高 压 物 理 学 报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2019 年主题专刊

· 高压合成新材料 ·

目　　次

官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042

高压物理学报

《高压物理学报》2019 年主题专刊名录

- 高压物性实验研究
- 高压物性的计算与模拟
- 高压合成新材料
- 高压地球科学
- 高压实验技术
- 高压下材料动态响应的计算与模拟
- 高压下材料动态响应实验研究
- 脆性材料的动态响应
- 界面不稳定性
- 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- 高压科学应用——水下爆炸
- 高压科学应用——侵彻与防护
- 高压科学应用——气相爆炸

★ 获取地址：http://www.gywlxb.cn/topics

DOI: 10.11858/gywlxb.20190709

微米晶单斜氧化锆高压相变制备亚微米四方多晶氧化锆

董丙舜[1,2], 王海阔[2], 仝斐斐[2], 侯志强[2], 李 振[1], 刘 童[1], 臧金浩[1], 杨西贵[1]

(1. 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南工业大学材料科学与工程学院材料压处理研究所, 河南 郑州 450001)

摘要: 高压相变已逐渐发展成为一种制备纳米/亚微米多晶陶瓷块体材料的有效方法。高压可以抑制原子的长程扩散进而抑制晶粒长大, 高压下截获的新相不受初始材料晶粒尺寸的制约, 通过热力学调控可以得到晶粒尺寸更小的多晶块体材料。陶瓷材料在特定热力学条件下通常会发生相变, 新相的形成要经历形核、生长的过程。采用晶粒尺寸为 2 μm 的单斜 ZrO_2 与晶粒尺寸为 50 nm 的 Y_2O_3 以 97 : 3 的摩尔比混合, 在 5.5 GPa、800～1700 ℃ 温压区间内对初始材料进行烧结, 采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜对所得样品进行表征。研究结果表明: 高压下截获了单斜相和亚微米四方相复合的多晶 ZrO_2 块体材料, 1200、1400、1600 和 1700 ℃ 温度下获得的四方相的平均晶粒尺寸为 (145±62) nm、(246±165) nm、(183±62) nm 和 (245±107) nm。利用高压相变以微米晶制备细晶粒多晶块体材料, 可以避免常规方法中以纳米粉末为初始材料制备细晶粒多晶块体材料存在的团聚、吸附及晶粒长大的问题, 进而发展一种以微米晶为初始材料通过高压相变制备高性能细晶粒多晶块体材料的方法。

关键词: 高压; 相变; 微米晶; 亚微米晶; 氧化锆

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

晶粒尺寸对多晶材料的力学性能具有很大的影响。霍尔-佩奇效应[1–2]指出, 纳米/亚微米多晶材料具有更高的硬度。该理论已在超高压制备的纳米立方氮化硼[3]、亚微米立方氮化硼[4]、纳米孪晶立方氮化硼[5–6]、纳米多晶金刚石[7–8]、纳米孪晶金刚石[9]等多晶材料中得到应用。现有的亚微米/纳米多晶陶瓷块体材料多以纳米粉末为初始材料, 在常压和低压(低于 1 GPa)环境下[10–13]烧结制备。纳米粉末的表面能高, 易团聚, 在常压下由高温主导的烧结过程中通常会长大而失去纳米材料的特性[14–15], 难以获得细晶结构的多晶陶瓷块体材料。此外, 单分散纳米粉末的制备工艺复杂, 在技术上存在一定的困难。因此, 以纳米粉末为初始材料制备细晶结构的多晶陶瓷块体材料仍然是一个挑战。

压力(强)可以缩小原子间距、改变物质的电子轨道和键合方式, 是决定物质存在状态及改变物质性质的基本热力学要素[16]。高压和相变相结合逐渐发展成为一种制备纳米/亚微米多晶陶瓷材料的有效方法[17–23]。高压可以抑制原子的长程扩散进而抑制晶粒长大, 利用高压相变合成多晶材料的过程中新相具有更高的成核率[17, 20], 并且在高压环境下晶体具有更慢的生长速率; 陶瓷材料在特定的热力学

* 收稿日期: 2019-01-10; 修回日期: 2019-03-11
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(11504087, 11804307); 郑州市科技重大专项(174PZDZX567)
作者简介: 董丙舜(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下陶瓷材料的合成和物性研究. E-mail: bingshun219@163.com
通信作者: 王海阔(1984—), 男, 博士, 副教授, 主要从事超硬材料合成、大腔体静高压技术和高压下材料物性研究. E-mail: haikuo_wang@haut.edu.cn
杨西贵(1990—), 男, 博士, 主要从事高压下碳材料的新结构和新性质研究. E-mail: yangxg@zzu.edu.cn

条件下一般会发生相变(晶体结构变化),相变是一个“推陈出新”的过程,形成新相的晶粒尺寸与初始材料的晶粒尺寸无必然联系:因此,采用高压相变法可以获得小于初始粉末晶粒尺寸的多晶块体材料。Irifune 等[7] 利用高压相变方法,将多晶石墨直接转化成晶粒尺寸为 10～20 nm 的纳米多晶金刚石(Nano Polycrystalline Diamond, NPD),努普硬度达 120～140 GPa。王海阔等[8] 以晶粒尺寸 10 μm 的石墨为初始材料,合成出平均晶粒尺寸为 20 nm、耐磨性和热稳定性优异的 NPD。目前,以大颗粒粉晶(大单晶或微米晶)为初始材料、通过高压相变制备的细晶粒多晶陶瓷块体以超强共价键的超硬材料为主,本研究探索以微米晶单斜相 ZrO_2 为初始材料,利用高压相变法制备细晶粒四方相多晶 ZrO_2 块体材料,试图将微米晶初始材料结合高压相变制备细晶粒多晶块体的方法引入陶瓷领域。

ZrO_2 具有高强度、高热稳定性、耐磨和生物相容性好等优点,广泛应用于人造牙齿[24]、特种刀具、人工关节、氧传感器等领域。ZrO_2 在常温常压下为稳定的单斜相(空间群 $P2_1/c$),在常温至其熔点(2715 ℃)之间会发生两种相变:1170 ℃ 时发生单斜相向四方相(空间群 $P4_2/nmc$)的相变,2370 ℃ 时出现向立方相($Fm\bar{3}m$)的相变[25],这两种相变都是可逆的。通过加入稳定剂(Y_2O_3、CeO、CaO 等)形成固溶体的方式,可获得常温常压稳定的四方相和立方相[26],其中 Y_2O_3 稳定的四方相 ZrO_2 多晶陶瓷材料因存在相变增韧现象而受到广泛关注[24, 27–28]。高压条件下 ZrO_2 单斜相向四方相的转变也得到了证实。Whitney[29–30] 通过理论计算发现,在 3.6 GPa、室温条件下出现 ZrO_2 单斜相向四方相的转变,并通过实验验证了该结果。Vahldiek 等[31] 在 1.5～2 GPa、1200～1700 ℃ 条件下合成了单斜相和四方相混合的样品。Kulcinski[32] 在超过 3.7 GPa、室温条件下直接将单斜相转变成四方相。Alzyab 等[33] 研究了纯 ZrO_2 以及质量分数为 3%、4% 和 5% Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 的高压相变行为,3% 和 4% Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 实现了单斜相向四方相的不可逆转变。ZrO_2 的高压相变研究多在金刚石对顶砧中进行,主要研究不同压力下 ZrO_2 的物相结构,但是通过高压相变方式制备小于初始原料晶粒尺寸的 ZrO_2 多晶陶瓷材料并未引起广泛关注。

本研究将晶粒尺寸为 2 μm 的单斜相 ZrO_2 与摩尔分数为 3% 的 Y_2O_3 混合,在 5.5 GPa、800～1700 ℃ 温压条件下通过高压相变合成部分相变的亚微米四方相多晶 ZrO_2 块体陶瓷材料,进一步发展以微米晶为初始材料通过高压相变制备细晶粒多晶块体材料的方法。此方法有望解决以纳米粉末为初始材料时因纳米粉末的团聚、吸附、易长大的特性导致烧结所得多晶材料力学性能不佳的问题[34–35]。

1　实　验

1.1　实验组装以及压力和温度标定

实验使用的设备为国产铰链式 6×800 t 六面顶压机。加热组装中,以 MgO 陶瓷管为高压内衬,石墨管为加热管,叶蜡石为传压介质,加压前在 300 ℃ 下烘烤 12 h[36],组装示意图见图 1。

利用金属 Bi 在 2.55 GPa、Tl 在 3.67 GPa、Ba 在 5.5 GPa 下相变导致电阻突变的特点,采用高压原位电阻测量方式,对腔体压力进行标定[36–37],采用 B 型热电偶(Pt6%Rh-Pt30%Rh)对加热组装进行了温度标定[38–39]。

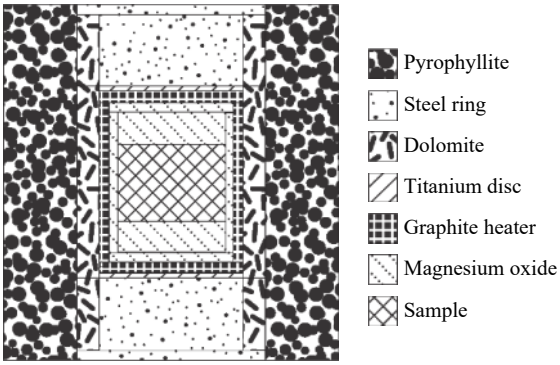


图 1　组装示意图

Fig. 1　Schematic diagram of assembly

1.2　实验原料及过程

微米晶单斜相 ZrO_2 由亚微米单斜相 ZrO_2 在马弗炉中于 1500 ℃ 下保温 12 h 制得。图 2 为亚微米晶原料和微米晶原料的 X 射线衍射(XRD)图谱。经分析,与单斜相 ZrO_2 的 ICSD(无机晶体结构数据库)标准 PDF 卡 37-1484 的峰位和强度吻合。1 号、2 号和 3 号峰是 ZrO_2 单斜相的 3 个最强峰,其中:1 号峰(2θ=28.2°)和 2 号峰(2θ=31.5°)为特征峰,分别对应 ZrO_2 单斜相 $(\bar{1}11)$ 和 (111) 晶面[40];3 号峰

位于 34.2°, 对应于单斜相 (002) 晶面。从图 2 插图可以看出, 微米晶原料由于晶粒尺寸较大, 导致衍射峰较窄。图 3(a) 和图 3(b) 分别为亚微米晶和微米晶单斜相 ZrO_2 原料的扫描电镜(SEM)照片。从图 3(b) 中可以看出, 晶粒尺寸均在微米级, 平均晶粒尺寸为 2 μm, 表明高温热处理亚微米原料获得了微米晶原料。

微米晶单斜相 ZrO_2 与 3%(摩尔分数) Y_2O_3 原料(购于上海麦克林生化科技有限公司, 平均晶粒尺寸为 50 nm, 纯度为 99.99%)加入一定量的酒精混合, 超声处理 3 h 后在真空干燥箱中充分干燥, 将混合原料在 10 MPa 预压压力下压制成直径为 11 mm 的圆柱后放入 MgO 陶瓷管。样品在 5.5 GPa、800～1700 ℃ 温压条件下合成, 其中: 在 800～1400 ℃ 温度范围内, 保温时间设置为1 h; 1600 和 1700 ℃ 的保温时间分别设置为 30 和 20 min。

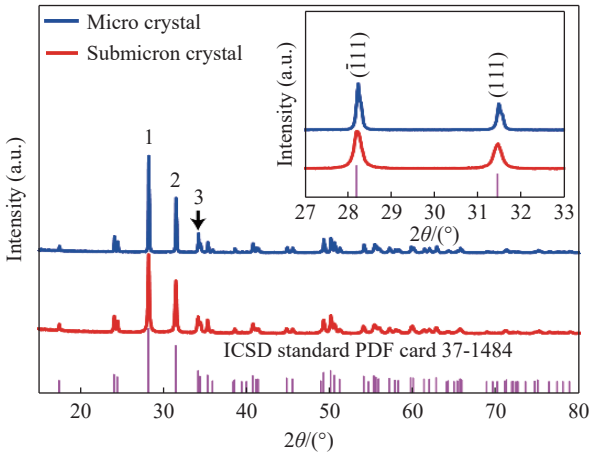


图 2　亚微米原料和微晶 ZrO_2 的 XRD 图谱
(插图为 ZrO_2 单斜相特征峰 XRD 图谱)

Fig. 2　XRD pattern of submicron and microcrystalline ZrO_2
(Inset: XRD pattern of the characteristic diffraction peaks of monoclinic ZrO_2)

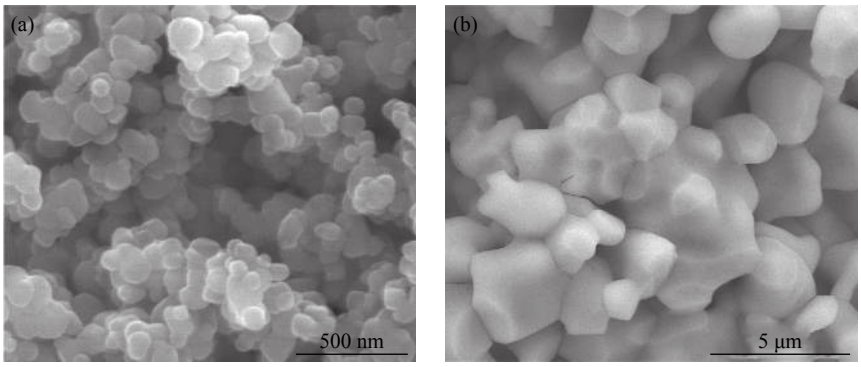


图 3　亚微米晶 ZrO_2(a) 和微米晶 ZrO_2(b) 的 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of submicron (a) and microcrystalline ZrO_2 (b)

1.3　物性分析手段

样品相成分通过对破碎后的粉状 ZrO_2 样品进行 XRD 表征的方式确定, 样品中四方相的晶胞参数通过 GSAS 软件精修 XRD 图谱的方式确定, 实验仪器为荷兰 PANalytical 锐影系列 X 射线衍射仪, 阳极靶材为 Cu 靶, 工作电压 40 kV, 电流为 45 mA。样品中四方相的含量通过 XRD 传统物相定量方法(绝热法定量)估算。样品中的 Y 元素通过对亚微米晶粒进行能谱(EDS)表征定性确定。样品形貌特征通过德国 Zeiss/Auriga FIB 扫描电子显微镜(SEM)观察, 通过统计 SEM 照片中 100 个四方相晶粒尺寸得到样品中四方相的晶粒分布, SEM 的工作电压为 30 kV, 工作电流为 50 μA。采用日本 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察亚微米晶粒的微观结构, TEM 的加速电压为 200 kV。

2　结果分析与讨论

2.1　XRD 分析

图 4(a) 和图 4(b) 为 5.5 GPa、不同温度及保温时间条件下合成样品的 XRD 图谱, 其中 M 代表单斜相的特征峰, T 代表四方相的特征峰。可以看出, 在 800～1700 ℃ 范围内随着温度的升高, 四方相的衍射峰强度逐渐增强, 单斜相的衍射峰强度逐渐减弱, 表明部分单斜相转化为四方相, 采用 XRD 物相定量分析方法估算 5.5 GPa、1700 ℃ 烧结后四方相 ZrO_2 的质量分数约为 50%。如图 4(c) 所示, 在 800～1000 ℃ 范围内可以观察到微弱的四方相特征峰(2θ=30.3°)[40], 对应于四方相的(101)晶面, 表明

只有少量四方相 ZrO_2 生成。固态相变的驱动力来源于过冷度，过冷温度对于形核、生长以及相变速率均有重要的影响，升高反应温度有利于相变过程的进行，与本实验结果相一致。

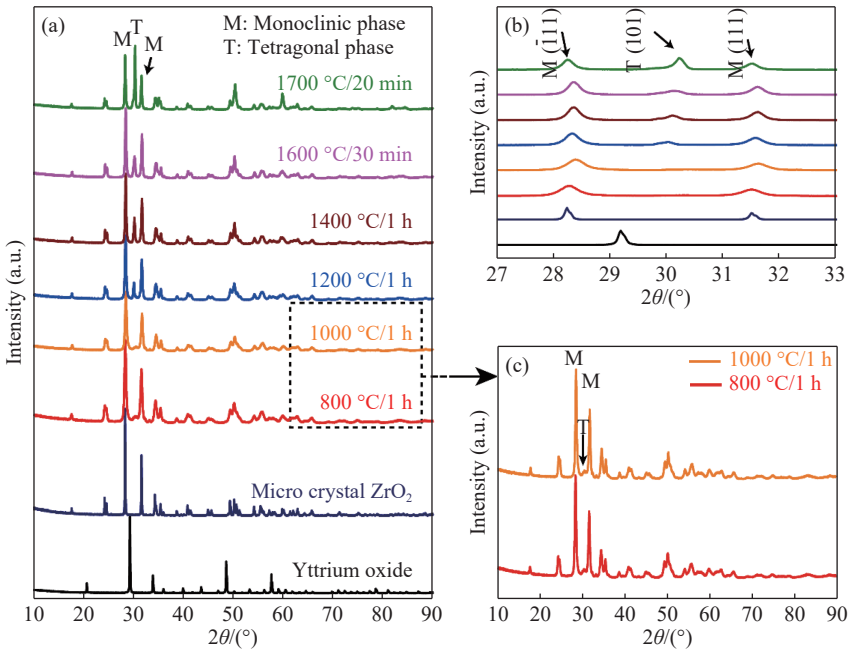


图 4　5.5 GPa 不同温度条件下样品的 XRD 图谱(a)、单斜相和四方相的特征峰放大图谱(b)以及(a)中方框标记的 800 和 1000 ℃ 条件下合成样品的 XRD 图谱(c)

Fig. 4　(a) XRD pattern of samples sintered at 5.5 GPa and different temperatures; (b) magnified range of the characteristic diffraction peaks of monoclinic and tetragonal phases from (a); (c) XRD patterns of samples sintered at 800 and 1000 ℃ marked with dotted line in (a)

氧化锆的四方相在常温常压下是不稳定的，通过掺杂离子(如 Y^{3+})可以截获稳定的四方相[26, 41]。如表 1 所示，1400 ℃ 下制备的样品中四方相的晶胞参数 a 和 c 分别为 0.3607(6) nm 和 0.5219(8) nm，1700 ℃ 下制备的样品中四方相的晶胞参数 a 和 c 分别为 0.3615(5) nm 和 0.5168(3) nm，比未掺杂的 ZrO_2 的晶胞参数[42] 稍大，但与掺杂的四方相 $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ 的晶胞参数[43] 相似。Y^{3+}的离子半径大于 Zr^{4+}的离子半径，Y^{3+}替代 Zr^{4+}位置时，由于离子半径的差异会导致晶格畸变，使晶胞参数变大。由于本研究掺杂的 Y_2O_3 量较少，四方相的晶胞参数 a 和 c 的变化不明显。图 5 所示的 EDS 结果表明，1400 和 1700 ℃ 合成样品中的亚微米晶粒均发现了 Y 元素。EDS 结果和精修得出的晶胞参数结果证实了 Y^{3+}替代 Zr^{4+}形成置换式固溶体。

表 1　室温下稳定四方相氧化锆的晶胞参数

Table 1　Unit-cell parameters of tetragonal zirconia stabilized at room temperature

Sample	Processing temperature/℃	a/nm	c/nm	Test method
Tetragonal zirconia	1400	0.3607(6)	0.5219(8)	XRD
Tetragonal zirconia	1700	0.3615(5)	0.5168(3)	XRD
ZrO_2[42]		0.3591(1)	0.5169(1)	Neutron diffraction
$Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$[43]		0.3610	0.5168	XRD

2.2　SEM 和 TEM 分析

图 6 为 5.5 GPa 压力下不同温度合成样品的 SEM 照片，图 7 为 5.5 GPa、不同温度下合成样品中亚微米晶粒的晶粒尺寸分布图。从图 6 中可以看到，高压烧结后得到的单斜相与四方相 ZrO_2 烧结体的结

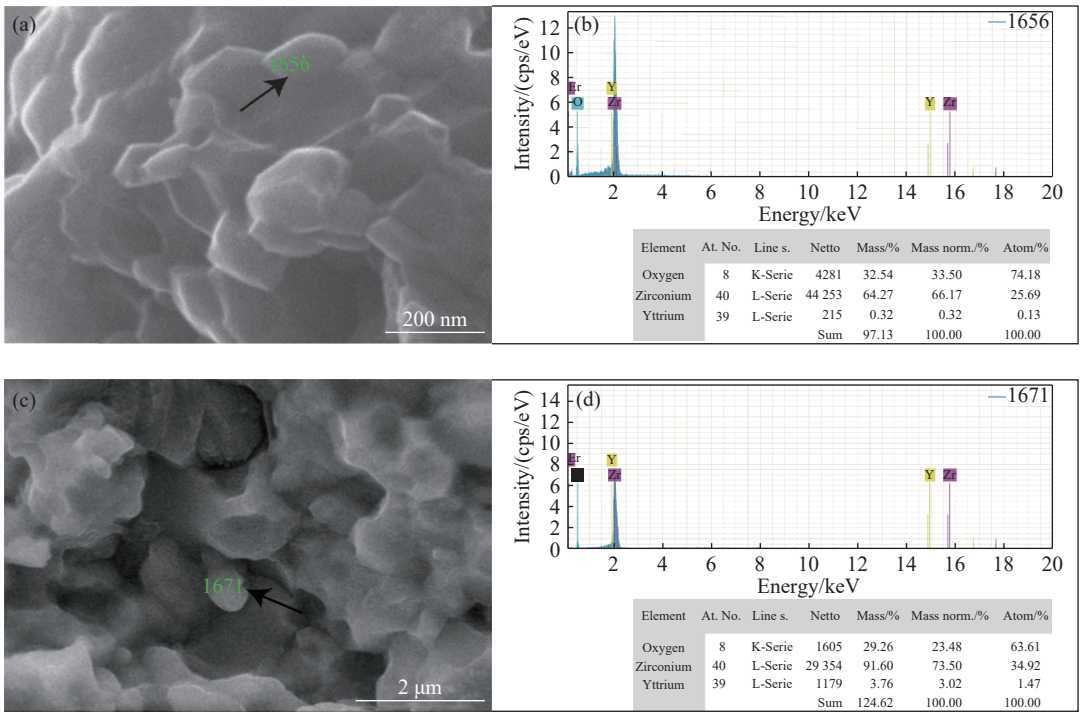


图 5　(a) 1400 ℃ 温度条件下样品中亚微米晶粒的 SEM 照片, (b) (a) 中箭头所指亚微米晶粒的 EDS 能谱, (c) 1700 ℃ 温度条件下样品中亚微米晶粒的 SEM 照片, (d) (c) 中箭头所指亚微米晶粒的 EDS 能谱

Fig. 5　(a) SEM images of submicron grains in the sample sintered at 1400 ℃; (b) EDS spectra of the submicron grain directed by the arrow; (c) SEM images of submicron grains in the sample sintered at 1700 ℃; (d) EDS spectra of the submicron grain directed by the arrow

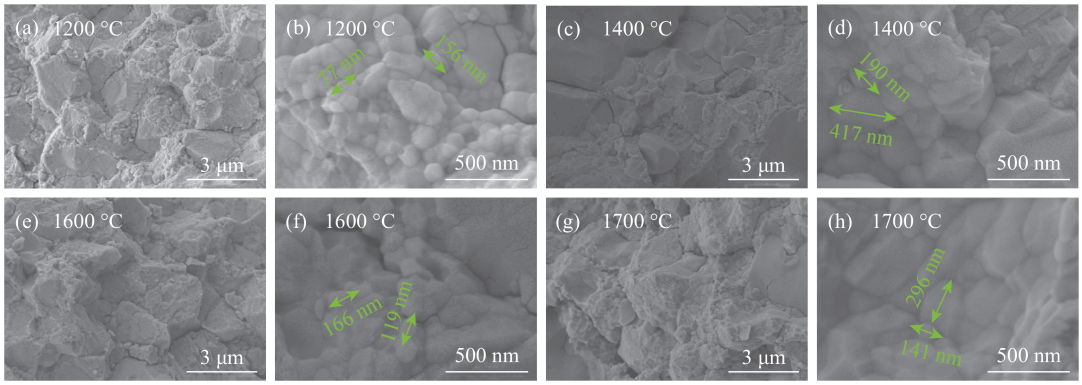


图 6　5.5 GPa、不同温度下合成样品的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of samples sintered at the condition of 5.5 GPa and different temperatures

构致密, 无裂纹。从图 6(a) 中可以观察到, 在 1200 ℃ 保温 1 h 条件下合成的样品中有一定量的微米级晶粒, 可能是未相变单斜相晶粒长大的结果; 从图 6(b) 也可以观察到在微米晶粒周围存在大量纳米和亚微米晶粒, 推测为微米晶单斜相 ZrO_2 相变后再结晶的四方相细晶粒(TEM 表征也证明了该推测)。经统计, 亚微米晶粒的平均晶粒尺寸为 (145±62) nm, 远小于初始单斜相微米晶 ZrO_2 的晶粒尺寸, 如图 7(a) 所示。

如图 6(h) 所示, 1700 ℃ 保温 20 min 条件下合成的样品中同样可以观察到亚微米细晶粒, 这些细晶粒可能是由母相(单斜相)“孕育”而出的四方相晶粒。从图 7(d) 可以看出, 该样品中亚微米晶粒的平均晶粒尺寸为 (245±107) nm, 相较于低温(1200 ℃)合成样品, 晶粒有所长大。图 6 显示了 1400 ℃ 保温 1 h 和 1600 ℃ 保温 30 min 条件下合成样品的 SEM 照片。从图 6(d) 和图 6(f) 可以看出, 样品中均出现

亚微米晶粒。如图 7(b)和图 7(c)所示，1400 和 1600 ℃ 条件下合成样品中亚微米晶粒的平均晶粒尺寸分别为 (246±165) nm 和 (183±62) nm。

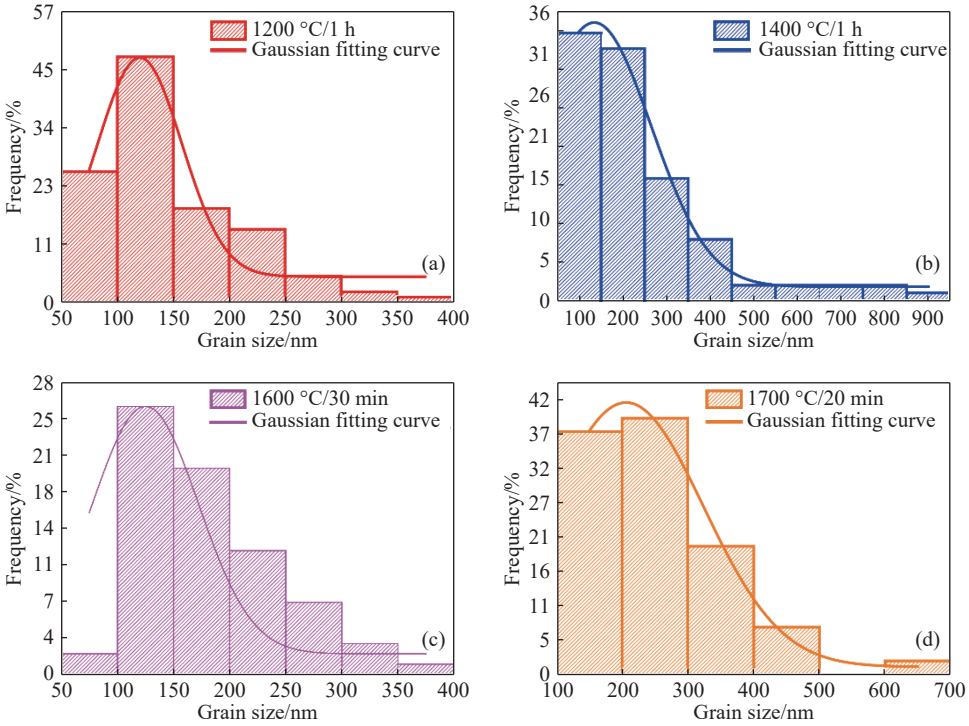


图 7　5.5 GPa 不同温度下合成样品中亚微米晶粒的晶粒尺寸分布

Fig. 7　Grain size distribution of submicron grains in samples sintered at 5.5 GPa and different temperatures

为了证明上述亚微米晶粒为微米晶单斜相 ZrO_2 相变后再结晶的四方相晶粒的猜测，对 5.5 GPa、1700 ℃ 条件下制备的样品中的亚微米晶粒进行 TEM 表征。图 8(a)和图 8(b)分别为样品中亚微米晶粒的低倍 TEM 照片和 HRTEM 照片。如图 8(b) 插图所示，亚微米晶粒的晶面间距为 2.9 Å，与 ICSD 标准 PDF 卡 70-4430 中四方相(101)晶面间距 (2.9624 Å) 相符合，与 Y_2O_3 原料的(222)晶面间距(3.0610 Å)、(400)晶面间距(2.6509 Å)、(440)晶面间距(1.8745 Å)、(622)晶面间距(1.5986 Å)不符合，证实了亚微米晶粒中四方相结构的存在，支持了上述关于单斜相微米晶 ZrO_2 相变后再结晶形成的亚微米颗粒为四方相 ZrO_2 晶粒的猜测。

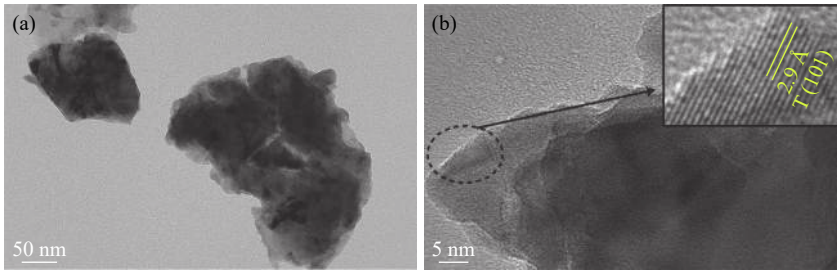


图 8　5.5 GPa、1700 ℃ 合成样品的 TEM 照片((a)样品中亚微米晶粒的低倍 TEM 照片；(b)样品中亚微米晶粒的 HRTEM 照片，插图为虚线椭圆部位的放大图)

Fig. 8　TEM images of the sample sintered at 5.5 GPa and 1700 ℃ ((a) Low-magnification TEM image of submicron grains in the sample; (b) HRTEM image of submicron grains in the sample. Inset: Magnified HRTEM image marked with the dotted ellipse in (b))

新相的形成要经历形核、生长的过程。高压的引入可以提高成核率，同时抑制晶粒的生长速率，新相的晶粒尺寸与初始材料的晶粒尺寸无必然联系。本研究中 XRD、SEM 和 TEM 表征结果表明，以

单斜相微米晶 ZrO_2 为初始材料通过高压相变合成的样品中含有再结晶的纳米和亚微米四方相 ZrO_2 晶粒。高压下以微米晶为初始材料相变合成晶粒尺寸更细的多晶块体陶瓷材料，可以避免以纳米粉末为初始材料在常压和低压（低于 1 GPa）烧结过程中纳米晶粒长大的问题，同时克服了以纳米初始粉末为初始材料时存在的表面吸附、易团聚的难题。

3　结论与展望

以微米晶单斜相 ZrO_2 为初始材料，在 5.5 GPa、800～1700 ℃ 温压条件下通过高压相变法实现了单斜相向四方相的部分转变，获得了小于初始材料晶粒尺寸的亚微米四方相 ZrO_2 晶体的块体陶瓷。

微米晶原料由于表面能低以及表面成核位点较少，在本实验的温压条件下未能实现纯相的亚微米四方相 ZrO_2 多晶块体陶瓷的制备。需进一步探索合适的压强和温度匹配关系，从而实现高致密度、优异力学性能、纯相、亚微米四方相 ZrO_2 多晶块体陶瓷的制备，期望将在超硬材料领域实现应用的以大颗粒粉晶（大单晶或微米晶）为初始材料通过高压相变制备高性能细晶粒多晶块体的方法推广到陶瓷领域。

参考文献：

[1] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results [J]. Proceedings of the Physical Society Section B, 1951, 64(9): 747–753.

[2] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals [J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953, 174: 25–28.

[3] SOLOZHENKO V L, KURAKEVYCH O O, LE GODEC Y. Creation of nanostuctures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride [J]. Advanced Materials, 2012, 24(12): 1540–1544.

[4] LIU G, KOU Z, YAN X, et al. Submicron cubic boron nitride as hard as diamond [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(12): 121901.

[5] TIAN Y, XU B, YU D, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride [J]. Nature, 2013, 493(7432): 385–388.

[6] 徐波, 田永君. 纳米孪晶超硬材料的高压合成 [J]. 物理学报, 2017, 66(3): 036201.
XU B, TIAN Y J. High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(3): 036201.

[7] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599–600.

[8] 王海阔, 张相法, 位星, 等. 直接转化法合成大尺寸纯相多晶金刚石 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2018, 38(1): 1–6.
WANG H K, ZHANG X F, WEI X, et al. Synthesizing bulk polycrystalline diamond by method of direct phase transition [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2018, 38(1): 1–6.

[9] HUANG Q, YU D, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. Nature, 2014, 510(7504): 250.

[10] EHRE D, GUTMANAS E Y, CHAIM R. Densification of nanocrystalline MgO ceramics by hot-pressing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(16): 3579–3585.

[11] TANG F, HAGIWARA M, SCHOENUNG J M. Formation of coarse-grained inter-particle regions during hot isostatic pressing of nanocrystalline powder [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(6): 619–624.

[12] BINNER J, ANNAPOORANI K, PAUL A, et al. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(5): 973–977.

[13] DAHL P, KAUS I, ZHAO Z, et al. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques [J]. Ceramics International, 2007, 33(8): 1603–1610.

[14] SALAMON D, KALOUSEK R, MACA K, et al. Rapid grain growth in 3Y-TZP nanoceramics by pressure-assisted and pressure-less SPS [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(12): 3706–3712.

[15] MAZAHERI M, ZAHEDI A M, HEJAZI M M. Processing of nanocrystalline 8 mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(1/2): 261–267.

[16] ZHANG L, WANG Y, LV J, et al. Erratum: materials discovery at high pressures [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(4):

17005.

[17] YAVETSKIY R P, BAUMER V N, DANYLENKO M I, et al. Transformation-assisted consolidation of Y_2O_3: Eu^{3+} nanospheres as a concept to optical nanograined ceramics [J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 3561–3569.

[18] WOLLMERSHAUSER J A, FEIGELSON B N, GORZKOWSKI E P, et al. An extended hardness limit in bulk nanoceramics [J]. Acta Materialia, 2014, 69(5): 9–16.

[19] KEAR B H, COLAIZZI J, MAYO W E, et al. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics [J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8/9): 2065–2068.

[20] LIAO S C, COLAIZZI J, CHEN Y, et al. Refinement of nanoscale grain structure in bulk titania via a transformation-assisted consolidation (TAC) method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(9): 2163–2169.

[21] LIAO S C, CHEN Y J, MAYO W E, et al. Transformation-assisted consolidation of bulk nanocrystalline TiO_2 [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(4): 553–557.

[22] LIAO S C, PAE K D, MAYO W E. Retention of nanoscale grain size in bulk sintered materials via a pressure-induced phase transformation [J]. Nanostructured Materials, 1997, 8(6): 645–656.

[23] LIAO S C, PAE K D, MAYO W E. High pressure and low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO_2 [J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 204(1/2): 152–159.

[24] DENRY I, KELLY J R. State of the art of zirconia for dental applications [J]. Dental Materials, 2008, 24(3): 299–307.

[25] RÜHLE M. Microscopy of structural ceramics [J]. Advanced Materials, 1997, 9(3): 195–217.

[26] YASHIMA M, HIROSE T, KAKIHANA M, et al. Size and charge effects of dopant M on the unit-cell parameters of monoclinic zirconia solid solutions $Zr_{0.98}M_{0.02}O_{2-\delta}$ (M= Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc, Mg, Ca) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 171–175.

[27] DENRY I, KELLY J R. Emerging ceramic-based materials for dentistry [J]. Journal of Dental Research, 2014, 93(12): 1235–1242.

[28] PORTER D L, HEUER A H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60(3/4): 183–184.

[29] WHITNEY E D. Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia: thermodynamics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(12): 612–613.

[30] WHITNEY E D. Electrical resistivity and diffusionless phase transformations of zirconia at high temperatures and ultrahigh pressures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1965, 112(1): 91–94.

[31] VAHLDIEK F W, ROBINSON L B, LYNCH C T. Tetragonal zirconium oxide prepared under high pressure [J]. Science, 1963, 142(3595): 1059–1060.

[32] KULCINSKI G L. High-pressure induced phase transition in ZrO_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1968, 51(10): 582–583.

[33] ALZYAB B, PERRY C H, INGEL R P. High-pressure phase transitions in zirconia and yttria-doped zirconia [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(10): 760–765.

[34] RHODES W H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(1): 19–22.

[35] MAGLIA F, TREDICI I G, ANSELMI-TAMBURINI U. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(6): 1045–1066.

[36] 王海阔, 任瑛, 贺端威, 等. 六面顶压机立方压腔内压强的定量测量及受力分析 [J]. 物理学报, 2017, 66(9): 090702.
WANG H K, REN Y, HE D W, et al. Force analysis and pressure quantitative measurement for the high pressure cubic cell [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(9): 090702.

[37] ANDERSSON G, SUNDQVIST B, BÄCKSTRÖM G. A high-pressure cell for electrical resistance measurements at hydrostatic pressures up to 8 GPa: results for Bi, Ba, Ni, and Si [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(10): 3943–3950.

[38] 王海阔, 贺端威, 许超, 等. 基于国产铰链式六面顶压机的大腔体静高压技术研究进展 [J]. 高压物理学报, 2013, 27(5): 633–661.
WANG H K, HE D W, XU C, et al. Development of large volume-high static pressure techniques based on the hinge-type cubic presses [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(5): 633–661.

[39] 陈晓芳, 贺端威, 王福龙, 等. 基于铰链式六面顶压机的二级 6-8 模超高压大腔体内置加热元件的设计与温度标定 [J]. 高压物理学报, 2009, 23(2): 98–104.

CHEN X F, HE D W, WANG F L, et al. Design and temperature calibration for heater cell of split-sphere high pressure apparatus based on the hinge-type cubic-anvil Press [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(2): 98–104.

[40] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(6): C-119–C-121.

[41] KROGSTAD J A, LEPPLE M, GAO Y, et al. Effect of yttria content on the zirconia unit cell parameters [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4548–4555.

[42] IGAWA N, ISHII Y, NAGASAKI T, et al. Crystal structure of metastable tetragonal zirconia by neutron powder diffraction study [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(10): 2673–2676.

[43] MICHEL D, MAZEROLLES L, JORBA M P Y. Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals [J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(9): 2618–2628.

Fabrication of Submicron Tetragonal Polycrystalline ZrO_2 by the Transformation of Micro Monoclinic ZrO_2 under High Pressure

DONG Bingshun[1,2], WANG Haikuo[2], TONG Feifei[2], HOU Zhiqiang[2], LI Zhen[1], LIU Tong[1], ZANG Jinhao[1], YANG Xigui[1]

(1. *School of Physics and Engineering*, *Zhengzhou University*, *Zhengzhou* 450001, *China*;
2. *Institute of Materials Press-Treatment*, *School of Materials Science and Engineering*, *Henan University of Technology*, *Zhengzhou* 450001, *China*)

Abstract: The transformation-assisted consolidation under pressure has been demonstrated to be a promising method to fabricate the nano or submicron polycrystalline ceramic materials. The high pressure suppresses the long-range diffusion of the atoms and, consequently, restrains the grain coarsening. The new phases produced at high pressure could show finer grains under the appropriate thermodynamic conditions, which are not subject to the grain size of the raw materials. Ceramic materials exhibit the existence of the transformations under certain thermodynamic conditions and the formation of new phases generally undergoes the nucleation and growth. In the present work, monoclinic microcrystal ZrO_2 with average grain size of 2 μm and Y_2O_3 with average grain size of 50 nm were mixed in molar ratio of 97∶3. The preparation of the samples was carried out by sintering at 5.5 GPa and temperatures of 800–1700 °C using the high pressure cubic cell, and the sample characterization was performed via the X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscopy. It was found that the monoclinic and submicron tetragonal composite polycrystalline ZrO_2 in bulk is obtained under high pressure and high temperature. The average grain size of tetragonal ZrO_2 fabricated at 1200, 1400, 1600 and 1700 °C is (145±62) nm, (246±165) nm, (183±62) nm and (245±107) nm, respectively. The synthesis of the fine-grained polycrystalline materials by the transformation under high pressure can solve the problems of agglomeration, adsorption and grain coarsening caused by the nanopowders as the starting materials in the conventional approach, which would be an alternative route to fabricate the fine-grained polycrystalline materials with the enhanced performances.

Keywords: high pressure; phase transformation; micro crystal; submicron crystal; ZrO_2

DOI: 10.11858/gywlxb.20190708

籽晶{100}面形状对高温高压合成金刚石大单晶的影响

王 遥,马红安,杨志强,丁路遥,王战轲,贾晓鹏

(吉林大学物理学院超硬材料国家重点实验室,吉林 长春 130012)

摘要: 选用不同形状的{100}金刚石籽晶面,以 NiMnCo 合金为触媒,利用温度梯度法在压力为 5.5 GPa、温度为 1260～1300 ℃ 的条件下,合成 Ib 型金刚石大单晶。通过光学显微镜和电子显微镜对晶体的形貌进行表征。研究发现,将合成籽晶的{100}晶面切割成不同形状,只会令晶体的长宽比发生改变,晶体并不会因籽晶形状的改变而偏离{100}晶体的正常形貌。晶体的合成质量受到籽晶长宽比的影响:在籽晶长宽比较小的情况下,晶体的合成质量能够得到保证;但当籽晶长宽比过大时,合成晶体的下表面出现较多缺陷。关于籽晶形状对晶体生长情况影响的研究,揭示了籽晶形状与合成晶体形貌之间的关系,有利于更深入理解晶体的生长过程和外延生长机理,对于今后合成不同形貌的金刚石具有借鉴意义。同时此项研究有助于扩大籽晶的选取范围,降低籽晶的选择难度,提升工业级金刚石的利用率,为合成金刚石大单晶的籽晶选取提供了技术支持。

关键词: 籽晶形貌;金刚石合成;高温高压;温度梯度法

中图分类号: O521.3 **文献标识码:** A

金刚石是具有众多优良性质的极限功能材料,拥有优良的光学、热学和电学性质以及最大的机械硬度,许多领域对金刚石及其相关材料的需求量越来越大[1−7]。随着对人工合成金刚石研究的不断深入,人们发现人工合成金刚石的结果与合成使用的籽晶具有密切的联系[8−11]。因此,对于籽晶的研究引起了众多科研工作者的兴趣。Hirmke 等[12] 的研究表明在化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition)合成体系中,籽晶基底的缺陷是造成晶体缺陷的重要原因。刘晓兵等[8] 的研究表明,在高温高压膜生长法(Film Growth Method)体系中金刚石单晶的生长速度、晶向和形貌都会受到籽晶的影响,初期籽晶的形貌和原始晶面的晶体取向决定了合成晶体的形貌。

温度梯度法(Temperature Gradient Method)是目前合成金刚石大单晶最主要的手段,所合成金刚石晶体的品质更为突出,应用范围也更为广泛[13−16]。通过膜生长法合成的工业级金刚石单晶通常被用来作为温度梯度法合成金刚石大单晶的籽晶。臧传义等[9−10] 的研究表明,在温度梯度法体系中,改变籽晶的粒度会影响晶体的生长速度和合成质量,改变选用籽晶的晶面会影响晶体形貌和晶体随温度的变化趋势。但是关于籽晶的形状与合成晶体之间的关系目前尚未见报道。由于缺乏对籽晶形状与合成晶体之间关系的认识,目前常挑选优质的{100}晶面作为籽晶的晶面以获得优质晶体。然而从市场上获得的工业级金刚石合格率偏低,晶面常有缺陷或变形,所以使用时需要从大量的籽晶中进行精细的挑选,造成对工业级金刚石以及人工的浪费。因此,研究异形{100}籽晶对金刚石人工合成的影响,对

* **收稿日期:** 2019-01-10; **修回日期:** 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(11604246, 51772120, 51872112, 11804305);吉林省科技发展计划(20180201079GX)

作者简介: 王 遥(1993—),男,硕士研究生,主要从事高温高压合成研究. E-mail: 923221532@qq.com

通信作者: 马红安(1974—),男,博士,教授,主要从事高温高压合成研究. E-mail: maha@jlu.edu.cn
贾晓鹏(1962—),男,博士,教授,主要从事高温高压合成研究. E-mail: jiaxp@jlu.edu.cn

工业生产中如何挑选合适的籽晶以及扩大籽晶的选择范围具有指导意义，对今后合成特殊形貌的金刚石单晶也有借鉴意义。

1　实　验

1.1　实验组装和样品处理

实验组装见图 1。实验所用的仪器是国产铰链式六面顶压机（SPD6×1200），通过电加热方式获得实验所需的温度[17–18]。所有实验使用的异形籽晶都是由{100}金刚石单晶经激光切割而成，置于腔体的低温端。碳源由高纯度（99.99%）鳞片状石墨粉压制而成，置于腔体的高温端。触媒为 NiMnCo 合金，置于碳源与籽晶之间。合成时，在高温高压作用下碳素溶解在触媒中，由于触媒上下端存在温度梯度，使得碳素在触媒中的溶解度存在差值，高温端溶解度大，低温端溶解度小。溶解度的差值使得碳素不断从高温端向低温端扩散，扩散的碳素在低温端过饱和并在籽晶上以金刚石的形式析出，如此实现金刚石晶体的不断生长[19–21]。合成前将组装好的实验模块放入 120 ℃ 烘箱内烘制 3 h 后再进行实验，以排除空气中吸附的水分对实验结果的影响。合成结束后，将样品置于体积比为 1∶3 的浓硫酸和浓硝酸混合液中进行热处理，以清除晶体表面的杂质。

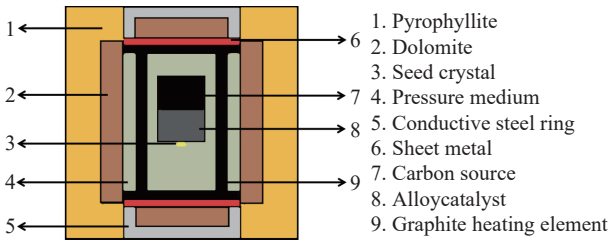


图 1　实验组装示意图

Fig. 1　Schematic of experimental assembly

在实验过程中，合成压力根据标压物质 Bi、Tl、Ba 的高压相变点所建立的油压与腔体压力关系标定，合成温度则根据 Pt6%Rh-Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与腔体温度之间的关系标定[22–23]。

1.2　样品表征

样品经酸处理后，通过光学显微镜观察其宏观形貌和晶体质量，对合成晶体及籽晶的形貌尺寸进行对比，以研究籽晶形貌与晶体形貌之间的关系。通过扫描电子显微镜（SEM）观察晶体籽晶部位的微观形貌，进一步从微观上分析金刚石的外延生长机理。

2　分析和讨论

2.1　合成金刚石形貌与籽晶形状的关系

实验结果如表 1 所示。实验在 NiMnCo-C 体系中进行，合成压力约为 5.5 GPa，合成温度为 1260～1300 ℃，通过改变籽晶{100}面的形状进行合成实验。在实验中将籽晶的{100}晶面用激光分别切割成正方形、圆形、正三角形（Equilateral Triangle, ET）、直角三角形（Right Triangle, RT）、大长宽比长方形（Large Aspect Ratio Rectangle, LARR）等不同图形，如图 2 所示。用切割成不同形状的籽晶在相同

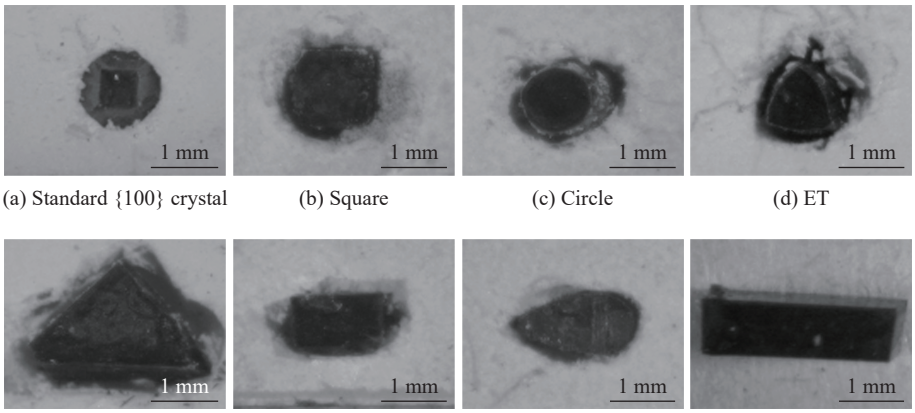
表 1　不同形貌籽晶合成晶体的实验结果

Table 1　Synthesis experimental results of seed crystal with different morphologies

Sample No.	Seed shape	Seed size/mm	Synthesis time/h	Crystal size/mm
a	Uncut	0.8/0.8	18	3.5/3.3
b	Square	1.1/1.1	8	2.9/2.9
c	Circle	1.0/1.0	7	2.3/2.1
d	ET	1.1/0.9	12	3.1/3.0
e	RT	2.2/1.4	11	3.5/2.9
f	Rectangle	1.3/0.9	11	2.5/2.2
g	Droplet	1.6/0.8	12	4.0/3.0
h	LARR	2.6/0.8	11	4.9/3.6

的条件下合成金刚石，合成情况如图 2 所示。为了更直观地研究晶体形貌与籽晶的关系，本研究给出了晶体的上下表面形貌图像。从图 2 中可以看出，籽晶的位置均大体位于晶体的中心。

图 3(a)所示晶体是由未经切割的{100}籽晶合成的标准{100}晶体。将籽晶切割成边长为 1.1 mm 的正方形时，如图 2(b)所示，在合成时间为 8 h 的条件下，合成晶体长 2.9 mm，宽 2.9 mm，晶体长宽比为 1.0，如图 3(b)所示。对比图 3(a)和图 3(b)可以看出，两块晶体的形貌相近，表明切割成正方形的籽晶和未经切割的籽晶合成出的晶体效果是相同的。将籽晶切割为直径为 1 mm 的圆形时，如图 2(c)所

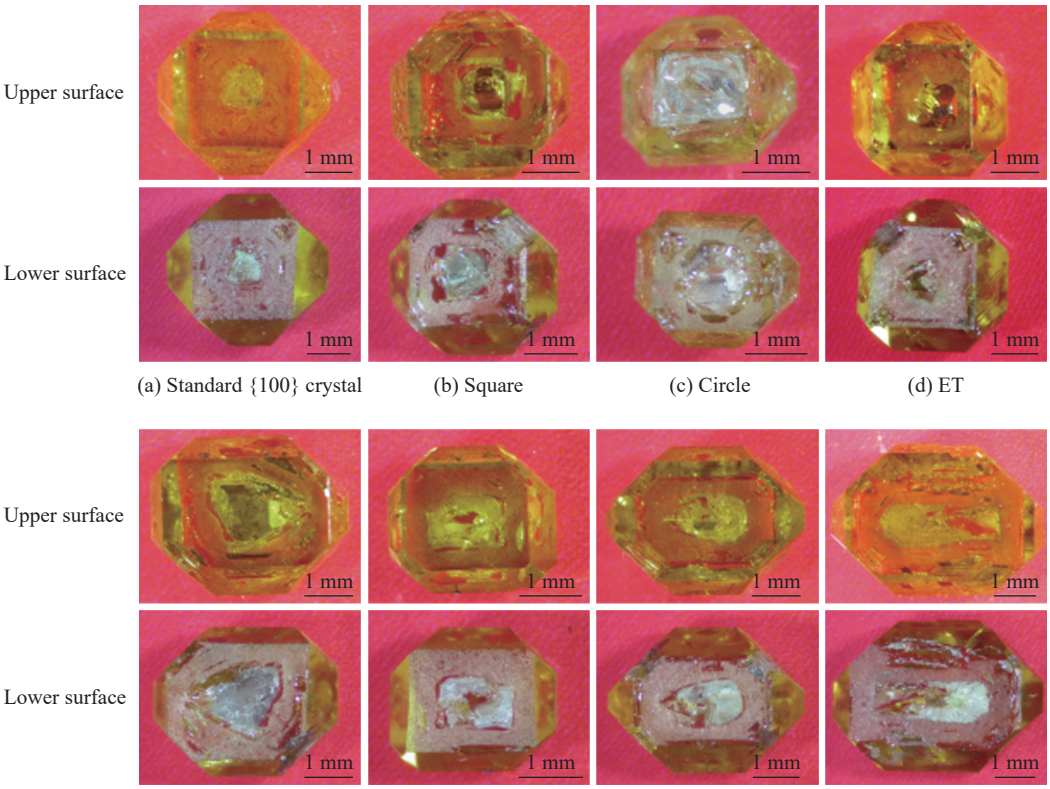


(a) Standard {100} crystal　(b) Square　(c) Circle　(d) ET

(e) RT　(f) Rectangle　(g) Droplet　(h) LARR

图 2　实验用籽晶

Fig. 2　The seed crystal



(a) Standard {100} crystal　(b) Square　(c) Circle　(d) ET

(e) RT　(f) Rectangle　(g) Droplet　(h) LARR

图 3　不同形貌籽晶合成的金刚石晶体上下表面

Fig. 3　The upper and lower surfaces of diamonds synthesized by seed crystals with different morphologies

示，在合成时间为 7 h 的条件下，合成晶体长宽比为 1.1，晶体上表面在合成后期出现熔坑，但和籽晶接触的下表面仍然完好，见图 3(c)。将籽晶切割成边长为 1.1 mm 的等边三角形(长与高的比值为 1.2)时，如图 2(d)所示，在合成时间为 12 h 的条件下，合成晶体的长为 3.1 mm，宽为 3.0 mm，长宽比为 1.0，如图 3(d)所示。对比图 3(a)～图 3(d)发现，由于籽晶具有较好的旋转对称性，晶体在三维生长过程中同族晶面的生长速度相同。因此圆形、三角形和正方形籽晶合成的晶体都与{100}晶体的形状相同，合成晶体依然保持着旋转对称性和中心对称性，并未体现出圆形或三角形的特征。

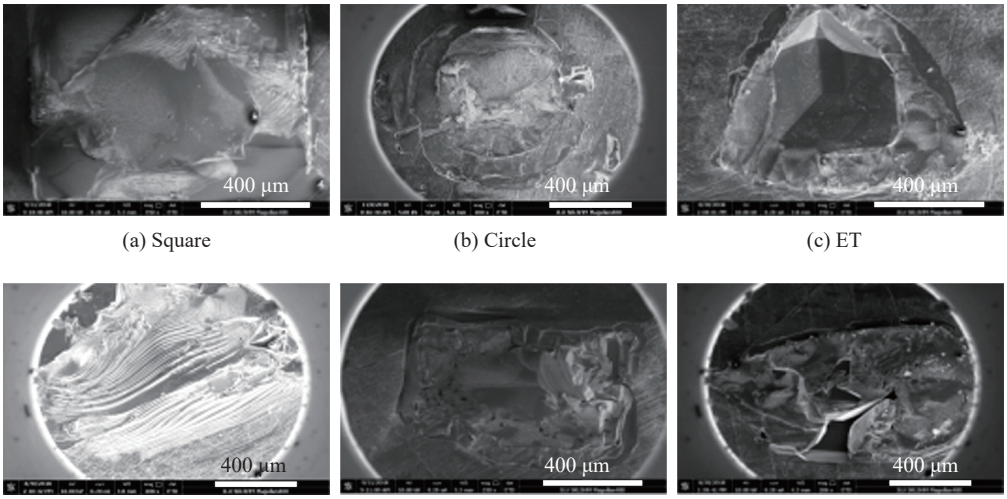
将籽晶切割成长度为 2.2 mm、高为 1.4 mm(长和高的比值为 1.6)的直角三角形时，如图 2(e)所示，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 3.5 mm，宽 2.5 mm，长宽比为 1.2，如图 3(e)所示。将籽晶切割成长为 1.3 mm、宽为 0.9 mm(长宽比为 1.4)的长方形时，如图 2(f)所示，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 2.5 mm，宽 2.2 mm，长宽比为 1.1，如图 3(f)所示。将籽晶切割成长为 1.6 mm、宽为 0.8 mm(长宽比为 2.0)的水滴状时，如图 2(g)所示，在合成时间为 12 h 的条件下，合成晶体的长 4.0 mm，宽 3.0 mm，长宽比为 1.3，如图 3(g)所示。对比图 3(b)、图 3(d)和图 3(e)、图 3(f)可以看出，水滴状籽晶与直角三角形籽晶对合成晶体的影响几乎等效于长方形籽晶，仅起到拉长晶体的作用，合成晶体的整体形貌仍然接近一个{100}晶体的形貌。从图 3(f)和图 3(g)可以看出，虽然水滴形和直角三角形籽晶的中心对称性较差，但合成晶体却能保持良好的中心对称性。实验结果表明，由于在金刚石晶体的三维生长过程中，晶体同族晶面的生长速度相同，晶体表面随着晶体的生长而不断远离籽晶，籽晶对晶体形貌的影响随着晶体的生长而不断弱化。因此，晶体不会同籽晶一样呈现直角三角形或水滴形，仍然具有中心对称性和轴对称性。

上述实验都是在籽晶长宽比小于 2 的条件下进行的，籽晶长宽比的差异相对不大，合成晶体的长宽比也比较小，合成晶体的质量较高，缺陷较少，晶体颜色呈现淡黄色。当籽晶的长宽比大幅度增加时，如图 2(h)所示，将籽晶的{100}面切割成长为 2.6 mm、宽为 0.8 mm(长宽比为 3.3)的大长宽比长方形，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 4.9 mm，宽 3.6 mm，长宽比仅为 1.4。可以看出，该晶体的长宽比远远小于籽晶的长宽比，如图 3(h)所示。与图 3(f)相比，二者的合成时间和合成条件相同，籽晶的长宽比由 1.4 增加到 3.3，但合成晶体的长宽比仅由 1.1 增长到 1.4；并且晶体的下表面出现很多缺陷，但上表面却能保持光滑。该现象可以从两方面进行分析。一方面，合成腔体采取旁热式加热，晶床的导热性较差，使晶床轴向存在温差[23−24]。籽晶长宽比的增大令籽晶长度变得过长，由于籽晶受晶床温差的影响比较明显，由此导致初期晶体生长不均匀。籽晶面积大幅度增加，超过了合成优质籽晶的临界粒度[5]。因此，合成晶体的质量变差，晶体下表面出现明显的缺陷，如图 3(h)所示。另一方面，金刚石具有极高的热导率，随着晶体的生长，上表面远离晶床，晶体受晶床温差的影响变小，生长变得稳定。因此，晶体下表面出现缺陷，但上表面却能保持完整。实验结果表明：籽晶长宽比的大幅度增加对合成晶体长宽比的影响相对有限，晶体长宽比的改变量小于籽晶长宽比的改变量；过度增大籽晶长宽比会降低晶体的合成质量，导致晶体下表面出现缺陷。

2.2　微观形貌分析

通过 SEM 显微照片(见图 4)，可以更加清晰地看到不同形状的籽晶在晶体上留下的痕迹，更加直观地观察籽晶与晶体接触面的微观形貌。

SEM 照片显示，利用不同形状籽晶合成的晶体，虽然籽晶在晶体上留下了清晰的印记，但是与图 3 对比可以看出，籽晶本身的形状并没有在晶体上得到体现，利用不同形状籽晶合成的晶体形貌仍然和{100}晶体相同。该现象可以从晶体生长模式来考虑。金刚石在生长过程中，碳原子的排布方式由籽晶的晶格结构和晶体取向决定，二者并没有随着籽晶形状的变化而发生改变，因此碳原子的排布方式也没有发生改变[8]。另外，采用温度梯度法合成晶体时，晶体在籽晶上的生长是由中间向四周的三维生长模式，晶体形状并不受限于籽晶形状。所以改变籽晶的形状后，晶体仍然按照{100}晶面的固有生长模式生长{100}晶体。



(a) Square　(b) Circle　(c) ET

(d) RT　(e) Rectangle　(f) Droplet

图 4　籽晶部位的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos at the location of seed crystals

3　结　论

在高温高压下利用温度梯度法，选用不同形状的{100}籽晶合成金刚石大单晶，研究了金刚石的生长情况，得出如下结论：(1)使用不同形状{100}籽晶合成的晶体，其形貌仍然趋近于正常的{100}晶体；(2){100}籽晶的形状对晶体形状造成的影响主要体现在长宽比上，当籽晶的长宽比改变后，晶体长宽比也会随之发生相应的改变，但改变量小于籽晶长宽比的改变量；(3)籽晶形状的改变和长宽比的少量改变并不影响晶体的合成质量，但在籽晶长宽比过大时，晶体下表面会出现明显的缺陷，晶体合成质量随之降低。研究证明了利用温度梯度法生长金刚石时，晶体只会按照{100}籽晶晶面的固有生长模式生长，晶体形貌不会因为籽晶晶面形状的改变而发生根本性变化。该项研究揭示了籽晶形状与合成晶体形貌之间的关系，扩大了合成金刚石时对于籽晶{100}面形状的选择范围，降低了合成成本，对金刚石外延生长的研究和理解具有重要意义。

感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室贾晓鹏教授课题组的全体成员。

参考文献:

[1] 严世胜, 彭鸿雁, 赵志斌, 等. 掺氮金刚石电极性能及其氧化降解硝基苯研究 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(5): 565–569.
YAN S S, PENG H Y, ZHAO Z B, et al. Nitrogen-doped diamond electrode property and anodic catalytic degradation of nitrobenzene [J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(5): 565–569.

[2] 董亮, 王艳辉, 臧建兵. 金刚石基燃料电池催化剂的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2017, 32(7): 673–680.
DONG L, WANG Y H, ZANG J B. Recent progress in diamond-based electrocatalysts for fuel cells [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(7): 673–680.

[3] SOMMER A P, ZHU D, WIORA M, et al. The top of the biomimetic triangle [J]. Journal of Bionic Engineering, 2008, 5(2): 91–94.

[4] JAEGER M D, HYUN S, DAY A R, et al. Resistivity of boron-doped diamond microcrystals [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(19): 2445–2447.

[5] BURNS R C, DAVIS G. Growth of synthetic diamond [M]//FIELD J E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press, 1992: 396–422.

[6] BURNS R C. The manufacture and application of de beers large crystal synthetic diamond [M]//SAITO S, FUKUNAGA O, YOSHIKAWA M. Science and Technology of New Diamond. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1990.

[7] SOMMER A P, ZHU D, BRHNE K. Surface conductivity on hydrogen-terminated nanocrystalline diamond: implication of ordered water layers [J]. Crystal Growth and Design, 2007, 7(11): 2298–2301.

[8] LIU X B, JIA X P, GUO X K, et al. Experimental evidence for nucleation and growth mechanism of diamond by seed-assisted method at high pressure and high temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(7): 2895–2900.

[9] 臧传义, 马红安, 田宇, 等. 利用不同籽晶面生长优质宝石级金刚石单晶 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(1): 10–13.
ZANG C Y, MA H A, TIAN Y, et al. Growth of high-quality gem diamonds with different seed facets [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2006, 36(1): 10–13.

[10] 臧传义, 马红安, 肖宏宇, 等. 用不同粒度的籽晶生长优质宝石级金刚石单晶 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 355–358.
ZANG C Y, MA H A, XIAO H Y, et al. Growth of large high-quality single crystal diamond with seeds of different grain sizes [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(2): 355–358.

[11] 刘晓晨, 郭辉, 安晓明, 等. CVD 法制备高质量金刚石单晶研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 1897–1901.
LIU X C, GUO H, AN X M, et al. Progress of high quality diamond single crystal prepared by CVD method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(10): 1897–1901.

[12] HIRMKE J, SCHWARZ S, ROTTMAIR C, et al. Diamond single crystal growth in hot filament CVD [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(4): 536–541.

[13] HU M H, BI N, LI S S, et al. Studies on synthesis and growth mechanism of high quality sheet cubic diamond crystals under high pressure and high temperature conditions [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 48: 61–64.

[14] LI Z C, JIA X P, HUANG G F, et al. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell [J]. Chinese Physics B, 2013, 22(1): 014701.

[15] 李尚升. 优质Ⅱa 型宝石级金刚石的高温高压合成及机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
LI S S. Growth of large high-quality type Ⅱa diamond crystals and research of the mechanism under HPHT [D]. Changchun: Jilin University, 2009.

[16] 臧传义. 优质Ⅰb 型宝石级金刚石单晶的合成及机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2006.
ZANG C Y. Growth of large high-quality type Ⅰb diamond crystals and research of the mechanism [D]. Changchun: Jilin University, 2006.

[17] HAN Q G, MA H A, HUANG G F, et al. Hybrid-anvil: a suitable anvil for large volume cubic high pressure apparatus [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(9): 096107.

[18] HAN Q G, LIU B, HU M, et al. Design an effective solution for commercial production and scientific research on gem-quality, large, single-crystal diamond by high pressure and high temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(4): 1000–1005.

[19] HU M H, LI S S, MA H A, et al. Effects of a carbon convection field on large diamond growth under high-pressure high-temperature conditions [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(9): 098101.

[20] LI Y, JIA X P, HU M H, et al. Growth and annealing study of hydrogen-doped single diamond crystals under high pressure and high temperature [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(5): 058101.

[21] LIN I C, LIN C J, TUAN W H. Growth of diamond crystals in Fe-Ni metallic catalysis [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(1): 42–47.

[22] LI S S, MA H A, LI X L, et al. Synthesis and characterization of p-type boron-doped Ⅱb diamond large single crystals [J]. Chinese Physics B, 2011, 20(2): 028103.

[23] LI Y D, JIA X P, YAN B M, et al. Effects of catalyst height on diamond crystal morphology under high pressure and high temperature [J]. Chinese Physics B, 2016, 25(4): 048103.

[24] LI Y D, JIA X P, CHEN N, et al. Method to eliminate the surface growth defects of large single crystal diamonds: an effective solution to improve the utilization rate for commercial production [J]. CrystEngComm, 2016, 18(36): 6889–6894.

Effects of {100} Seed Crystal Surface with Different Shape on the HPHT Synthetic Large Single Crystal Diamonds

WANG Yao, MA Hong'an, YANG Zhiqiang, DING Luyao, WANG Zhanke, JIA Xiaopeng

（*State Key Laboratory of Superhard Materials*, *School of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *China*）

Abstract: A series of high-quality Ib diamonds was successfully synthesized by {100} seed crystals with different shapes in NiMnCo-C system, using the temperature gradient method at pressure of 5.5 GPa and temperature of 1260–1300 ℃. The morphology of the crystal was characterized by optical microscopy and electron microscopy. It is found that cutting the {100} surface of synthetic seed crystal into different shapes will only change the aspect ratio of the crystal, and the crystal will not deviate from the normal morphology of {100} crystal due to the change of the shape of seed crystal. The quality of crystal synthesis is affected by the aspect ratio of the seed. When the ratio of length to width of seed crystal is small, the quality of crystal synthesis can be guaranteed and high quality crystal can be synthesized. However, there are many defects in the lower surface of synthetic crystal when the ratio of seed length to width is too large. This study reveals the relationship between seed shape and synthetic crystal morphology, which is conducive to a deeper understanding of crystal growth process and epitaxial growth mechanism. This study will be useful for future synthesis of diamond with different morphologies. At the same time, this research will help to expand the scope of seed crystal selection, reduce the difficulty of seed crystal selection, improve the utilization rate of industrial grade diamond, and provide technical support for the seed crystal selection of synthetic large single crystal diamond.

Keywords: seed crystal morphology; diamond synthesis; high temperature and high pressure; temperature gradient method

DOI: 10.11858/gywlxb.20190715

大块高纯 Fe_3C 的高温高压合成

杨 俊,杨 刚,陈 星,赵 彬,冷春蔚,刘 勋,黄海军

(武汉理工大学理学院,湖北 武汉 430070)

摘要: Fe_3C(渗碳体)是一种用途广泛、力学和磁学性能优良的材料,因而其制备方法一直受到人们的关注。通过高温高压下铁和碳的固相反应,成功制备出大块、致密、高纯的 Fe_3C 样品,探索了原料种类、颗粒大小、合成温度、合成压力、保温时间等因素对烧结样品的影响。结果表明:当 Fe 粉粒径为 9 μm,石墨粒径为 1.3 μm,在 4 GPa、1000 ℃ 条件下烧结的 Fe_3C 最为致密。

关键词: Fe_3C; 六面顶大腔体压机; 高温高压; 烧结

中图分类号: O521.3; P311 **文献标识码:** A

Fe_3C(渗碳体)是一种灰白色晶体粉末,密度为 7.68 g/cm^3,熔点为 1227 ℃。Fe_3C 属于正交晶格,晶体结构如图 1 所示:每个 C 原子被 6 个位于顶角位置的 Fe 原子包围,呈八面体结构,每个 Fe 原子被两个八面体共用,即 C 原子的配位数为 6, Fe 原子的配位数为 2。Fe_3C 中, Fe-C 共价键的强度大于 Fe-Fe 金属键,且共价电子在三维空间中的分布不均匀,导致 Fe_3C 的硬度很高,塑性和冲击韧性几乎为零,脆性极大,能够很好地解决目前铁基材料强度不高的问题[1-2]。Fe_3C 的比饱和磁化强度较高,具有超顺磁性、铁磁性和吸收电磁波的能力,并且具有一定的耐腐蚀性和热稳定性,是一种良好的信息存储材料[3-4],具有超顺磁性的 Fe_3C 还可以作为磁共振成像造影剂用于疾病诊断[5]。大块 Fe_3C 不仅是良好的储氢材料,还可以作为 CO_2 与 H_2 反应的催化剂。除此之外,在地球科学研究中,人们认为内地核的组成成分极有可能是 Fe_3C 或其高压相变产物 Fe_7C_3,因此大块、高纯 Fe_3C 材料的制备对地核研究也具有重要意义[6-7]。

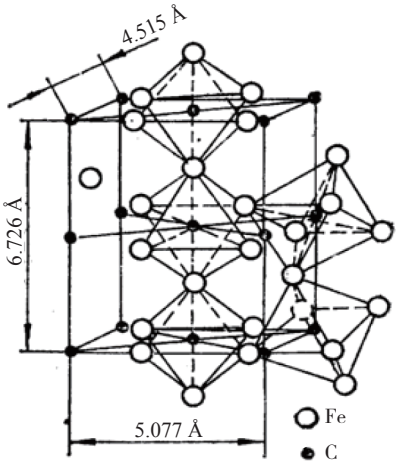


图 1 Fe_3C 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of cementite

然而,大块、高纯的渗碳体制备难度很大,目前主要的制备方法有气体还原渗碳法、热分解法、化学气相沉积法等。2003 年 Dodd 等[8] 在氩气氛围下将过量的碳加入熔化的 Fe 中,生成了 Fe-Fe_3C-C 共熔物,然而所得共熔物密度(5.45 g/cm^3)远低于标准 Fe_3C 样品的密度,并且难以从共熔物中提纯 Fe_3C。2006 年 David 等[9] 将 H_2 和 CO 气体通过高温下非晶 Fe_2O_3 粉末颗粒(粒径 2~3 nm),得到了纳米尺度的 Fe_3C,然而由于制备过程中有大量 H_2 和 CO,实验危险性高,且生成物中含有大量 graphite-2H 和 $Fe(CO_2)_2$ 等不易去除的杂质,因此该方法具有很大的局限性。2007 年 Komogortsev 等[10] 通过高温分解

* **收稿日期:** 2019-01-18; **修回日期:** 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(41874103)

作者简介: 杨 俊(1994—),男,硕士研究生,主要从事高压物理研究. E-mail: 18207241437@163.com

通信作者: 黄海军(1976—),男,博士,教授,主要从事高压物理与地球物理研究.
E-mail: hjhuang@whut.edu.cn

有机物 $C_6H_4(COO)_2Fe$，得到了包裹纳米碳管的 Fe_3C，然而含铁有机物的稳定性不好，实验的可重复性差，且原料较为昂贵，难以量产。2010 年 Yang 等[11] 将 Fe_4N 附着在 Si 板上，在 H_2 气氛下升温至 700 ℃，然后通入 CH_4 气体，通过控制反应时间，也生成了 Fe_3C，但是其反应产物和催化剂较难分离。本研究采用六面顶大腔体压机，寻找一种简单、高效且生成物纯度高的 Fe_3C 制备方法。

1　实验方法

采用国产六面顶大腔体压机进行混合样品烧结。烧结前，采用金属熔点法对腔体的压力和温度进行标定。实验原料选用活性炭（粒径 74 μm）、石墨（粒径 1.3 μm）、铁粉（3 种，粒径分别为 149 μm、9 μm、30 nm）等，购于阿拉丁试剂公司。共进行 5 次烧结实验，实验参数列于表 1，其中 d_{Fe} 和 d_C 分别为 Fe 粉和 C 粉的粒径，T 为烧结温度，p 为烧结压力，t 为烧结时间。

表 1　Fe_3C 原料及烧结参数

Table 1　Fe_3C raw material and sintering parameters

No.	d_{Fe}/μm	d_C/μm	T/℃	t/min	p/GPa	Product	Density/(g·cm^{-3})
1	149	74 (Acticarbon)	800	10	4	Fe_3C	6.869
2	149	1.3 (Graphite)	800	10	4	Fe-C	
3	9	1.3 (Graphite)	800	10	4	Fe-C	
4	9	1.3 (Graphite)	1000	10	4	Fe_3C	7.533
5	0.03	1.3 (Graphite)	1000	10	4	Fe_3C	6.931

为了保证烧结过程中样品各组分均匀分布，需要将原料进行充分混合。首先采用高精度天平（精度为 0.1 μg），将 Fe 和 C 按照 3∶1 的摩尔比混料，然后用球磨机进行研磨。为了防止混合样品在球磨过程中被氧化，球磨之前加入无水乙醇。将研磨后的样品放入真空干燥箱中烘干，静置至室温后取出。将烘干的粉末样品在压片机上以 15～20 MPa 的压力预压成型，然后装入钼杯。

按照图 2 所示对样品进行组装：首先将钼杯装入镁环中，在镁环上下放入镁片；再将被镁环包围的样品放入石墨管中，并在其上下依次放入盐片和镁片；最后将由石墨管包裹的样品放入叶蜡石中，并依次在其上下两端放入钛片和导电钢丸。按照表 1 所列参数和图 3 所示的工艺曲线进行烧结。根据大腔体压机的压强范围，烧结压力选为 4 GPa，烧结温度高于 800 ℃（常压下 Fe_3C 的固相反应温度为 727 ℃[12]）。烧结后，圆片状样品直径约为 12 mm，厚度约 3 mm。

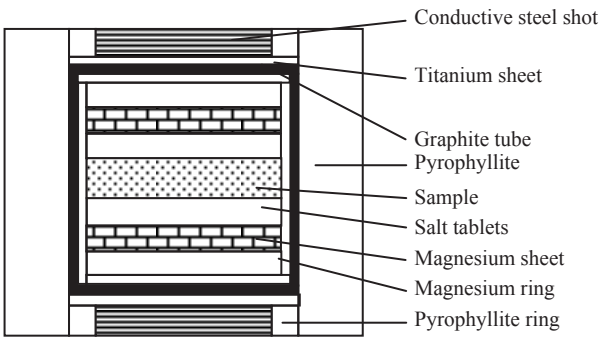


图 2　样品组装示意图

Fig. 2　Schematic of sample assembly

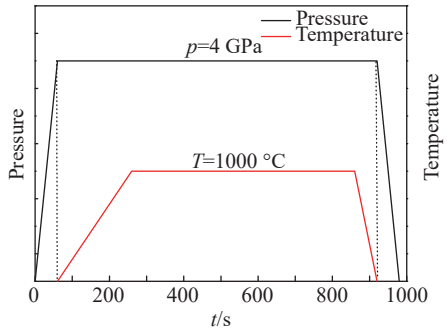


图 3　烧结工艺曲线

Fig. 3　Sintering process curve

2　样品检测与分析

利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪，对烧结后的样品进行测量，结果如图 4 所示。样品 1 的碳源为

活性炭, 其 X 射线衍射(XRD)谱的衍射峰与标准谱 PDF#35-0772 对应, 说明使用活性炭作为碳源时, 烧结后的样品是较纯的 Fe_3C; 通过排水法测得样品密度为 6.87 g/cm^3, 远低于由 XRD 谱计算得到的单晶密度 7.68 g/cm^3(PDF#35-0772), 说明此方法制备出的样品的孔隙率较大(11%)。这可能是由于活性炭具有较高的孔隙度, 导致烧结样品也具有很高的孔隙度。这种多孔 Fe_3C 样品可以作为很好的药物载体。

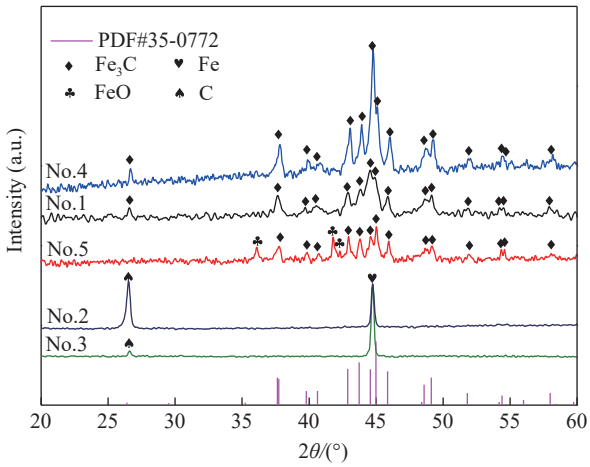


图 4　烧结样品的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of sintered samples

样品 2 采用粒径为 1.3 μm的石墨粉末作为碳源, 其他烧结条件与样品 1 相同, 经 XRD 检测发现样品 2 中只有铁和碳的衍射峰, 说明铁和石墨没有发生化学反应。样品 1 和样品 2 的对比结果表明, 在相同条件下, 活性炭的反应能低于石墨。要降低反应能, 减小石墨和铁粉的粒度是较为有效的方法。由于样品 2 中石墨颗粒尺寸已经接近纳米尺度, 而铁颗粒较大, 因此选择粒径为 9 μm的铁原料, 设置烧结温度为 800 ℃ 和 1000 ℃, 分别得到样品 3 和样品 4。其 XRD 谱如图 4 所示: 样品 3 中铁和石墨没有发生化学反应; 样品 4 中铁和石墨发生化学反应生成 Fe_3C, 说明在 4 GPa 压力下铁和石墨发生化学反应的温度阈值在 800～1000 ℃ 之间。

样品 4 的密度为 7.53 g/cm^3, 孔隙率为 1.9%, 非常接近密实样品。为了进一步提高烧结样品的密度, 样品 5 的原料选用 30 nm 的铁粉和 1.3 μm石墨, 然而在球磨机混料和压片机压制过程中发现, 压制的粉末样品比较蓬松, 可能是由于纳米颗粒的比表面积大, 易吸附周围空气或其他介质, 导致颗粒团聚。烧结后得到样品 5 的密度为 6.93 g/cm^3, 孔隙率为 9.8%。对比样品 4 和样品 5 可知, 采用纳米颗粒原料并不能提高样品密度。样品 5 的 X 射线衍射峰几乎与标准谱一一对应, 且衍射峰强度较高, 说明铁和碳的反应进行得非常充分。然而, 样品 5 的 XRD 谱中出现了少量 FeO 的衍射峰, 这是由于铁粉颗粒过细, 在实验过程中不可避免地出现了少量氧化。

考虑到 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品中元素的检测精度约为 5%, 为了进一步确认样品 4 中 Fe 和 C 的含量, 采用美国卡内基地球物理实验室的 JEOL 8530 场发射电子微探针对样品中的元素进行定性和定量分析。其原理是: 聚焦电子束与样品作用, 样品原子的最内层 K 层电子被打掉而出现空位, L 层的电子跃迁到 K 层产生 K_α特征 X 射线; 根据 K_α特征 X 射线的波长(或能量)进行元素的定性分析, 根据 K_α特征 X 射线的强度进行元素的定量分析[13−14]。首先进行 X 射线能谱(EDS)分析(见图 5), 发现样品 4 中只有铁和碳元素, 且分布均匀。然后, 在样品 4 上镀一层厚度约 100 nm 的铱膜, 进行电子探针显微分析, 标准样品为铁和 Fe_3C。设电子探针的测试电压为 12 kV, 电流为 30 nA, 根据文献 [14], 此时 C 的K_α特征峰的峰背比最高, 并且也比较稳定。波谱分析结果, 即碳元素的K_α特征 X 射线强度随

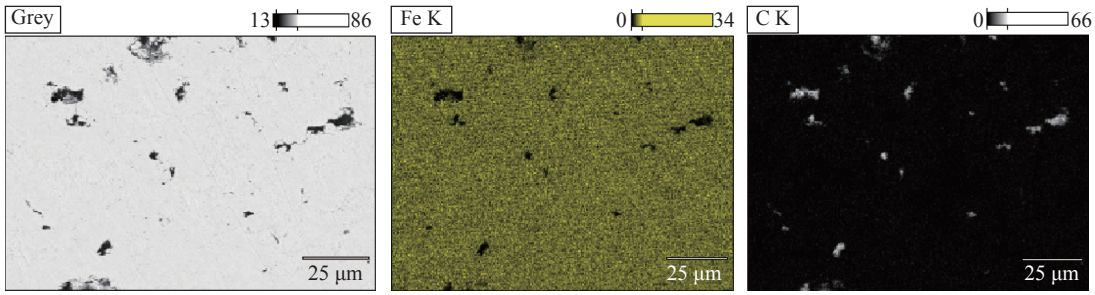


图 5　样品的背散射电子图和能谱分析图

Fig. 5　Backscattered electron map and energy spectrum analysis of the sample

碳质量分数(w_C)的变化如图 6 所示，其中纵坐标为K_α特征 X 射线峰值计数率(cps)，反映K_α特征 X 射线的强度，cps 越高，强度越大，对应元素的含量也越高。测量的标准样品 Fe 中碳的质量分数为零，标准样品 Fe_3C 中碳的质量分数为 (6.67±0.01)%，与理论值 6.684% 非常接近。样品 4 中碳的质量分数为 (6.58±0.01)%，说明样品 4 中尚有微量的铁(约 1.5%)未发生反应。

为确定样品内部是否有孔洞或裂纹产生，利用 5072 PR 型超声探测仪测量样品声速。如图 7 所示(U 为电压)，给样品施加一个稳定持续的脉冲信号，则其横波和纵波都呈现明显的周期性(周期为 T)。可以认为，样品内部成分均匀，没有明显的裂缝。样品厚度 d=3.356 mm，通过公式 $v=d/T$ 可以计算出样品的横波声速和纵波声速分别为 2.947 km/s 和 5.285 km/s。

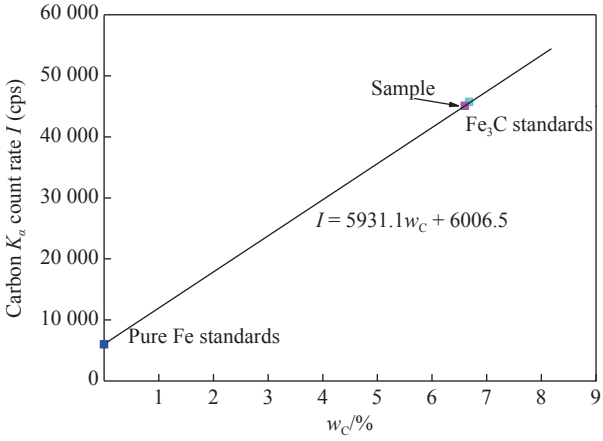


图 6　碳的K_α峰值计数率随碳质量分数的变化
(标准样品 Fe_3C 和样品 4 中 C 的质量分数分别为 (6.67±0.01)% 和 (6.58±0.01)%)

Fig. 6　The K_α peak count rate of carbon varies with carbon mass fraction (The mass fraction of C in the standard sample Fe_3C and Sample 4 are (6.67±0.01) % and (6.58±0.01)%, respectively.)

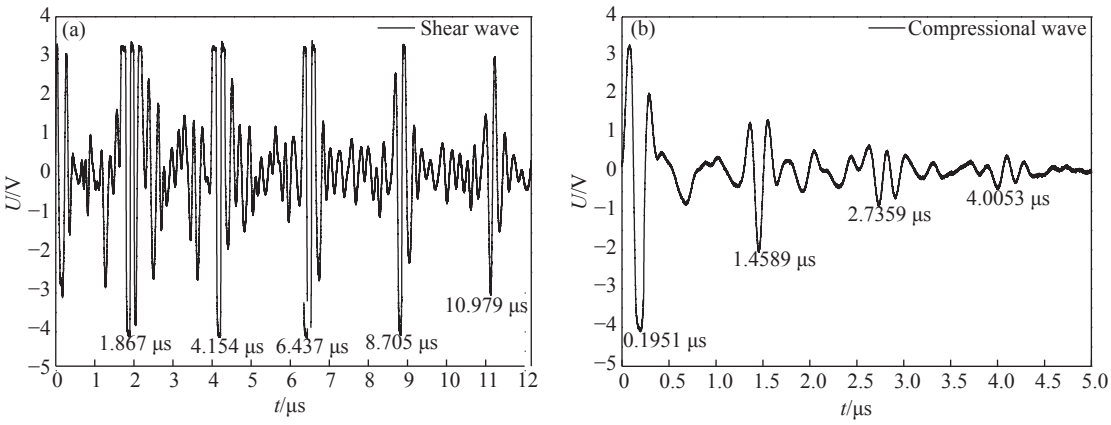


图 7　Fe_3C 的横波声速 (a) 和纵波声速 (b) 的超声测量结果

Fig. 7　(a) Shear wave and (b) compressional wave of Fe_3C measured using ultrasonic equipment

利用 S-3400N 型场发射扫描电镜(SEM)对样品 4 的断口形貌进行分析，如图 8 所示。在放大 500 倍后，观测到样品呈现板片状，这是 Fe_3C 典型的显微组织形态，没有明显的孔洞和裂缝；放大 10^4 倍后发现，样品晶粒呈现贝壳状，晶粒之间比较紧密，晶粒尺寸约为 5 μm。

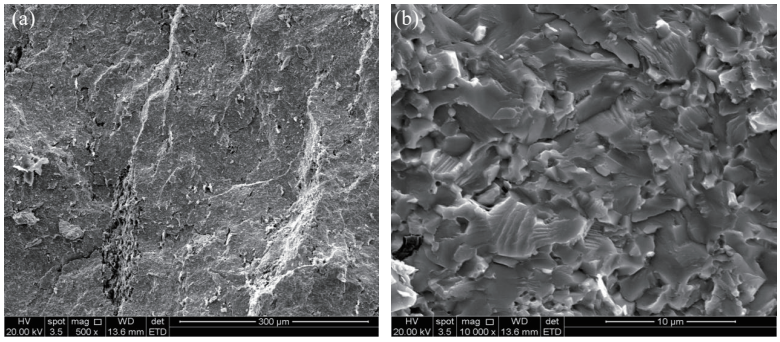


图 8　烧结样品的 SEM 图像

Fig. 8　SEM image of sintered sample

采用华中科技大学的 PPMS-9T 型物理特性测量仪，对 Fe_3C 的磁滞回线进行了测量，如图 9 所示，其中 B 为磁感应强度，M 为磁化强度。可以看出：磁化场消失后，样品依然保留磁性，表明样品 4 是一种铁磁性材料；样品的磁滞回线较窄，剩磁和矫顽力较小，可以看作软磁性材料。

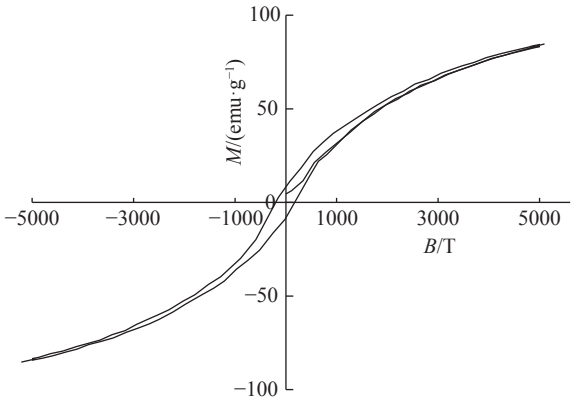


图 9　Fe_3C 的磁滞回线

Fig. 9　Magnetic hysteresis loop diagram of Fe_3C

3　结　论

利用高温高压技术，通过 XRD、电子探针、SEM、超声检测等手段，探讨了碳源材料、样品粒度、烧结温度、保温时间等对烧结 Fe_3C 的影响。结果表明：当使用活性炭作为碳源时，即使原料的颗粒尺度较大（约 100 μm），也能生成 Fe_3C，但是烧结样品具有较大的孔隙度，为多孔材料；当使用石墨作为碳源时，由于石墨的反应能高于活性炭的反应能，必须减小原料的颗粒尺寸，提高烧结温度。研究发现，铁粉和石墨颗粒的最优尺寸为 9 μm，烧结压强为 4 GPa、温度为 1000 ℃ 时，可制备出大块、致密、高纯的 Fe_3C 样品。

参考文献：

[1] 蔡红, 卢军, 王志明. 渗碳体的结构和一次渗碳体形态的研究 [J]. 热处理, 2010, 25(2): 50–53.
CAI H, LU J, WANG Z M. Study on the structure of cementite and the morphology of primary cementite [J]. Heat Treatment, 2010, 25(2): 50–53.

[2] 何强. 氧化物添加剂对两步法制备碳化铁的影响 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2008: 3–5.
HE Q. Effect of oxide additives on preparation of iron carbide by two-step process [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2008: 3–5.

[3] DAVID B, SCHNEEWEISS O, PIZÚROVÁ N, et al. Nanopowders with superparamagnetic Fe_3C particles and their annealing behaviour [J]. Surface and Interface Analysis, 2010, 42(6/7): 699–702.

[4] TERADA M, ITOH M, LIU J R, et al. Electromagnetic wave absorption properties of Fe_3C/carbon nanocomposites prepared by a CVD method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(9): 1209–1213.

[5] LIPERT K, KAZMIERCZAK J, PEŁECH I, et al. Magnetic properties of cementite (Fe_3C) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix [J]. Materials Science-Poland, 2007, 25(2): 399–404.

[6] PRESCHER C, DUBROVINSKY L, BYKOVA E, et al. High Poisson's ratio of Earth's inner core explained by carbon alloying [J]. Nature Geoscience, 2015, 8(3): 220–223.

[7] WEERASINGHE G L, NEEDS R J, PICKARD C J. Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core [J]. Physical Review B, 2011, 84(17): 174110.

[8] DODD S P, SAUNDERS G A, CANKURTARAN M, et al. Ultrasonic study of the temperature and hydrostatic-pressure dependences of the elastic properties of polycrystalline cementite (Fe_3C) [J]. Physica Status Solidi (A), 2003, 198(2): 272–281.

[9] DAVID B, ZBORIL R, MASHLAN M, et al. Single ferromagnetic behaviour of nanopowders with Fe_3C [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 304(2): e787–e789.

[10] KOMOGORTSEV S V, ISKHAKOV R S, BALAEV A D, et al. Magnetic properties of Fe_3C ferromagnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes [J]. Physics of the Solid State, 2007, 49(4): 734–738.

[11] YANG K Y, XU W, ZHANG Y, et al. Synthesis and characteristics of Fe_3C nanoparticles embedded in amorphous carbon matrix [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2010, 26(3): 348–351.

[12] GAO L. Density, magnetic properties and sound velocities of iron-rich materials at high temperature and high pressure [D]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.

[13] STEWART A J. Planetary cores: effect and behaviour of minor elements on the Fe-S system to 40 GPa [D]. Switzerland: ETH Zurich, 2006: 1–4.

[14] DASGUPTA R, WALKER D. Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(18): 4627–4641.

Synthesis of Pure Bulk Fe_3C under High Temperature and High Pressure

YANG Jun, YANG Gang, CHEN Xing, ZHAO Bin,
LENG Chunwei, LIU Xun, HUANG Haijun

(*School of Science*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: Fe_3C (cementite) is a widely used material with excellent mechanical and magnetic properties; therefore the preparation method of Fe_3C has been widely concerned. In this paper, dense and high-purity bulk Fe_3C samples were prepared based on the solid-phase reaction of iron and carbon under high temperature and high pressure, and the influence of raw material type, particle size, sintering temperature, pressure, and holding time are investigated for the sintered samples. It shows that the densest samples were produced under the sintering pressure and temperature of 4 GPa and 1000 ℃ when the Fe and graphite particles were 9 μm and 1.3 μm respectively.

Keywords: Fe_3C; cubic anvil press; high temperature and high pressure; sintering

DOI: 10.11858/gywlxb.20190753

爆炸烧结制备 W-Al 含能结构材料及其准静态压缩特性研究

王 比,安二峰,陈鹏万,周 强,高 鑫

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 通过爆炸烧结法,采用不同粒度的 W、Al 混合粉末,成功制备了近乎致密的 W-Al 含能结构材料(ESM)。研究发现:冲击波压力是粉末致密化的主导因素,粉末粒径对烧结密度和微观结构的影响显著,W 的粒径越小,颗粒团聚越明显,从而阻碍致密化,在致密块体中形成连续分布的 W 相。所制备样品的最大抗压强度和失效应变分别达到 288 MPa 和 20%,材料的力学性能和断裂模式主要取决于连续相,Al 相连续的 ESM 抗压强度低、塑性较好,呈轴向劈裂破坏;而 W 相连续的 ESM 则表现出脆性和高抗压强度,破坏模式为剪切破坏,与 Al 的低强度高塑性和 W 高强度脆性特性一致。

关键词: W-Al; 含能结构材料; 爆炸烧结; 微观结构

中图分类号: O521.9; TG392 **文献标识码:** A

含能结构材料(Energetic Structural Materials, ESM)是一种将化学能和动能综合利用并用于提高战斗部毁伤效能的新型复合材料。早在 20 世纪 70 年代,美国研究人员为提高破片战斗部毁伤能力提出并不断进行研究和改进[1−3]。ESM 是由金属和金属、金属和含氟聚合物、金属和金属氧化物等组成。在常态下,ESM 的化学性质稳定、感度低,具有较高强度,可以作为结构材料应用;但在强冲击作用下,材料内部组分间发生剧烈的化学反应,释放大量化学能乃至发生爆炸。因此,ESM 在军事领域具有广泛的应用前景,如含能破片、战斗部壳体和动能弹等,相比惰性材料,ESM 可通过提高有效载荷大幅提升战斗部的毁伤效果。

目前研究较多的 ESM 为铝基聚四氟乙烯(PTFE),多使用粉末冶金法制备,为了避免高温诱发反应,往往采用冷等静压与低温(300～400 ℃)烧结相结合的方法,导致制备的样品孔隙度高、密度小、强度低,不适合做结构材料。如 Wang 等[4] 通过低温(350 ℃)烧结法制备了 PTFE/Al/Ni,其准静态和动态压缩强度分别不超过 80 和 130 MPa。Xu 等[5−6] 通过 200 MPa 冷等静压低温(380 ℃)烧结法制备了 PTFE/Al/W,其中添加 W 提高材料密度,准静态压缩强度小于 50 MPa。Ge 等[7] 通过低温(300 ℃)烧结法制备的 PTFE/Al/W 的动态压缩强度不超过 60 MPa。PTFE/Al/W 材料中,W 的添加提高了 ESM 的密度,增加了动能弹侵彻时的动能;PTFE 作为黏结剂,改善了 ESM 的塑性,但 PTFE 的强度很低,往往最先被破坏,导致 ESM 整体失效,从而使材料整体强度偏低,接近 PTFE 的强度。

与全金属相比,ESM 不但具有金属密度高、强度高、延展性好等优点,而且其等体积能量密度较高,如 Ni-Al 体系的能量密度为 7.14 kJ/cm^3,大于 TNT 的密度 6.22 kJ/cm^3,极具发展潜力。目前,全金属 ESM 研究主要关注 Ni-Al 体系,关于 W 基全金属 ESM 的相关研究很少。刘晓俊等[8] 通过 1 500 ℃ 热压

* **收稿日期:** 2019-04-01; **修回日期:** 2019-04-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(11402026)

作者简介: 王 比(1993—),男,硕士,主要从事铝基含能材料制备及其性能表征研究.
E-mail: 1244538448@qq.com

通信作者: 周 强(1983—),男,博士,特别副研究员,主要从事材料冲击动力学、爆炸加工等研究.
E-mail: zqpcgm@gmail.com

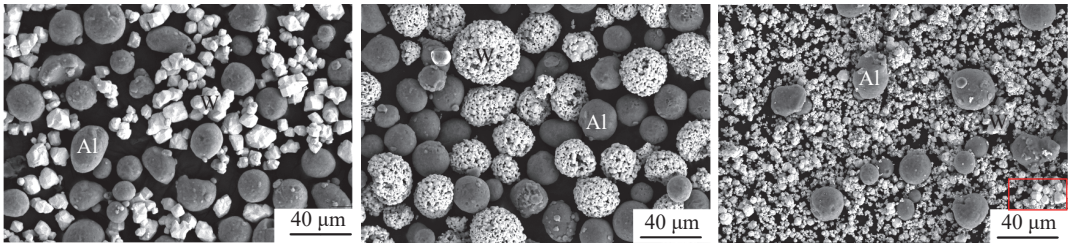
烧结方式制备了 Zr-W 全金属 ESM，材料强度达到 2 400 MPa（应变率为 300 s^{-1}），但其表现出明显的脆性，失效应变仅为 1.2%。传统粉末冶金法在制备全金属 ESM 时同样存在烧结强度低的问题。

爆炸粉末烧结（即爆炸烧结）是利用炸药爆轰产生的能量通过冲击波作用于金属或非金属粉末，在瞬态（10^{-5} s）、高温（10^3 K）、高压（1～100 GPa）下使粉末发生烧结形成块体材料，是爆炸加工领域的第三代研究对象。爆炸烧结过程中，粉体颗粒在瞬间高温高压作用下发生塑性变形并填充孔隙，颗粒间因绝热压缩形成的高温发生局部焊接（爆炸焊接或摩擦焊接）得到致密块体[9−11]。由于加载速度高，高温未能及时向颗粒内部扩散，仅存在于颗粒表面的有限深度，颗粒内部仍保持原始状态，因此爆炸烧结非常适合制备亚稳态材料，如纳米晶、非晶材料等。Farinha 等[12] 通过爆炸烧结制备了密度接近理论密度 99% 的纳米 Cu 块体，平均晶粒尺寸为 24 nm，与原始粉末晶粒一致。本研究通过爆炸烧结方法制备 W-Al 含能结构材料，通过调节烧结参数在不触发组分反应的前提下得到高致密样品，并测试力学性能，采用 X 射线衍射（XRD）、扫描电镜（SEM）和能谱仪（EDS）对样品的微观形貌、物相组成和元素分布进行分析，初步研究冲击压力和温度对烧结质量的影响规律。

1　原料和试验

1.1　试验原料

Eakins 等[13−16] 分别对不同粒度、不同形貌的 Ni-Al 粉混合物进行冲击反应实验研究，并对二元 Ni-Al 混合粉的冲击反应行为进行了仿真研究，获得了不同微观结构和不同密实度条件下 Ni-Al 含能结构材料在抗压强度、动力学响应行为方面表现出的差异性。受 Eakins 启发，本研究选取 3 种不同粒度的 W 粉，实验原料采用市购纯度为 98% 的 W 粉和 Al 粉。图 1 为通过 SEM 获得的混合后粉末微观形貌照片，展示了每种粉末类型的独特颗粒形态和尺寸分布，其中因 Al 的原子序数较低，故图中较暗的颗粒为 Al，较亮的颗粒为 W。A 型、B 型和 C 型混合粉末中 Al 颗粒相对均匀，粒度为 20～30 μm；混合粉末 A（图 1（a））中的 W 颗粒粒度为 10～20 μm；混合粉末 B（图 1（b））中 W 颗粒粒度为 5～10 μm，通过少量黏结剂“造粒”形成平均粒径为 30 μm 的球形团聚体；混合粉末 C（图 1（c））中 W 颗粒为不规则多面体颗粒，由粒度范围为 1～5 μm 的 W 颗粒聚附形成粒度为 10～60 μm 的团聚体（红色框内所示），这是由于粒度较小的粉末颗粒具有较大的比表面积和较高的表面能，继而发生聚集现象，该影响随着晶粒尺寸的减小逐渐增强[17]，因此颗粒微观形貌呈现团聚结构。



(a) Type A: 10−20 μm　　(b) Type B: 5−10 μm　　(c) Type C: 1−5 μm

图 1　不同 W 粒径的 W-Al 粉末 SEM 图

Fig. 1　SEM micrographs of the origin powders with various W particle size

1.2　爆炸烧结试验

粉末按摩尔比 1∶1 配制，由图 2（a）所示的 V 型混料机混合均匀后，通过油压机将其压装在内径 18 mm、壁厚 2 mm 的钢制样品管内，两端使用钢制堵头密封，如图 2（b）所示。

图 3（a）为爆炸烧结装置示意图，包括：PVC 药筒、塑料底座、样品管和动量块。其中，动量块用于减弱冲击波作用下产生的稀疏波对样品管的影响，以确保样品完整回收。图 3（b）为爆炸烧结实验现场布置。实验用炸药为膨化硝铵炸药，爆速为 3 200 m/s。试验时，为便于回收，将装置放置于疏松土质堆砌的垒台上，所有样品均采用相同爆速炸药，炸药厚度 45 mm，炸药质量控制在 (1 100±25) g，炸药由雷

管引爆。通过使用低爆速炸药和控制炸药厚度的方法, 降低入射冲击波能量, 从而避免在粉体中心形成马赫区。样品实验及性能参数见表 1, B 型 W 粉在预压过程中的密实度难以上升到 70%, 为保护模具, 只进行了两组试验。图 4(a) 为试验回收的样品管照片, 爆轰波传导方向与图中箭头方向相反, 为消

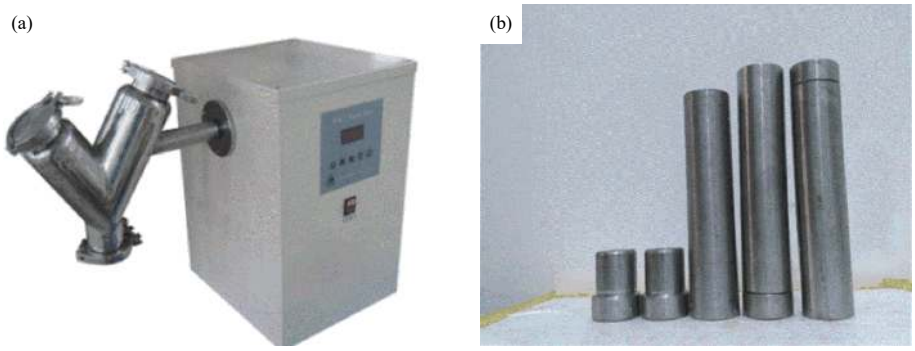


图 2　V 型混料机(a)和样品管(b)

Fig. 2　V-blender (a) and sample tube (b)

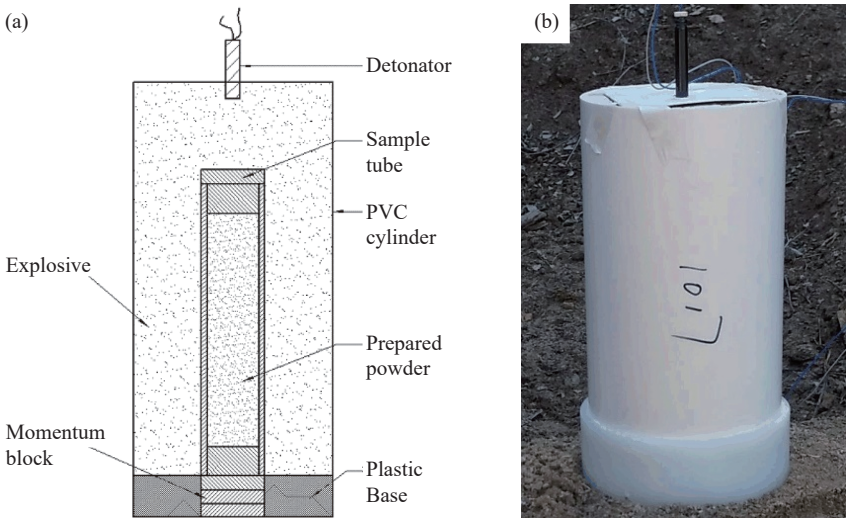


图 3　柱面单管爆炸烧结实验装置

Fig. 3　Single tube explosive setup for the explosive shock consolidation of powder mixtures

表 1　试验结果

Table 1　Results of compression experiments

No.	W/Al particle type	(ρ_I/ρ_T)/%	(ρ_F/ρ_T)/%	Compressive strength/MPa	Fracture strain/%	Intermetallic
1	A: 10–20 μm	61.0	99.4	207	15	None
2	A: 10–20 μm	69.7	100.0	193	15	None
3	A: 10–20 μm	80.6	100.0	204	20	None
4	B: 5–10 μm	50.0	96.5	288	8	None
5	B: 5–10 μm	61.4	98.7	261	10	None
6	C: 1–5 μm	62.1	95.7	241	7	None
7	C: 1–5 μm	68.3	96.1	244	6	None
8	C: 1–5 μm	73.3	96.4	246	7	None

Note: ρ_I, ρ_T and ρ_F are initial, final and theoretical densities, respectively.

除爆炸加载导致的高残余应力，并提高材料韧性，对回收样品进行热处理。热处理参数的选择主要依据 W-Al 的相变温度。由 W-Al 二元相图可知，在约 697 ℃ 时，W-Al 会发生反应生成 $Al_{12}W$。但是，由于冲击波加载在粉末内部形成较多的缺陷有活化作用，可以显著降低反应阈值温度，因此为了避免热处理诱发反应，处理温度选择 300 ℃。具体工艺是：空气气氛中以 10 ℃/min 的温升速率加热至 300 ℃，保温 2 h 后，随炉冷却至室温。图 4(b) 为热处理后样品管中经线切割得到的 W-Al 爆炸烧结致密块体，样品表面的黑色物质为线切割过程产生的冷却液氧化物，实际上样品为银白色。

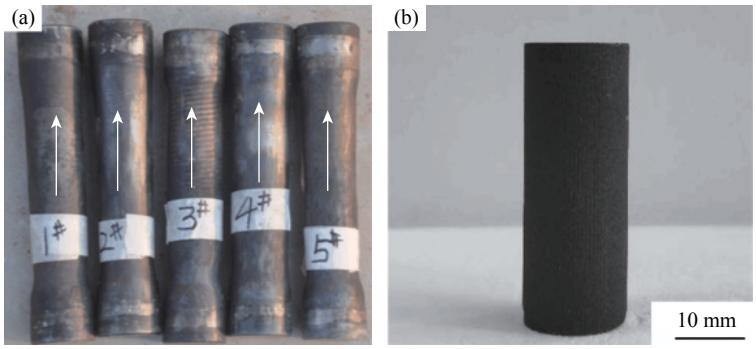


图 4　试验回收的样品管(a)和烧结样品(b)

Fig. 4　The recovered sample tubes (a) and the sample (b)

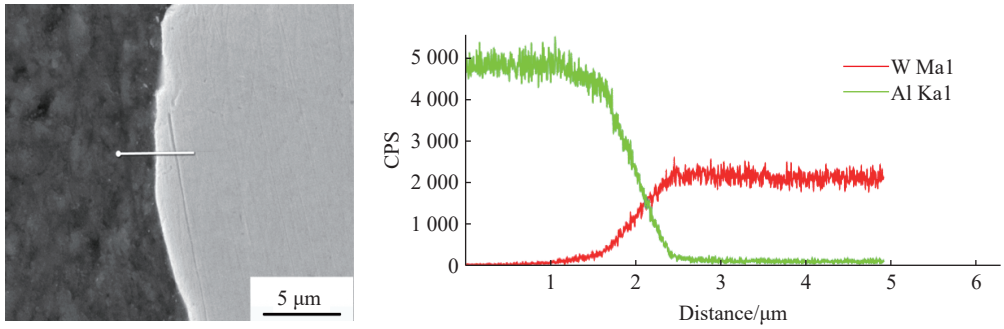
1.3　测试与表征

通过排水法测量烧结样品的密度，采用 XRD 进行物相分析；采用 SEM 和 EDS 对样品微观形貌及元素分布进行表征；采用 SUNS 万能试验机测试烧结试样的压缩强度，测试按照 GB/T 7314—2005 抗压试验标准进行[18]，压缩试样尺寸为⌀4 mm×4 mm，加载速度为0.24 mm/min。

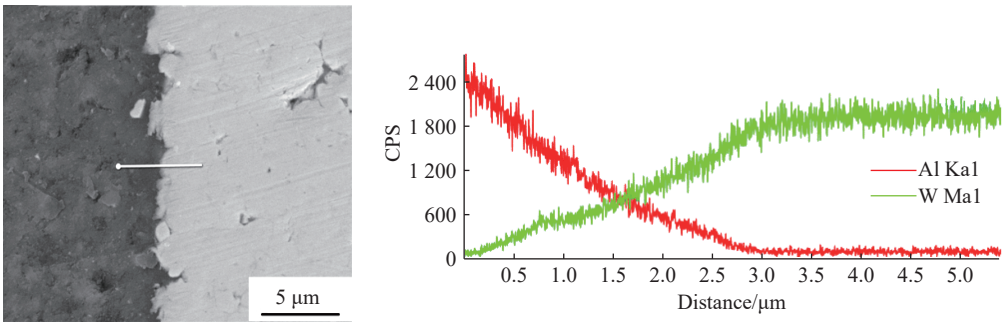
2　结果与讨论

脆性 W-Al 金属间化合物的生成会显著降低 ESM 的力学性能，因此在制备过程中应尽量避免。从图 5(a)～图 5(c) 中样品的高倍显微图像可以看到，W-Al 颗粒的接触界面清晰，无明显金属间化合物生成。图 6(b) 为 3 种不同粒径烧结样品的 XRD 图谱，可以看到并无金属间化合物生成。由于存在阻抗失配和空气间隙，柱面爆炸烧结时粉末与样品管两侧堵头接触位置的压力和温度往往很高，同一样品两端部的 XRD 图谱(图 6(a))显示，两侧也无金属间化合物生成。物相分析结果表明：在爆炸烧结及随后的热处理过程中，均无金属间化合物生成。以图 5(a) 中标注的白点为起点，通过 EDS 对 W-Al 颗粒界面进行线扫描，图 5(b) 中横坐标为扫描的距离，纵坐标为扫描线上各点元素的强度(计数率 CPS)。可以看到存在 2 μm 厚的扩散层，主要是热处理过程中形成的，而且冲击波对粉末有活化作用，扩散速度较高，短时间的热处理也能形成可观的扩散层，从而提高了材料的力学性能。

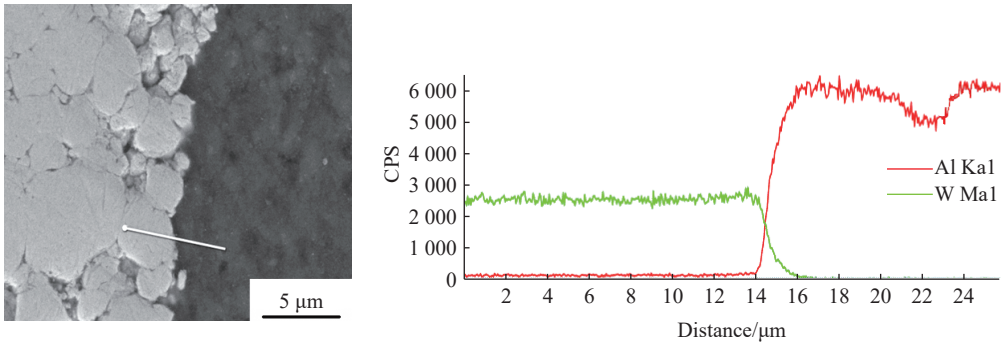
爆炸烧结过程可分为两个进程：(1)在冲击波超高压力(压力 p>1 GPa)作用下粉末发生塑性变形填充孔隙导致致密化，即压实过程，是由压力主导；(2)冲击波能量经颗粒塑性形变、摩擦及微射流形成等机制沉积于粉末，在颗粒表面形成高温，促进粉末间的扩散和熔化进而形成结合，即烧结过程，是由温度主导。图 7(a) 所示为粉末和固体材料的 p-V 曲线，其中 V_{00} 和 V'_{00} 为不同孔隙度粉末的初始比容，V_0 为固体初始比容，图中 p-V 曲线下的阴影面积代表达到(p_1, V_1)状态时粉末或固体所沉积的能量，可见粉末沉积的能量远高于固体，而这部分能量主要以热的形式存在，导致剧烈温升，因此粉末材料常被用于冲击熔化的研究。同样，孔隙大的粉末在达到同等状态时具有更高的温度。图 7(b) 为炸药与粉末接触爆炸时计算粉体中压力的阻抗匹配法示意图，其中 u 为粒子速度。可以看出，在炸药相同的情况下，孔隙度低的样品的冲击压力较高。过高的冲击温度作用于活性材料会诱发反应，这对于 EMS 材料制备是不利的，因此本研究中均采用低孔隙度(孔隙度大于 60%ρ_T，ρ_T 为理论材料密度)粉末，从而降低冲击温度。



(a) Sample 1



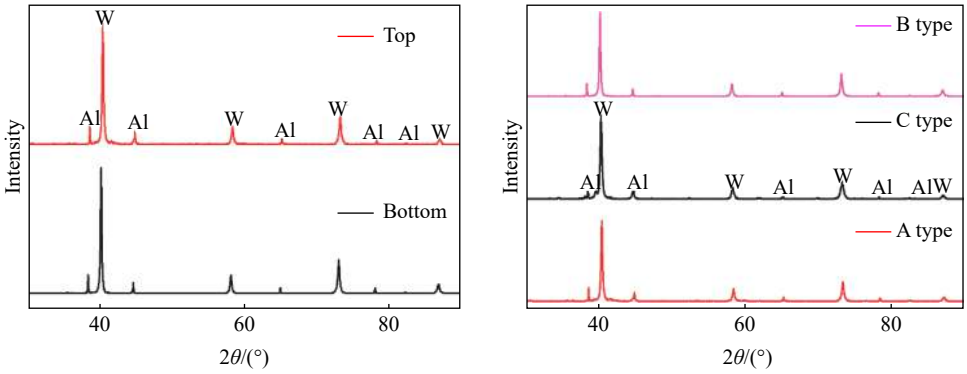
(b) Sample 2



(c) Sample 3

图 5　线扫描 EDS 图像

Fig. 5　EDS diagram of line scanning



(a) Upper and lower ends of the sample　　(b) Samples with different W particle sizes

图 6　样品的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of samples

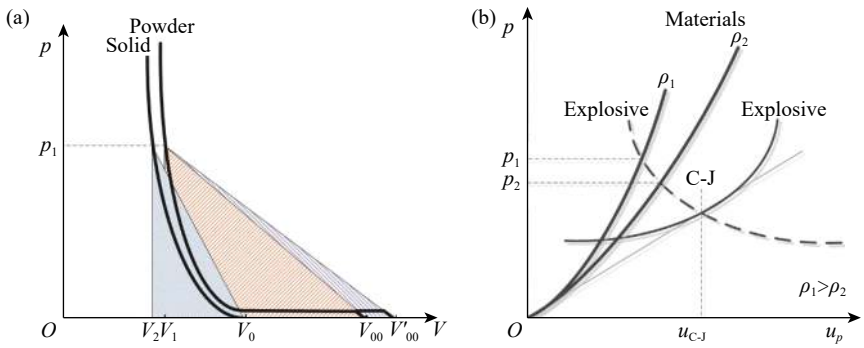


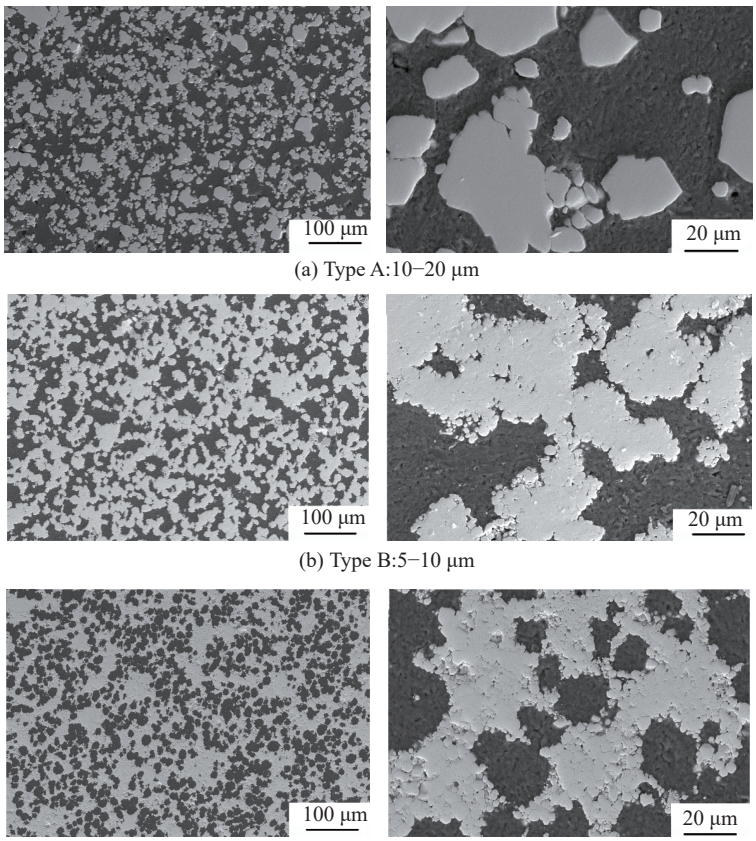
图 7　疏松物质压力-比容曲线(a)及炸药与材料相互作用曲线(b)[19]

Fig. 7　*p*-*V* curve of porous material (a) and explosive-material interaction curve (b)[19]

表 1 中，对比颗粒尺寸相同的 1、2、3 和 4、5 及 6、7、8 号共 3 种样品的爆炸烧结结果发现，材料烧结密度随着初坯密度的增加而增加。其中，ρ_I 为材料初始密度，ρ_F 为材料终止密度。如前所述，初坯密度越大，冲击压力越高时，冲击波压力是烧结密度的主导因素。同时，对比 1、5 和 6 号样品发现，在大致相同的初始密度下，W 粉的粒径对烧结密度有显著的影响，粒径越小、比表面积越大，表面能越高，平均到单个颗粒的能量减少，越难产生显著的塑性形变以实现致密化，因此呈现出粒径越小孔隙度越高的规律。对比 6、7、8 号样品，压缩强度和失效应变基本相同，说明施加的冲击波入射能量较低，致密化尚且不足，更不足以促进颗粒结合。4、5 号样品的强度则显现出差异，这是由于多余的能量促进了 W 颗粒表面温升，形成较强的颗粒结合强度，低密度的 4 号样品获得更高的冲击温度，W 颗粒的结合强度也更高，表现出最高的抗压强度。

图 8 显示了 3 种不同粒径 W-Al 烧结样品的显微结构，其中暗区域为铝，对比可知，W-Al 两相分布均匀，无孔隙和裂纹，组织结构均匀。但同时可以看出，烧结样品的 W、Al 两相分布情况随着 W 粒径减小而发生改变，由图 8(a)中的 Al 相连续分布过渡到图 8(c)中的 W 相连续分布，这是由于粉末团聚程度不同所致。在冲击压实过程中，主要依赖 Al 相塑性形变填充孔隙实现致密化，A 型 W 粉的粒径较大、比表面积小、团聚较少，Al 相均匀分布于 W 颗粒周边，如图 8(a)右图所示，形成了 Al 连续相。而对于粒径较小的 B、C 型 W 粉，团聚明显，形成了大量 W-W 接触，Al 相无法填充到 W 颗粒间，在压缩过程中被团簇的 W 挤出而孤立，最终形成 W 连续相。由于烧结的压力和温度较低，不能形成 W-W 间的烧结，可以看到团簇 W 内部还存在一定的孔隙，而且粒径越小，W 颗粒塑性形变越小，孔隙也越多，这也是图 8(b)比图 8(c)看起来更加疏松的原因，与密度测试结果一致。

图 9 为 W-Al ESM 的准静态压缩应力-应变曲线，抗压强度及失效应变列于表 1。对比 1、2、3 号样品可以看出，随着压力提高，失效应变也在增加，说明塑性增强，而压缩强度呈现出不升反降的反常现象。由于 Al 为连续相，压缩强度取决于 Al 相，因此压缩强度基本相同，表现出较好的塑性；对比 4、5 和 6、7、8 号样品，W 为连续相，W 的结合强度决定了压缩强度。塑性主要取决于连续相，因此 A 型样品的塑性明显高于 B、C 型样品。但 W-Al 两相的结合强度对塑性也有影响，结合强度越高，二者协调变形能力越强，表现出较好的塑性。为了避免 W-Al 在冲击加载时发生反应，本试验中严格控制了入射冲击波能量水平，颗粒表面熔化是不存在的。而冲击烧结过程瞬间完成，由热扩散导致的结合非常有限，因此这种塑性的提高主要发生于热处理阶段。对于冲击压力高的样品，粉末颗粒缺陷浓度高，在热处理时 W-Al 间的扩散速度更高，因此形成更高的结合强度，这就是 3、5 号样品的塑性同比较高的原因。图 10 所示为准静态压缩后失效的样品形貌，加载方向与图片竖边平行，可以看出，2 号样品的破坏模式是单轴劈裂，而 5、8 号则是 45°的剪切破坏。力学性能的差异是由于组织结构不同导致的：如前所述，A 型粉末样品是以 Al 为连续相，整体力学性能取决于连续相，因此表现出低强度、高塑性；而 B、C 型粉末样品是以 W 为连续相，表现出较高的抗压强度，但由于 W 的脆性以及较低的冲击加载条件不足以实现 W-W 结合，使样品整体表现出较低的塑性，该结果与 Wei 等[20] 的报道一致。A 型粉末样品的



(a) Type A:10−20 μm

(b) Type B:5−10 μm

(c) Type C:1−5 μm

图 8　W-Al 材料的横截面 SEM 图

Fig. 8　Cross-sectional SEM micrographs of W-Al consolidated mixtures

单轴劈裂破坏是因为 Al、W 的强度相差较大，且 W-Al 间结合强度较低，裂纹首先产生于 W 颗粒与 Al 基体界面，而且 W 颗粒在压缩过程中不断成簇，并向侧向挤压 Al 相，导致 W-Al 脱粘，形成了随加载方向扩展的裂纹，并最终汇集贯通，形成劈裂破坏，裂纹沿着 W-Al 界面扩展，如图 11(a)所示。而对于以 W 为连续相的 B、C 型粉末样品，孤立的 Al 相无法抵抗 W 连续相的剪切形变，形成对角的剪切破坏，如图 11(b)所示，裂纹处存在大量细小的 W 颗粒是团簇 W 发生破坏所致。加载方向与图 11 中竖边平行。

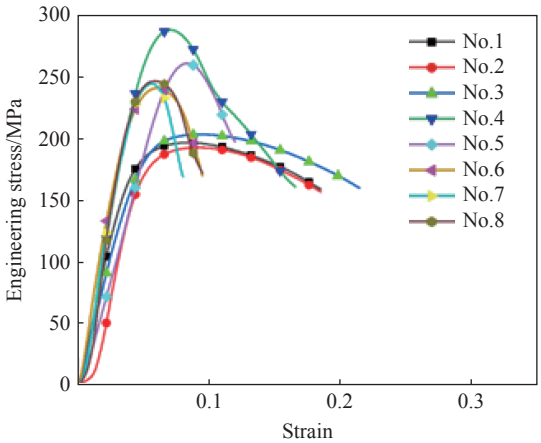
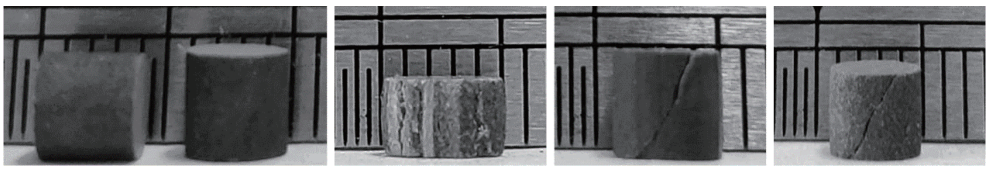


图 9　准静态压缩下样品的应力-应变曲线

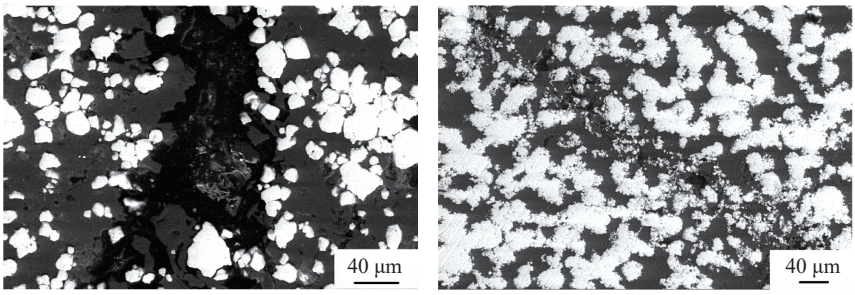
Fig. 9　Stress-strain curve of quasi-static compression



(a) Original　(b) No.2　(c) No.5　(d) No.8

图 10　准静态加载条件下 W-Al 压缩宏观变形形貌

Fig. 10　The morphologies of the samples before and after quasi-static compression



(a) Axial splitting (No.2)　　(b) Shear failure (No.5)

图 11　准静态加载下两种不同失效形式的 SEM 图像

Fig. 11　SEM image of different fracture failure mode of samples under quasi-static loading

3　结　论

(1)通过爆炸烧结法成功制备了接近完全致密的 W-Al 含能结构材料，最大抗压强度和失效应变分别达到 288 MPa 和 20%，经 EDS 和 XRD 分析，材料中未发现金属间化合物。

(2)冲击压力是粉末致密化的主导因素，粉末粒径对烧结密度影响显著，粒径越小，W 颗粒团聚越明显，阻碍了致密化；同时热处理可以促进 W-Al 间的扩散，利于力学性能的提高。

(3)W 的团聚程度对烧结样品的微观结构有明显影响，分别形成以 W 或 Al 为连续相的复合材料显微特征。研究结果表明：材料的力学性能和断裂模式主要取决于连续相。以 Al 为连续相，抗压强度低、失效应变高，体现了 Al 的低强度高塑性；以 W 为连续相，则表现出高抗压强度、低失效应变，与 W 高强度脆性特征一致。

(4)由于 Al 和 W 的性质差异较大，结合强度低，以 Al 为连续相的样品表现出单轴劈裂的破裂模式，而以 W 为连续相时，则体现为 W 相的剪切破坏。

参考文献：

[1] 张先锋, 赵晓宁. 多功能含能结构材料研究进展 [J]. 含能材料, 2009, 17(6): 731–739.
ZHANG X F, ZHAO X N. Research progress of multifunctional energetic structural materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(6): 731–739.

[2] HUGH E. Reactive fragment: US3961576 [P]. 1973–06–25.

[3] 刘晓俊, 任会兰. 一种反应材制备及准态力学特性研究 [J]. 北京理工大学学报, 2016, 36(4): 365–369.
LIU X J, REN H L. Preparation of a reactive material and its quasi-state mechanical properties [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2016, 36(4): 365–369.

[4] WANG H X, LI Y C, FENG B. Compressive properties of PTFE/Al/Ni composite under uniaxial loading [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(5): 2331–2336.

[5] XU F Y, LIU S B, ZHENG Y F. Quasi-static compression properties and failure of PTFE/Al/W reactive materials [J]. Advanced Engineering Materials, 2016, 19(1): 1600350.

[6] XU S, YANG S, ZHANG W. The mechanical behaviors of polytetrafluorethylene/Al/W energetic composites [J]. Journal of Physics Condensed Matter: AnInstitute of Physics Journal, 2009, 21(28): 285401.

[7] GE C, MAIMAITITUERSUN W, DONG Y. A study on the mechanical properties and impact-induced initiation characteristics of brittle PTFE/Al/W reactive materials [J]. Materials, 2017, 10(5): 452.

[8] 刘晓俊, 任会兰, 宁建国. Zr-W 多功能含能结构材料的制备及动态压缩特性 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2297–2302.
LIU X J, REN H L, NING J G. Preparation and dynamic compression properties of Zr-W multifunctional energetic structural materials [J]. Journal of Composite Materials, 2016, 33(10): 2297–2302.

[9] 王占磊. 爆炸压实 W-Cu 纳米合金及其聚能破甲应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
WANG Z L. Explosive compaction W-Cu nano-alloy and its application of energy-absorbing armor [D]. Dalian: Dalian

University of Technology, 2012.

[10] MAMALIS A G, VOTTEA I N, MANOLAKOS D E. On the modelling of the compaction mechanism of shock compacted powders [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 108(2): 165–178.

[11] MORRIS D G. Bonding processes during the dynamic compaction of metallic powders [J]. Materials Science & Engineering, 1983, 57(2): 187–195.

[12] FARINHA A R, MENDES R, BARANDA J, et al. Behavior of explosive compacted/consolidated of nanometric copper powders [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 483(1–2): 235–238.

[13] EAKINS D, THADHANI N N. Shock-induced reaction in a flake nickel + spherical aluminum powder mixture [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(11): 113521.

[14] EAKINS D, THADHANI N N. Discrete particle simulation of shock wave propagation in a binary Ni+Al powder mixture [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(4): 3635.

[15] EAKINS D E, THADHANI N N. The shock-densification behavior of three distinct Ni+Al powder mixtures [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(11): 111903.

[16] EAKINS D E, THADHANI N N. Mesoscale simulation of the configuration-dependent shock-compression response of Ni+Al powder mixtures [J]. Acta Materialia, 2008, 56(7): 1496–1510.

[17] YANG R Y, YU A B, CHOI S K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction [J]. Powder Technology, 2008, 184(1): 122–129.

[18] 金属材料室温压缩试验方法: GB/T 7314–2005 [S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2005.

[19] 张庆明, 刘彦, 黄风雷.材料的动力学行为 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 103-182.
ZHANG Q M, LIU Y, HUANG F L.Dynamic behavior of materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2006: 103–182.

[20] WEI C T, VITALI E, JIANG F. Quasi-static and dynamic response of explosively consolidated metal-aluminum powder mixtures [J]. Acta Materialia, 2012, 60(3): 1418–1432.

Fabrication of W-Al Energetic Structural Materials by Explosive Consolidation and Investigation of Its Quasi-Static Compression Properties

WANG Bi, AN Erfeng, CHEN Pengwan, ZHOU Qiang, GAO Xin

(*State Key Laboratory of Explosion Science and Technology*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract: Nearly fully dense W-Al energetic structural material (ESM) was successfully prepared by explosive sintering with W and Al powder with different particle sizes. It was found that shock wave pressure is the dominant factor for powder densification and the particle size of powder has a significant influence on the final density and microstructure of the compacted ESM. The smaller the W particle size is, the more severely the W particle agglomerate, which hinders the densification, leading to the formation of continuous W phase in the compacted ESM. The maximum compressive strength and failure strain of the sample reach 288 MPa and 20%, respectively. The mechanical properties and fracture mode of the consolidated material depend on the continuous phase, the ESM with continuous Al phase presents low compressive strength and good ductility with anaxial split failure, while the one with continuous W phase shows brittleness and high compressive strength with a shear failure, which is consistent with the properties of Al and W, respectively.

Keywords: W-Al; energetic structural material; explosive sintering; microstructure