повышение давления ГСО от 0,1 до 1,6 ГПа приводит к уменьшению температуры θ - α -превращения примерно на 70 °С и более быстрому росту ОКР в α -оксиде алюминия в процессе спекания. Было также обнаружено, что микроискажения решетки в α -фазе независимо от режимов обработки в пределах точности измерений равны нулю. Зависимость усадки от температуры спекания имеет дополнительный пик уплотнения по сравнению с аналогичной кривой в случае, если спекаемый материал не претерпевает фазовых превращений. Как следует из сравнения с рентгеновскими данными, этот дополнительный этап уплотнения происходит совместно с θ - α -превращением в исследуемом материале.

Проанализируем полученные результаты. Если дислокации с плотностью 10^{10} или 10^{11} см⁻² представить в виде регулярной сетки дислокаций, то легко убедиться, что расстояния между этими дислокациями будут составлять 1000 и 330 Å соответственно. Поскольку же размеры ОКР частиц θ -фазы в исходном порошке составляют около 100 Å, то из этих рассуждений следует, что в образцах, обработанных давлением 1,6 ГПа, одна дислокация приходится в среднем лишь на каждые 10–100 частиц. В то же время невозможно допустить, что увеличение адсорбционной способности порошка от 4 до 7 вес.% при увеличении давления ГСО вызвано только теми частицами, в которых находятся дислокации (поскольку в таком случае вес адсорбированной воды значительно превышает вес самих частиц). Возникает вопрос, за счет каких сил (дефектов) происходит повышение плотности адсорбционных центров в значительной части частиц. Нам представляется, что в наибольшей степени всей совокупности экспериментальных данных (в том числе и литературных) соответствует концепция о ступеньках

скола. Плотность таких ступенек, образующихся путем прохождения дислокаций через частицы в процессе нагружения высоким давлением, должна значительно превышать плотность остаточных (после снятия давления) дислокаций. Именно ступеньки скола должны генерировать адсорбционные центры и облегчать образование зародышей α -фазы.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют в пользу концепции происхождения зародышей α -фазы из поверхностных дефектов. Однако сами эти поверхностные дефекты образуются лишь с помощью объемных дефектов, и, в частности, дислокаций.

Полученные нами результаты позволяют также более детально представить процесс θ - α -перехода при наличии зародышей α -фазы. В частности, из рентгеновских данных следует, что размеры частиц в θ -фазе в процессе θ - α -превращения составляют примерно 200–300 Å, а в α -фазе — 400–500 Å. Но если, согласно имеющимся предположениям [1,2], полиморфные превращения в оксиде алюминия происходят только за счет самодиффузии, то это неизбежно должно сопровождаться существенной (как минимум в несколько раз [9]) рекристаллизацией. Поэтому диффузионный механизм не может объяснить близость размеров ОКР θ - и α -фаз. Имеющиеся экспериментальные факты можно объяснить, только если предположить двухстадийный процесс θ - α -перехода из имеющихся зародышей α -фазы. На первой стадии происходят взаимное проскальзывание и вращение частиц, обусловленные поверхностными силами. Порошковая система стремится к их минимизации путем совпадения кристаллических решеток приповерхностных слоев контактирующих частиц θ - и α -фазы. Согласно многочисленным экспериментальным данным об энергии активации этого процесса (см., например, [1,6,7]), относительное перемещение частиц на этом этапе осуществляется за счет зернограничной самодиффузии. На второй стадии происходит индуцированный поверхностью частиц зародышей мартенситоподобный переход близлежащих θ -частиц в α -фазу. Этот процесс происходит очень быстро и стабилизирует частицу в состоянии перехода практически невозможно, чем и объясняется отсутствие экспериментальных данных о сосуществовании низкотемпературных (γ , δ или θ) фаз и α -фазы в одном микрокристалле.

Список литературы

- [1] *Dynys F.W., Halloran J.W.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. Vol. 65. N 9. P. 442–448.
- [2] *Ting C. Chon, Tai. G. Nich.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. N 9. P. 2270–2279.
- [3] *Адаменко Б.Г., Пашков П.О., Тамбовцева Л.Н.* // Порошковая металлургия. 1978. № 10. С. 93–97.
- [4] *Lin J.J., Nagiv S., Baron P.* // Thermochim. Acta. 1989. Vol. 148. P. 301–310.
- [5] *Богатырев М.Ю., Корсаков В.Г.* // Формирование и свойства высокодисперсных систем. Л., 1989. С. 108–118.
- [6] *Kumagai Masato, Messing G.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68. N 9. P. 500–505.
- [7] *Messing G.L., Shellem R.A., McArdle J.L.* // Sci. Ceram. Prog. 14th Conf. Stoke-in-Trent, 1988. P. 101–107.
- [8] *Акимов Г.Я., Сторож В.В., Волкова Г.К.* Препринт ДонФТИ. № 1. Донецк, 1990. 22 с.
- [9] *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.