

0.5;12

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ I. ЭКСПЕРИМЕНТ

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

Донецкий физико-технический институт АН Украины

340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 6 февраля 1995 г.)

В окончательной редакции 15 июня 1995 г.)

Исследовано влияние давления гидростатического прессования и температуры спекания на полиморфные превращения в оксиде алюминия. Определяли усадку при спекании и рентгенографически смещение рентгеновских линий, содержание фаз и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в спеченных и неспеченных образцах. Обнаружено, что повышение давления гидростатического прессования вызывает смещение рентгеновских линий в порошке  $\gamma$ -фазы, которое может быть объяснено только образованием дефектов упаковки. На основании собственных данных и данных других авторов предложена общая картина полиморфных превращений в порошках метастабильных фаз механически активированного оксида алюминия. Показано, что образование устойчивой  $\alpha$ -фазы из метастабильных фаз в механически активированных порошках инициируется дефектами упаковки и происходит по мартенситоподобному механизму.

### Введение

В процессе получения оксидов разложением их соединений происходят зарождение и рост частиц оксидов. При этом зачастую кристаллическая структура частиц проходит через ряд метастабильных состояний, превращаясь в конце в устойчивую в широком диапазоне внешних условий фазу. Классическим и, по-видимому, наиболее изученным примером такого оксида является оксид алюминия. Исследованию тех или иных аспектов полиморфных превращений в оксиде алюминия посвящены сотни (если не тысячи) работ. Все эти работы можно разбить на несколько основных направлений.

В рамках 1-го направления (начало — 30-е годы) исследований происходила идентификация и классификация метастабильных фаз, изучение их кристаллической структуры. Было установлено, что основу всех метастабильных фаз оксида алюминия составляет плотноупакованная кубическая решетка атомов кислорода (см., например, [1-3]). Намного меньшие атомы алюминия расположены в октаэдрических и

тетраэдрических пустотах между атомами кислорода. Метастабильные фазы, полученные при сравнительно низких температурах прокалки гидроокисей, содержат некоторое (до 0.6%) количество воды, точнее, групп  $\text{OH}^-$  [3,4], при этом атомы водорода, так же как и атомы алюминия, находятся в пустотах между атомами кислорода. Наиболее характерными из метастабильных низкотемпературных фаз являются  $\rho$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$ -фазы оксида алюминия. Отметим, что в русскоязычной литературе  $\chi$ -фазу ввиду ее большого сходства с  $\gamma$ -фазой принято также называть низкотемпературной  $\gamma$ -фазой или просто  $\gamma'$ -фазой (см., например, [2]). К безводным метастабильным фазам оксида алюминия (содержащим все-таки незначительное количество воды в кристаллической решетке) относятся  $\kappa$ -,  $\delta$ - и  $\theta$ -фазы. Две первые фазы существуют в довольно узком температурном интервале, и вследствие этого информация об их кристаллическом строении довольно скудная. Значительно больший температурный диапазон существования имеет  $\theta$ -фаза, вследствие чего ее кристаллическое строение изучено более полно. Следует специально отметить, что среди многочисленных описанных в литературе метастабильных фаз оксида алюминия имеются сравнительно устойчивые ( $\gamma$  и  $\theta$ ) фазы и значительно менее устойчивые ( $\chi$  или  $\gamma'$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$  и т. д.) переходные состояния. Конечным итогом полиморфных превращений является устойчивая во всем диапазоне температур (вплоть до температуры плавления)  $\alpha$ -фаза, или корунд.

В зависимости от структуры исходных гидроокисей возможны существенно различные последовательности полиморфных превращений. При этом могут также несколько отличаться кристаллические структуры одноименных фаз [3]. Поскольку в наших исследованиях использовались в основном полученные из бемита порошки оксида алюминия, то рассмотрим литературные данные о последовательности фазовых превращений в случае бемита и кристаллическом строении метастабильных фаз.

В работе [3] показано, что последовательность полиморфных превращений для бемита имеет вид бемит  $\Rightarrow \gamma \Rightarrow \delta \Rightarrow \theta \Rightarrow \alpha$ -фаза. В работе [2] приводится несколько иная последовательность: бемит  $\Rightarrow \gamma' \Rightarrow \gamma \Rightarrow \theta \Rightarrow \alpha$ -фаза. Однако различия между этими последовательностями невелики. Кроме того, следует учесть, что низкотемпературная  $\gamma$ -фаза часто не выделяется в отдельную форму, а рассматривается как некоторое промежуточное, частично упорядоченное состояние (см., например, [5]). В свою очередь  $\delta$ -фаза имеет узкий температурный диапазон существования, а пики на рентгенограммах очень близки к пикам от  $\theta$ -фазы, вследствие чего не всегда возможна ее надежная идентификация. Имеющиеся в работах [2,3] расхождения могут быть связаны и с различиями в условиях эксперимента, поскольку известно [6], что варьирование скорости нагрева, величины частиц и давления может вызывать различную последовательность полиморфных превращений в оксиде алюминия.

Вопросу изучения строения метастабильных фаз в оксиде алюминия посвящено большое число работ. Установлено, что различия в строении фаз определяются прежде всего характером распределения атомов алюминия в катионной подрешетке (и связанным с этим распределением отклонением анионной подрешетки от правильной кубической

ческой). В  $\gamma$ -фазе примерно 75% атомов находится в октаэдрических пустотах, а 25% — в тетраэдрических [7]. Анионная подрешетка обладает высокой степенью упорядоченности, в то время как катионная в значительной мере разупорядочена. Особенно сильно разупорядочены атомы алюминия, находящиеся в тетраэдрических позициях. В работах [8,9] с использованием метода полнопрофильного рентгенографического анализа установлено, что водосодержащие формы оксида алюминия (включая  $\gamma$ -фазу) не могут быть описаны в рамках структур шпинельного типа со статистическим либо закономерным распределением вакансий. На базе пространственной группы  $Fd\bar{3}m$  эти фазы могут быть рассмотрены как структуры со статистическим заполнением двух тетраэдрических и двух октаэдрических позиций по характерному для каждой формы закону. Каждая фаза имеет определенное количество анионов в виде гидроксильных групп, так что общая формула может быть представлена в виде  $A_{x1}^*A_{x2}^*[B_{y1}^*B_{y2}^*]O_{32-2}(\text{OH})_2$ , где А — тетраэдрические, В — октаэдрические позиции. Протоны входят в состав групп  $\text{OH}^-$ , занимающих свое место в анионном каркасе. Авторы цитируемых работ относят эти фазы к промежуточному между оксидами и гидроксидами типу (“протошпинелям”).

Кристаллическое строение  $\theta$ -фазы имеет промежуточный характер между  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазами. В частности, несмотря на то что она имеет кубическую анионную подрешетку, все атомы алюминия в  $\theta$ -фазе находятся, так же как и в  $\alpha$ -фазе, в октаэдрических позициях. При превращении в  $\alpha$ -фазу кубическая анионная подрешетка  $\theta$ -фазы переходит в гексагональную плотноупакованную. При этом необходима существенная перестройка структуры с преодолением значительных потенциальных барьеров, чем и объясняется относительно высокая температура  $\theta$ - $\alpha$ -превращения.

В заключение этого вопроса следует заметить, что до сих пор остается неясным, происходит ли постепенный переход от одной кристаллической решетки к другой в метастабильных фазах оксида алюминия либо он носит дискретный характер, а наличие промежуточных рентгенографических картин обусловлено одновременным существованием нескольких фаз [10]. Учитывая, что строение анионной подрешетки во всех метастабильных фазах одинаково (за исключением слабого искажения, которое, очевидно, реализуется непрерывным образом), этот вопрос можно сформулировать следующим образом: происходит ли в процессе превращения метастабильных фаз дискретное или непрерывное изменение статистического распределения атомов алюминия в пределах отдельных микрокристаллов?

Возникновение 2-го направления (50–60-е годы) вызвано использованием метастабильных фаз оксида алюминия в качестве носителей для катализаторов. Для него характерно изучение условий получения различных фаз, границ их устойчивости и влияния примесей и модифицирования поверхности на устойчивость этих фаз.

В рамках 3-го подхода (начало — 60–70-е годы) исследовали влияние механической активации (помола, высоких давлений и т. п.) на полиморфные превращения в оксиде алюминия. Обнаружено, что механическая активация инициирует процессы полиморфных превращений. Это выражается либо в снижении температуры полиморфных превращений [11–15], либо в непосредственном переходе из метастабильных

фаз в  $\alpha$ -фазу уже при комнатной температуре [12,16-18]. На основании полученных результатов в работах [16-18] сделан вывод о бездиффузионном мартенситоподобном характере полиморфных превращений в оксиде алюминия в условиях интенсивных механических воздействий. В работах [19,20] высказано предположение, что и в случае нагрева превращение в  $\alpha$ -фазу из метастабильных фаз происходит по мартенситоподобному механизму. Однако полученные в этих работах данные могут быть объяснены и с использованием диффузионного механизма.

К 4-му направлению относятся работы по изучению механизмов полиморфных превращений в оксиде алюминия. Основное внимание при этом было уделено превращению  $\gamma$ - или  $\theta$ -фаз в  $\alpha$ -фазу. В рамках этого направления выделяются два подхода: кинетический и структурный.

В рамках 1-го подхода исследовали кинетику полиморфных превращений в зависимости от температуры без исследования микроструктуры порошка. Были получены довольно противоречивые данные как об энергии активации, так и о порядке реакции и соответственно механизмах полиморфных превращений (краткий обзор этого вопроса см. в работах [11,18]). По этой причине (а также и в связи с недостаточностью только кинетического подхода для исследования сложных процессов) сделанные в ряде работ [11] выводы о диффузионном характере полиморфных превращений в оксиде алюминия являются, на наш взгляд, недостаточно обоснованными.

В последние 10-20 лет получил развитие структурный подход, в котором в качестве основного инструмента исследования используется электронная микроскопия, а другие методы (рентгеновские, термодинамические и т. д.) носят подчиненный характер. С использованием указанного метода в работе [11] показано, что процесс полиморфного превращения в оксиде алюминия состоит как минимум из двух этапов: процесса зарождения зародышей  $\alpha$ -фазы (относительно большая энергия активации) и инициированного зародышами  $\alpha$ -фазы превращения в остальном объеме (с более низкой по сравнению с первым этапом энергией активации). Развивая эти результаты, в работе [21] получили значительное снижение температуры образования  $\alpha$ -фазы из метастабильных фаз путем введения затравочных ультрадисперсных частиц  $\alpha$ -оксида алюминия. В дальнейшем была понята значительная общность этого процесса с другими процессами образования новых фаз эпитаксиальным путем. Показано, что ультрадисперсные частицы и других материалов с аналогичным строением кристаллической решетки и близкими межплоскостными расстояниями (например,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) приводят к снижению температуры образования  $\alpha$ -фазы [22]. В дальнейшем с использованием электронной микроскопии было экспериментально доказано [23], что превращение из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу ( $\gamma$ - $\alpha$ -превращение) под влиянием имеющихся зародышей  $\alpha$ -фазы происходит в строго определенных кристаллографических направлениях, в которых параметры  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз близки между собой (плоскости с плотной упаковкой). Такие соотношения характерны как для диффузионных эпитаксиальных процессов, так и для бездиффузионных мартенситных превращений, что не позволяет сделать вывод о характере полиморфных превращений в рассматриваемом случае.

В ряде работ [11,18,23] сделаны попытки обнаружения зародышей  $\alpha$ -фазы. Самым примечательным, с вашей точки зрения, является тот факт, что наблюдаемые зародыши  $\alpha$ -фазы состояли из целых относительно крупных микрокристаллов, т.е. не удалось найти зародыши  $\alpha$ -фазы в виде ультрамалых частиц, либо составляющих часть микрокристалла. Эти наблюдения, с одной стороны, создают дополнительные проблемы в случае диффузионной интерпретации полиморфных превращений, а с другой, недостаточно информативны для того, чтобы предложить какой-либо альтернативный механизм.

В целом ряде работ [4,24-26] показано наличие дефектов упаковки в метастабильных фазах оксида алюминия. Хорошо известно, что во многих случаях полиморфные превращения в массивных телах происходят с участием дефектов упаковки [27]. Поэтому можно было бы предположить, что и в оксиде алюминия превращение в  $\alpha$ -фазу, по крайней мере при комнатных температурах, осуществляется через дефекты упаковки. Однако нам неизвестны работы, в которых бы показывалась связь дефектов упаковки с полиморфными превращениями в оксиде алюминия.

Проведенный обзор показывает, что несмотря на большое число работ, посвященных полиморфным превращениям в оксиде алюминия, целый ряд принципиальных вопросов, относящихся к полиморфным превращениям, остается открытым (впрочем, не более изучены механизмы полиморфных превращений и в других ультрадисперсных оксидах). В частности, нет достаточно убедительных экспериментальных данных по следующим вопросам: каким образом происходит в случае нагрева процесс полиморфного превращения из метастабильных фаз в термодинамически устойчивую  $\alpha$ -фазу: по диффузионному или мартенситоподобному механизмам; каким образом происходит мартенситоподобное бездиффузионное превращение при комнатных температурах (а возможно, и при нагреве); какова природа зародышей  $\alpha$ -фазы; каким образом механическая активация метастабильных фаз оксида алюминия способствует переходу в  $\alpha$ -фазу?

В нашей предыдущей работе [28] получены некоторые предварительные результаты, относящиеся к превращению оксида алюминия из  $\theta$ - в  $\alpha$ -фазу. В настоящей работе эти исследования продолжены с использованием в качестве исходных объектов изучения наиболее характерных метастабильных фаз оксида алюминия ( $\gamma'$ -,  $\gamma$ - и  $\theta$ -фаз). Особое внимание было уделено поиску дефектов упаковки рентгеновским способом в обработанных высоким давлением порошках.

### Методика эксперимента

В качестве исходных объектов исследования были использованы два типа порошков оксида алюминия: чистотой 99.9%, полученный обжигом бемита при 700°C, и чистотой 99.9% с добавкой примерно 1 вес.% диоксида циркония, полученный плазменным распылением.

Порошки обжигали при различных температурах (см. таблицу) в воздушной среде, получая в зависимости от температуры обжига  $\gamma'$ -,  $\gamma$ - или  $\theta$ -фазу. Обожженные порошки помещали в латексные оболочки и гидростатически прессовали при давлениях от 0.1 до 1.6 ГПа. Спрессованные образцы подвергали быстрому спеканию при температурах

Влияние условий обработки на смещение рентгеновских линий и полиморфные превращения в оксиде алюминия

Получение порошка (фаза)	Давление прессования, ГПа	Температура спекания, °С	$\Delta\varphi$ , град	Примерное содержание фаз, %
Из бемита, обжиг 800°С, $\gamma'$ -фаза	0.1	—	+0.19	$\gamma'$
	1.6	—	—	$\gamma'$
	0.1	800	+0.09	$\gamma' + \gamma$
	1.6	—	—	$\gamma' + \gamma$
	0.1	1050	+0.04	90 $\gamma$ + сл. $\theta$
	1.6	—	—	80 $\gamma$ + 10 $\theta$ + 4 $\alpha$
Плазменное распыление, обжиг 900°С, $\gamma$ -фаза	0.1	—	—	$\gamma$
	0.3	—	-0.03	$\gamma$
	0.6	—	-0.06	$\gamma$
	1.5	—	-0.13	$\gamma$
Из бемита, обжиг 900°С, $\gamma$ -фаза	0.1	—	-0.10	$\gamma$
	1.6	—	—	$\gamma$
	0.1	1000	+0.03	90 $\gamma$ + 5 $\theta$
	1.6	—	—	90 $\gamma$ + 5 $\theta$ + сл. $\alpha$
	0.1	1100	+0.27	80 $\gamma$ + 20 $\theta$ + сл. $\alpha$
Из бемита, обжиг 1000°С, ( $\gamma + \theta$ )-фазы	1.6	—	—	40 $\gamma$ + 30 $\theta$ + 30 $\alpha$
	0.1	—	-0.02?	75 $\theta$ + 25 $\gamma$
	1.6	—	—	70 $\theta$ + 25 $\gamma$ + 3-5 $\alpha$
	0.1	1100	0.00	85 $\theta$ + 5 $\alpha$ + сл. ( $\gamma + \delta$ )
	1.6	—	—	80 $\theta$ + 20 $\alpha$

Примечание. сл. — следы (содержание менее 5%),  $\Delta\varphi$  — угловое смещение рентгеновских линий.

от 800 до 1300°С. При этом время нагрева и охлаждения составляло 3–5 мин, время выдержки при заданной температуре 10 мин. Абсолютная погрешность определения температуры не превышала +5°С, относительная +1–2°С.

Измеряли усадку образцов при спекании. Рентгенографически определяли примерное содержание фаз, ширину и угловое смещение под влиянием обработки давлением наиболее сильных линий, а также размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) различных фаз в спеченных и неспеченных образцах. Все исследования проводили на установке ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Скорость протяжки в зависимости от определяемого параметра составляла 1, 1/4 и 1/8 град/мин. В случае определения фазового состава и размеров ОКР использовали по 2–3 образца на каждую исследуемую точку. Погрешность определения содержания фаз не превышала 10% от измеряемой величины при их содержании свыше 50%. В случае 5–10%-ного содержания погрешность возрастала примерно вдвое. При определении размеров ОКР не учитывали микроискажения решетки и инструментальную ширину линий. В случае  $\gamma$ -фазы использовали линии с межатомным расстоянием

1.99 и 1.39 А (400 и 440); в случае  $\theta$ -фазы — с расстоянием 2.72, 2.01 (если возможно было отделение от пика  $\gamma$ -фазы) и 1.39 А. При определении содержания  $\alpha$ -фазы и размеров ОКР в ней использовали три наиболее сильные линии.

При определении смещения линий использовали не менее пяти, а в наиболее важных случаях (для  $\gamma$ -порошка, отпрессованного при давлениях 0.1 и 1.6 ГПа) не менее 10 образцов на каждую исследуемую точку. В этом случае было проведено несколько независимых циклов исследований. Согласно нашим оценкам, среднеквадратичная погрешность определения смещения линий для  $\gamma$ -фазы не превышала  $+0.01-0.02^\circ$ .

## Результаты и их обсуждение

Рассмотрим рентгеновские данные об изменениях в неиспеченных порошках, происходящих под влиянием обработки давлением (см. таблицу). В  $\gamma'$ -фазе повышение давления обработки порошков приводит к увеличению углового расстояния между линиями 400 и 440. При этом происходит лишь сужение линии 400 с левой стороны (больших углов) без изменения положения правого края, в то время как изменения ширины и смещения центра линии 440 не обнаружено. В целом дифракционная картина под влиянием давления смещается в сторону  $\gamma$ -фазы.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно [1-3], что структура бемита состоит из двойных гофрированных алюмоокислородных слоев. Эти двойные слои связаны между собой ионами водорода. В процессе нагрева происходит удаление ионов водорода и образование алюмоокислородных связей между слоями. При этом в некотором температурном интервале упорядоченность расположения атомов вдоль слоев много выше, чем в перпендикулярном направлении. Эта неоднородность упорядочения атомов отражается в дифракционной картине: при нагреве появляется сначала один, затем два и в конце три сильно размытых дифракционных максимума. Влияние давления в таком случае аналогично действию нагрева и заключается в сближении двойных алюмоокислородных слоев и установлении между ними связей Al-O. Рентгенографически этот процесс должен проявляться двояко: с одной стороны, дифракционная картина должна приближаться к дифракционной картине от  $\gamma$ -фазы, а с другой, должно происходить увеличение размеров ОКР (сужение линий) в определенных кристаллографических направлениях, что мы и наблюдали.

Увеличение давления обработки порошков  $\gamma$ -фазы сопровождается уменьшением углового расстояния между линиями 400 и 440. Хорошо известно, что такое сближение линий характерно для дефектов упаковки. Другие изменения в структуре материалов (изменение плотности, появление макронапряжений и т. д.) приводят к смещению линий в одном направлении. Наблюдаемое смещение не может быть вызвано и полиморфным превращением в более низкотемпературное состояние, поскольку хорошо известно (см., например, [12-18]), что интенсивное механическое воздействие на метастабильные фазы, так же как и воздействие температуры, дает противоположный эффект. То же самое наблюдается и у нас в остальных случаях. С другой стороны, дефекты

упаковки в  $\gamma$ -оксиде алюминия наблюдали в случае сильных искажений кристаллической решетки, вызванных либо быстрым охлаждением полученных плазменным распылением пленок оксида алюминия [24], либо за счет несовершенного сопряжения кристаллических решеток при получении пленки оксида алюминия путем окисления алюминия [26]. Однако в случае обработки высоким давлением также возникают сильные локальные искажения решетки (в нашем случае напряжения на контактах значительного числа частиц могут достигать десятков ГПа). Таким образом, наблюдаемое под влиянием давления смещение линий в  $\gamma$ -фазе может быть объяснено только образованием дефектов упаковки.

В порошке  $\theta$ -фазы под влиянием обработки давлением 1.0 и 1.6 ГПа уже при комнатной температуре образуется 3–5%  $\alpha$ -фазы. Давление вызывает также смещение линий, аналогичное смещению линий в  $\gamma$ -фазе. Однако оно невелико и сравнимо с погрешностью эксперимента. Можно предположить, что образование  $\alpha$ -фазы в данном случае происходит с участием дефектов упаковки и только в тех частицах, в которых присутствуют дефекты упаковки. По этой причине пониженное содержание дефектов упаковки в обработанном высоким давлением порошке  $\theta$ -фазы можно объяснить их расходом в процессе  $\theta$ - $\alpha$ -превращения.

Рассмотрим данные о поведении порошков при спекании. Наиболее интенсивное уплотнение (усадка) происходит при температурах фазовых превращений (рис. 1 и 2). При этом наблюдается примерно пропорциональная зависимость между уплотнением и количеством образовавшейся  $\alpha$ -фазы. Повышение давления обработки порошков от 0.1 до 1.6 ГПа приводит к снижению температуры образования  $\alpha$ -фазы на 20–50°C. В этом случае независимо от исходной фазы обработанные давлением 1.6 ГПа образцы в температурном интервале наиболее интенсивного превращения в  $\alpha$ -фазу уплотняются практически одинаково, что свидетельствует об одинаковых механизмах превращения. Но в  $\theta$ -фазе уже при комнатной температуре имеется высокая плотность зародышей, достигающая при размерах частиц  $\alpha$ -фазы 400 Å (см. таблицу) значений  $10^{14}$ – $10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup>. Согласно данным работы [22],

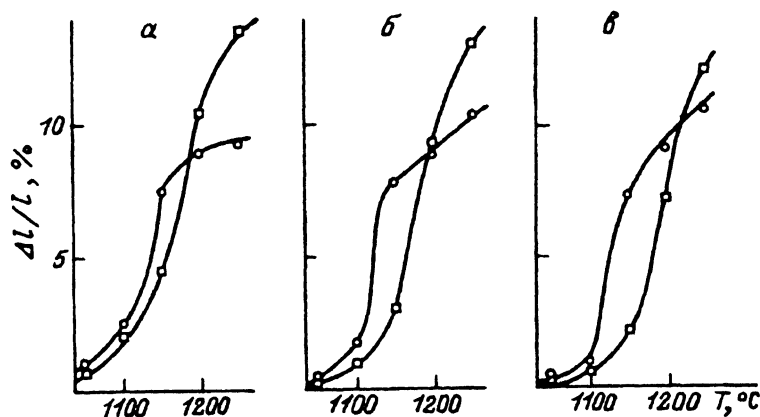


Рис. 1. Зависимость усадки от температуры спекания.

$a$ - $b$  — исходный порошок,  $\gamma'$ -,  $\gamma$ - и  $\theta$ -фазы соответственно;  $\square$ ,  $\circ$  — давления прессования порошка 0.1, 1.6 ГПа.



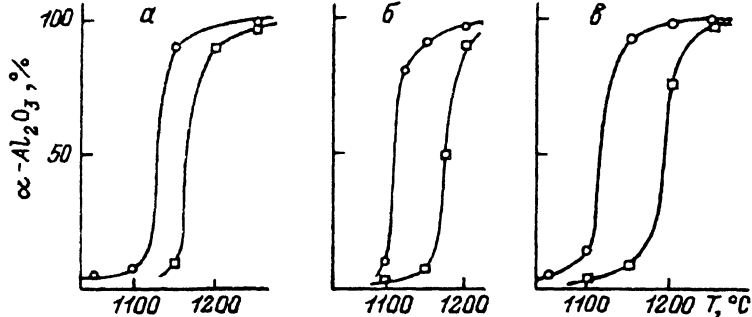


Рис. 2. Зависимость содержания  $\alpha$ -фазы от температуры спекания. Обозначения те же, что и на рис. 1.

при плотности зародышей  $\alpha$ -фазы  $5 \cdot 10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup> скорость образования  $\alpha$ -фазы лимитируется скоростью инициированного зародышами  $\theta$ - $\alpha$ -превращения, а при плотности зародышей  $5 \cdot 10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup> скоростью образования зародышей. В соответствии с этими данными, а также нашими данными о снижении температуры  $\theta$ - $\alpha$ -превращения, можно утверждать, что при давлении обработки порошков 0.1 ГПа образование  $\alpha$ -фазы лимитируется скоростью образования зародышей; при давлении обработки порошков 1.6 ГПа независимо от фазового состава исходных порошков превращение в  $\alpha$ -фазу лимитируется скоростью инициированного зародышами  $\alpha$ -фазы превращения. Но в таком случае зародыши  $\alpha$ -фазы в  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазах должны образовываться при температурах, не превышающих температуры инициированного зародышами  $\alpha$ -фазы  $\gamma$ - $\alpha$ -превращения.

Действительно, проведенные нами рентгенографические исследования показали, что в образцах  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз, обработанных давлениями 1.6 ГПа, уже при температурах спекания 1000–1050°C появляется 2–5%  $\alpha$ -фазы, а линии 400 и 440 в  $\gamma$ -фазе возвращаются в несмещенное положение. Обратное смещение рентгеновских линий в  $\gamma$ -фазе объясняется тем, что в данном случае, как и в случае  $\theta$ -фазы, образование  $\alpha$ -фазы происходит в тех частицах, в которых имеются дефекты упаковки, и в процессе образования зародышей  $\alpha$ -фазы происходит расходование дефектов упаковки. По-видимому, процессы образования зародышей  $\alpha$ -фазы в  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазах аналогичны. Однако более сильный эффект смещения линий, связанный с  $\gamma'$ - $\gamma$ -превращением, не позволяет рентгенографически зарегистрировать дефекты упаковки в  $\gamma'$ -фазе. Литературные данные о последовательности полиморфных превращений при образовании  $\alpha$ -фазы из механически активированных порошков  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз противоречивы. Так, в работах [13,14] сделан вывод о том, что в механически активированных порошках  $\gamma$ -фазы происходит непосредственный  $\gamma$ - $\alpha$ -переход. В то же время в работе [18] отмечается наличие в качестве промежуточного этапа  $\theta$ -фазы. По этой причине нами было проведено дополнительное исследование данного вопроса. Обнаружено, что во всех механически активированных порошках  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз при температурах наиболее интенсивных полиморфных превращений присутствует не менее 20–30% (от суммарного количества  $\gamma$ - и  $\theta$ -фаз)  $\theta$ -фазы. При этом ввиду наложения рентгеновских линий  $\theta$ -фазы на линии  $\gamma$ -фазы  $\theta$ -фаза не всегда образует отдельные, четко различимые

мые пики. Однако смещение линии 400  $\gamma$ -фазы в сторону меньших углов (линии 113 и 211  $\theta$ -фазы), а также появление небольшого пика  $\theta$ -фазы на правом склоне линии 400  $\gamma$ -фазы, несомненно, свидетельствуют о наличии  $\theta$ -фазы. При дальнейшем нагреве (1200–1250°C)  $\theta$ -фаза полностью превращается в  $\alpha$ -фазу, в то время как  $\gamma$ -фаза остается в количестве 3–5% (этот факт отмечался еще в работе [1]), т. е. образование  $\alpha$ -фазы из  $\theta$ -фазы происходит легче по сравнению с  $\gamma$ -фазой.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В неактивированных порошках  $\gamma$ -фазы образование  $\theta$ -фазы происходит при температурах 1050–1150°C, а  $\theta$ - $\alpha$ -превращение — при температурах 1150–1200°C, т. е.  $\gamma$ - $\theta$ - и  $\theta$ - $\alpha$ -превращения разнесены по температуре примерно на 50–100°C. Это позволяет выделить  $\theta$ -фазу в качестве отдельного этапа. В обработанных высоким давлением порошках снижения температуры  $\gamma$ - $\theta$ -превращения, как следует из полученных нами данных, не происходит, а температура  $\theta$ - $\alpha$ -превращения снижается на 20–50°C. Поэтому, с одной стороны, происходит сужение температурного интервала существования  $\theta$ -фазы, с другой стороны, ввиду более легкого  $\theta$ - $\alpha$ -превращения количество  $\theta$ -фазы может быть незначительным по сравнению с  $\gamma$ -фазой. Именно этим обстоятельством (снижением температуры  $\theta$ - $\alpha$ -превращения до температуры  $\gamma$ - $\theta$ -превращения) могут быть объяснены полученные в работах [13,14] выводы об отсутствии  $\theta$ -фазы в механически активированных порошках  $\gamma$ -фазы.

Отсутствие влияния механической активации на  $\gamma$ - $\theta$ -превращение и, наоборот, заметное влияние на  $\theta$ - $\alpha$ -превращение объясняется при условии следующих допущений:

1)  $\gamma$ - $\theta$ -превращение происходит по диффузионному механизму, а механическая активация порошка не приводит к заметному ускорению диффузионных процессов. Это и понятно, если учесть, что при размерах частиц  $\alpha$ -оксида алюминия менее 0.1 мкм даже плотности дислокаций  $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-2</sup> недостаточно для заметного ускорения диффузионных процессов [29,30]. Следует ожидать, что этот вывод верен и для еще более мелких ( $\sim 0.01$  мкм) частиц  $\gamma$ -фазы. В свою очередь энергия дефектов упаковки невелика по сравнению с энергией границ зерен и тем более частиц ( $\approx 10\%$  в  $\alpha$ -фазе [31]). Поэтому ускорение диффузионных процессов за счет диффузии по границам двойников также не может быть значительным.

2)  $\theta$ - $\alpha$ -превращение в механически активированных порошках происходит не диффузионным, а мартенситоподобным путем и инициируется дефектами упаковки.

Рассмотрим возможные механизмы инициированного зародышами  $\alpha$ -фазы превращения. Если бы такое превращение осуществлялось чисто диффузионным путем, то должен был бы происходить непрерывный рост частиц  $\alpha$ -фазы, а завершение процесса фазового превращения должно сопровождаться значительным (не менее чем в полтора-два раза) ростом размеров ОКР. Однако полученные нами данные свидетельствуют о неизменности размеров ОКР во всем температурном диапазоне образования  $\alpha$ -фазы (рис. 3). Проведенные с использованием электронной микроскопии исследования других авторов [11,18,23] также указывают на отсутствие ультрамалых частиц  $\alpha$ -фазы в процессе ее образования. Поэтому можно предположить, что инициированное зародышами  $\alpha$ -фазы  $\theta$ - $\alpha$ -превращение имеет мартенситоподобный

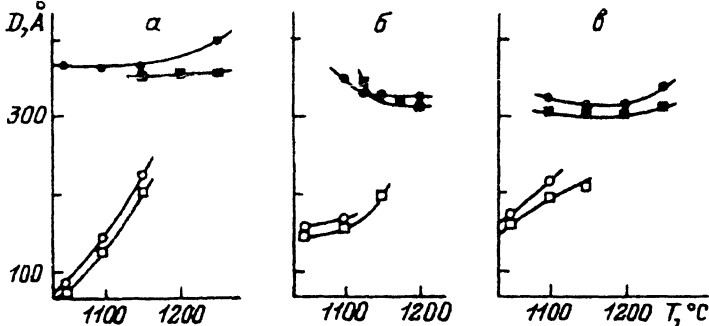


Рис. 3. Зависимость размеров ОКР (областей когерентного рассеяния) от температуры спекания.

$a-b$  — исходный порошок,  $\gamma'$ -,  $\gamma$ - и  $\theta$ -фазы соответственно;  $\square$  — размеры ОКР метастабильных ( $\gamma'$ ,  $\gamma$  или  $\theta$ ) фаз для порошков, отпрессованных при давлении 0.1 ГПа;  $\circ$  — 1.6 ГПа;  $\blacksquare$  —  $\alpha$ -фаза, 0.1 ГПа;  $\bullet$  —  $\alpha$ -фаза, 1.6 ГПа.

характер. В этом случае в процессе спекания происходит взаимная подстройка решеток контактирующих частиц  $\alpha$ - и  $\theta$ -фаз, осуществляемая диффузионным путем. При достижении достаточной когерентности решеток контактирующих частиц происходит индуцированное зародышами  $\alpha$ -фазы мартенситоподобное  $\theta$ - $\alpha$ -превращение. При этом кинетика  $\theta$ - $\alpha$ -превращения определяется скоростью самодиффузии по границам зерен как наиболее медленным звеном в цепи превращений.

### Заключение

Суммируя полученные выше результаты, общую картину полиморфных превращений в оксиде алюминия при получении его из бемита можно представить следующим образом:  $\gamma'$ -фаза состоит из двойных алюмоокислородных слоев. Эти двойные слои слабо связаны с соседними двойными слоями. Нагрев или приложение давления приводят к увеличению связей между слоями. Таким образом получается  $\gamma$ -фаза.

При дальнейшем нагреве происходит миграция ионов алюминия из тетраэдрических пустот в октаэдрические, сопровождающаяся также удалением из решетки катионов водорода (образование  $\theta$ -фазы). Ионы алюминия в  $\theta$ -фазе занимают те же позиции, что и в  $\alpha$ -фазе. Поэтому, во-первых,  $\theta$ -фаза превращается в  $\alpha$ -фазу при более низких температурах, чем  $\gamma$ -фаза, и, во-вторых, давление обработки порошка 1.6 ГПа приводит к непосредственному  $\theta$ - $\alpha$ -превращению некоторой части порошка, тогда как в  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазах образуются дефекты упаковки. Очевидно, что более высокие давления способны привести к прямому  $\gamma'$ - $\alpha$ -или  $\gamma$ - $\alpha$ -превращению, о чем и свидетельствуют литературные данные [16-18]. При нагреве обработанного давлением 1.6 ГПа порошка  $\theta$ -фазы скорость  $\theta$ - $\alpha$ -превращения определяется скоростью индуцированного зародышами  $\alpha$ -фазы превращения. При нагреве обработанных давлением порошков  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз до  $\approx 1000^\circ\text{C}$  происходит индуцированное дефектами упаковки образование зародышей  $\alpha$ -фазы. Дальнейший нагрев сопровождается  $\gamma$ - $\theta$ - или  $\gamma'$ - $\gamma$ - $\theta$ -превращениями неактивированной части порошка и далее происходит  $\theta$ - $\alpha$ -превращение аналогично тому, как это рассмотрено для случая  $\theta$ -фазы.

Вопрос о механизмах  $\theta$ - $\alpha$ -превращения в неактивированных порошках остается открытым. Если учесть, что любая обработка исходного порошка в обычных условиях приводит к появлению в нем какой-либо плотности дефектов, то следует полагать, что в любых порошках, полученных без специальных мер предосторожности,  $\theta$ - $\alpha$ -превращение может происходить по мартенситоподобному механизму.

В заключение отметим, что ряд принципиальных вопросов, относящихся к  $\theta$ - $\alpha$ -превращению, в связи с ограниченным объемом публикации не нашел отражения в настоящей работе. В частности, мы не обсуждали конкретные механизмы инициированного дефектами упаковки или зародышами  $\alpha$ -фазы  $\theta$ - $\alpha$ -превращения. Рассмотрению этих вопросов мы намерены посвятить нашу следующую работу.

### Список литературы

- [1] Руксби Х.П. // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. С. 405-462.
- [2] Калнина А.М. // Химия и технология глинозема. Новосибирск: Наука, 1971. С. 360-369.
- [3] Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 190-232.
- [4] Lippens B.C., Boer J.H. // Acta Cryst. 1964. Vol. 17. N 10. P. 1312-1321.
- [5] Beretka J., Ridge M.J. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 12. P. 2106-2109.
- [6] Tertian R., Papee D. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 55. P. 341.
- [7] John C.S., Alma N.C.M., Haуз G.R. // Appl. Catal. 1983. Vol. 6. N 3. P. 341-346.
- [8] Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 963-967.
- [9] Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Там же. С. 968-972.
- [10] Ветчинкина Г.Н., Ежов А.И., Лайнер Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 296-300.
- [11] Dyrus F.W., Halloran J.W. // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. Vol. 65. N 9. P. 442-448.
- [12] Aglietti E.E., Scian A.N., Sacchi M. et al. // Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem. 1986. Vol. 16. N 11. P. 33-43.
- [13] Lin J.J., Nagw S., Baron P. // Thermochim. acta. 1989. Vol. 148. P. 301-310.
- [14] Takeshi Tsuchida, Norio Ichikawa. // Reactivity of Solids. 1989. N 7. P. 207-217.
- [15] Акимов Г.Я., Сторож В.В., Волкова Г.К. Препринт ДонФТИ. № 1. Донецк, 1990. 22 с.
- [16] Алексеевский В.П., Дубок В.А., Денбновецкая Е.Н., Ярош В.В. // Порошковая металлургия. 1976. № 2. С. 22-25.
- [17] Адаменко Б.Г., Пашков П.О., Тамбовцев Л.Н. // Порошковая металлургия. 1978. № 10. С. 93-97.
- [18] Beauchamp E.K., Carr M.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. N 1. P. 49-53.
- [19] Bye C., Simpkin G.T. // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57. N 4. P. 367-371.
- [20] Wynnukij J.R., Morris C.G. // Metall. Trans. B. 1985. Vol. 16. N 1-4. P. 345-353.
- [21] Kumagai Masato, Messing G.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. Vol. 67. N 11. С. 230-231.
- [22] Messing G.L., Shellman R.A., Mc Ardle J.L. // Sci. Ceram. 14: Proc. 14<sup>th</sup> Intern. Conf. Stoke-in-Trent, 1988. P. 101-106.
- [23] Ting C. Chou, Tai G. Nieh. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. N 9. P. 2270-2279.
- [24] Dauger A., Fargeot D. // Radiat. Eff. 1983. Vol. 74. N 1-4. P. 279-289.
- [25] Крюкова Г.Н., Зайковский В.И., Плясова Л.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Т. 8. № 8. С. 61-67.
- [26] Morrissey K.J., Czanderna K.K., Merrill R.P., Carter C.B. // Ultramicroscopy. 1985. Vol. 18. N 1-4. P. 379-385.
- [27] Лысак Л.И., Никольский Б.И. Физические основы термической обработки стали. Киев: Техника, 1975. 304 с.
- [28] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Горелик И.В., Лабинская Н.Г. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 11. С. 172-174.
- [29] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Волкова Г.К., Гажура М.П. // Огнеупоры. 1994. № 6. С. 13-19.
- [30] Сторож В.В., Акимов Г.Я. // Огнеупоры. 1994. № 9. С. 14-20.
- [31] Hansen S.C., Phillips D.S. // Phil. Mag. 1983. Vol. A 47. N 2. P. 209-234.