

ЯВЛЕНИЕ САМОДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ ПОРОШКОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ

© Г.Я.Акимов

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 17 апреля 1995 г.
В окончательной редакции 21 августа 1995 г.)

Настоящее сообщение посвящено особенностям поведения монокристаллов субмикронных размеров при их самодеформировании в условиях гидростатического сжатия порошка, состоящего из этих монокристаллов. Упрощенная схема этого процесса представлена в работе [1].

Исследовались порошки MgO , $\gamma-Al_2O_3$ и $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ (частично стабилизированный диоксид циркония — ЧСДЦ). Порошок MgO получен путем обжига при температуре $800^\circ C$ в течение часа гидрокарбоната магния марки ЧДА (чистотой 99.7%). Порошок $\gamma-Al_2O_3$ был изготовлен термообработкой гидроокиси алюминия чистотой 99.5% при температуре $900^\circ C$ в течение часа. ЧСДЦ синтезировался прогревом при температуре $850^\circ C$ в течение часа гидроокиси, изготовленной в лабораторных условиях соосаждением диоксида циркония и оксида иттрия (ИОНХ НАН Украины). Полученный порошок ЧСДЦ на 95% состоял из частиц, находящихся в тетрагональной фазе (ТФ), а остальной материал был в моноклинной (МФ) и кубической (КФ) фазах.

Фазовый состав и последующие измерения микроискажений решетки определялись с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Методами электронной просвечивающей и растровой микроскопии (ИПМ НАН Украины и НПО «Технология» Минавиапром, Россия) были измерены размеры полученных частиц. Все порошки находились в гранулированном состоянии. Размер гранул колебался от 10 до $30 \mu m$. Гранулы состояли из монокристаллических частиц практически одного размера. В MgO он составлял $200-400 \text{ \AA}$, в $\gamma-Al_2O_3$ — $100-300 \text{ \AA}$, а в ЧСДЦ — $200-500 \text{ \AA}$.

Деформирование высоким гидростатическим давлением (ВГД) осуществлялось следующим образом. Порошок засыпался в латексную оболочку (напальчник), вакуумировался, герметизировался и помещался в камеру высокого давления. Давление варьировалось от 0.1 до 2.0 ГПа. После снятия давления скомпактированный порошок извлекался из оболочки и исследовался с использованием ранее указанных методов.

Основной объем экспериментальных результатов изложен для MgO в [2], для $\gamma-Al_2O_3$ в [3] и для ЧСДЦ в [1]. Суть тех частей указанных работ, которые будут обсуждаться в данном сообщении, сводится к следующему. В [2] было показано, что микроискажения в порошке MgO ,

состоящем из частиц размером 200–400 Å с ростом давления уменьшились практически в 2 раза при 2.0 GPa в сравнении со значениями в исходном порошке. При этом микроискажения в порошках, состоящих из существенно более крупных частиц, росли, достигая величин, в 3 раза больших, чем исходные значения. В работе [3] было показано, что деформирование γ - Al_2O_3 давлением в 1.5 GPa приводит к снижению температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений и даже к появлению α -фазы сразу после обработки порошка ВГД. В статье [1] было установлено, что деформирование ВГД порошка ЧСДЦ, частицы которого за счет малых размеров и содержащегося в них оксида-стабилизатора (Y_2O_3) находились в ТФ (фаза высоких температуры и давления [4]), приводило к переходу ТФ \rightarrow МФ. МФ — стабильная фаза ZrO_2 в нормальных условиях. Все представленные выше эффекты обсуждались в упомянутых работах и получили свое предварительное объяснение. В первом случае [2] на основе анализа литературных источников предполагалось, что высокие значения микроискажений в порошках MgO субмикронных размеров обусловлены поверхностными явлениями, в частности поверхностным натяжением. Уменьшение этих микроискажений с увеличением ВГД объяснялось когерентной подстройкой частиц и, таким образом, уменьшением величины поверхностной энергии. Снижение температуры перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ в Al_2O_3 обуславливалось увеличением количества зародышей α -фазы в виде деформационных дефектов упаковки [3]. Объяснение эффекта в работе [1] было построено на возможном выносе из частицы ZrO_2 оксида-стабилизатора Y_2O_3 прошедшей через частицу дислокацией.

Перед тем как перейти к объяснению перечисленных выше эффектов, необходимо напомнить о некоторых ранее установленных фактах. Так, в работе [5] было установлено, что при постоянном напряжении деформирования одноосным сжатием монокристаллов NaCl равным 0.88 от механического предела текучести, наблюдалось увеличение числа полос скольжения по мере роста ВГД, при котором проводился опыт. В [6] было показано, что ВГД активирует множественное скольжение при деформировании монокристаллов, ориентированных для одиночного скольжения. И наконец, напомним о силах изображения, которые резко возрастают по мере приближения к поверхности кристалла, стремясь «вытащить» дислокацию из деформируемого тела [7].

Опираясь на все приведенные выше факты, можно сделать следующее заключение. Монокристаллические частицы субмикронных размеров, с ионно-ковалентной межатомной связью, возможно, находятся в состоянии, близком к гидростатическому сжатию за счет сил поверхностного натяжения. Как известно [8], силы поверхностного натяжения часто трактуются как давление, направленное в сторону большей межмолекулярной когезии. Следует отметить, что поверхностное натяжение всегда присутствует в твердых телах, но возможно, что только при субмикронных размерах кристаллов оно становится решающим фактором. Наиболее сильным из известных автору аргументом в пользу этого заключения является результат, приведенный в [4]. В этой работе представлены экспериментальные факты, показывающие, что частицы чистого диоксида циркония, размер которых ~ 50 Å, находятся в КФ, а частицы размером ~ 100 Å — в ТФ. Там же приведена p - T -диаграмма

ZrO₂ (массивных монокристаллов, находящихся в нормальных условиях в МФ), из которой следует, что давление, необходимое для перехода МФ → ТФ, равно 4.0 GPa, а для перехода ТФ → КФ необходимы и температура, и существенно большие давления.

Еще одним аргументом в пользу высказанных соображений могут быть численные оценки, сделанные на базе широко известных представлений величин этих давлений и размеров частиц, при которых сила изображения становится решающим фактором.

Пусть мелкие моодисперсные частицы (для простоты кубической формы) находятся в равновесии с окружающей средой. Тогда изменение энергии Гиббса с учетом поверхностной энергии будет иметь вид

$$dG = -SdT + Vdp - \gamma ds \equiv 0, \quad (1)$$

где G — энергия Гиббса, S — энтропия, T — температура, V — объем, p — давление, γ — поверхностная энергия, s — площадь.

Если изотермически без изменения каких-либо других параметров системы изменить размер частиц, то для сохранения равновесия необходимо изменить давление так, чтобы

$$Vdp = \gamma ds. \quad (2)$$

В случае кубической формы частицы получается

$$ds = -\frac{6V}{r^2} dr, \quad (3)$$

где r — линейный размер частицы. Тогда

$$dp = -\frac{6\gamma}{r^2} dr$$

или

$$p = p_0 + 6\gamma \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = p_0 + 6\gamma \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2} \right), \quad (4)$$

где $r_1 < r_2$. В частности, при $r_1 = 1/2r_2$, т.е. при изменении размера частицы вдвое, получается

$$\Delta p = -\frac{6\gamma}{r_2}. \quad (5)$$

Численное значение γ можно получить из широко известного в механике разрушения выражения

$$K_{1c} = \sqrt{2E\gamma}, \quad (6)$$

где K_{1c} — критический коэффициент интенсивности напряжений, при достижении которого твердое тело разрушается, т.е. идет образование новых поверхностей, E — модуль Юнга. При подставлении известных значений K_{1c} и E (например, для Al₂O₃ $K_{1c} = 4.0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а

$E = 400 \text{ GPa}$) получается, что при уменьшении вдвое линейного размера частицы необходимое увеличение давления для сохранения равновесия системы при исходном размере 1 mm составит $1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1.2 atm), при $1 \mu\text{m}$ — $1.2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ ($1200 \text{ atm} = 0.12 \text{ GPa}$), при 100 \AA — $1.2 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ ($120\,000 \text{ atm} = 12 \text{ GPa}$).

Приравняем напряжение Пайерлса, которое, согласно [7], равно

$$\sigma_P = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(-\frac{4\pi d}{2(1-\nu)b}\right) \quad (7)$$

(где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, b — вектор Бюргера, d — межплоскостное расстояние), к напряжению, создаваемому силами изображения на ядро дислокации

$$\frac{F}{Lb} = \frac{\mu b}{2\pi r(1-\nu)}, \quad (8)$$

где r — размер частицы, L — длина дислокационного сегмента. При этом получается, что при некотором критическом размере частицы, равном

$$r^* = \frac{b}{4\pi} \exp\left(\frac{4\pi d}{2(1-\nu)b}\right), \quad (9)$$

сила изображения становится достаточной для преодоления барьера Пайерлса. Это означает, что в частицах, размер которых меньше r^* , дислокаций, вообще говоря, не может быть. Подставив в (9) $\nu \sim 0.3$, $d = b = 3 \text{ \AA}$, получаем $r^* \sim 2000 \text{ \AA}$.

Используя схему самодеформирования порошковой системы, приведенную в [1], можно заключить, что монокристаллические частицы деформируются, находясь в состоянии гидростатического (или близкого к нему) сжатия. Может возникнуть вопрос об источниках зарождения сдвига. Наиболее вероятным в этом случае источником, очевидно, является ступенька роста монокристалла или другие неровности поверхности.

Согласно данным, приведенным в [5,6], гидростатическое сжатие облегчает зарождение пластического сдвига и инициирует множественное скольжение, а это значит, что монокристалл субмикронных размеров, деформируясь по многим из возможных систем скольжения подобно жидкости под действием поверхностного натяжения, минимизирует свою поверхностную энергию. При этом с учетом размеров частицы роль сил изображения становится существенной, а это значит, что в кристалле нет дислокаций, в том числе ростовых, если они были.

Из приведенной модели следует, что при деформировании ВГД группы монокристаллов MgO субмикронных размеров, микроискажения решетки, обусловленные высокими значениями поверхностной энергии, снижались за счет пластического «смешивания» этих частиц¹, что приводило к минимизации суммарной поверхностной энер-

¹ В пользу этого утверждения свидетельствует фотография, полученная на растровом микроскопе, сделанная с излома скомпактированного ВГД порошка MgO при увеличении 25 000. На ней отчетливо просматриваются как бы оплавленные частицы, а это, как известно, для кубического гранецентрированного кристалла MgO может быть только в случае, если деформацию обеспечивало множественное скольжение.

гии этой группы. Искажений, обусловленных накоплением в кристалле дислокаций, как это наблюдается в частицах существенно больших размеров [2], нет (благодаря эффективности сил изображения).

Что же касается, результатов работ [1,3], то опираясь на факты и рассуждения, изложенные в [9,10], можно заключить, что процесс, описанный выше, способствует выносу молекул Y_2O_3 и H_2O из кристалла субмикронных размеров на поверхность. Здесь следует напомнить, что γ -фаза Al_2O_3 является результатом генезиса гидроокиси Al_2O_3 в α -фазу и обусловлена присутствием в Al_2O_3 некоторого количества воды.

И наконец, известно, что поверхностно-активные вещества снижают поверхностную энергию. Это приводит в том числе и к изменению механических свойств кристаллических твердых тел [11,12]. Естественно предположить, что введение таких веществ в порошок, состоящий из монокристаллов в субмикронных размерах, должно оказать, если приведенная модель верна, свое воздействие. Действительно, из таблицы опубликованной в работе [13], видно, что относительное изменение уширения рентгеновских линий, вызванное искажениями решетки в порошках Al_2O_3 субмикронных размеров, обжатых ВГД 0.1 и 1.5 ГПа, существенно меньше, когда обжатие проводилось в присутствии изотропического спирта. Без спирта отношение уширения при $p = 1.5$ ГПа к уширению при $p = 0.1$ ГПа равно 3, а в присутствии спирта оно составляет лишь 2.1.

Автор благодарит В.М. Тимченко за помощь при работе над статьей.

Список литературы

- [1] Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Горелик И.В. ФТТ **36**, 12, 3582 (1994).
- [2] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Волкова Г.К., Добриков А.А., Ляфер Е.И. Препринт ДонФТИ АН УССР № 39. Донецк (1989). 32 с.
- [3] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Горелик И.В., Лабинская Н.Г. ЖТФ **64**, 11, 172 (1994).
- [4] Стрелковский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М. (1987). 160 с.
- [5] Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я., Макиевский А.В. ФТТ **34**, 9, 2728 (1992).
- [6] Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. УФЖ **30**, 7, 1075 (1985).
- [7] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М. (1972). 599 с.
- [8] Surface and colloid science / Ed. Matijeric. N. Y. (1969). V. 1. P. 270.
- [9] Орлов А.Н. ФТТ **22**, 12, 3580 (1980).
- [10] Клявин О.В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М. (1987). 253 с.
- [11] Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. УФН. **108**, 1, 3 (1972).
- [12] Westwood A.R.C., Coldheim D.L. J. Appl. Phys, **6**, 886 (1968).
- [13] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Лабинская Н.Г. ФТТ **37**, 4, 1244 (1995).