

AM 文章编号: 1001-1455(2008)03-0220-05

# 纳米 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉末的 预热爆炸压实实验研究\*

张越举<sup>1,2</sup>, 李晓杰<sup>1</sup>, 赵 铮<sup>1</sup>, 王小红<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连爆炸加工研究所, 辽宁 大连 116021)

**摘要:** 对纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉末在预热温度为  $0.5T_m$  的条件下, 以不同的爆炸压实压力实施了烧结实验。通过 X 射线衍射分析了烧结体的晶型, 并用高分辨率扫描电子显微镜进行了微观组织观察。实验结果表明, 纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉末在爆炸压力为 13.1 GPa 时可得到晶粒间结合致密且晶粒度在 100 nm 左右的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结体; 而在爆炸冲击压力为 9.35 GPa 以下时, 烧结体的晶型没有发生转变, 仍然是  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型。

**关键词:** 爆炸力学;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 预热爆炸压实; 纳米陶瓷; 晶型分析; 微观组织

**中图分类号:** O389; TF124.5

**国标学科代码:** 130·35

**文献标志码:** A

## 1 引言

预热爆炸压实烧结, 是在爆炸压实前对陶瓷压坯预热、使其达到一定初始温度后进行爆炸压实的工艺。由于提高了压坯的初始温度, 冲击压实后压坯中的温度更易达到烧结温度, 从而使压坯的强度得到提高, 达到压实烧结的目的。纳米陶瓷块体是指在显微结构中晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸以及缺陷尺寸都在纳米量级的陶瓷块体。纳米陶瓷块体的制备是目前纳米陶瓷材料研究的热点。近年来在制备工艺方面出现了快速无压烧结<sup>[1]</sup>、等离子活化烧结<sup>[1-2]</sup>、微波等离子体烧结<sup>[3]</sup>和激光熔覆烧结<sup>[4-6]</sup>等, 这些工艺的研究为制备纳米块体提供了选择。但这些工艺都不同程度地存在着难以克服的缺陷, 比如: 无压烧结难以提高所制备的块体的密度, 等离子活化烧结和微波等离子体烧结对材料具有选择性, 而激光熔覆烧结制备的块体在微观组织上具有层状特点等。爆炸压实烧结在传统尺度粉末的烧结方面被认为是保持粉末特性的一种很有希望的工艺, 这是因为它能在极短的时间内对粉末体形成高压, 并在粉末颗粒表面形成熔化层。但对于纳米陶瓷粉末来说, 用冷爆炸压实烧结方法将粉末压实烧结在一起比较困难。主要原因是爆炸压实过程中纳米陶瓷颗粒表面很难形成熔化层。提高压坯爆炸压实前的初始温度将有利于陶瓷压坯的压实致密化, 也有利于陶瓷粉末颗粒表面出现熔化层。由于冲击压实烧结时间极短(大概在几个微秒), 压实烧结作用结束后试件处在较低的环境温度中, 降温速率极大, 因此有望得到晶粒尺度在纳米量级的压实烧结体。

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料因其具有良好的生物适应性, 常作为人工骨骼材料。它能增强成骨细胞的成骨功能及代谢活动<sup>[7]</sup>。温波等<sup>[8]</sup>认为, 纳米人工骨骼材料由于表面原子存在许多悬空键, 有不饱和性质, 且具有很高的化学活性, 从而增加了其生物活性和成骨诱导能力。因此, 制备具有纳米尺寸微观结构的均匀致密陶瓷材料是保证纳米陶瓷的生物活性的前提。本文中在自己改造的预热爆炸装置上对纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行了预热爆炸压实实验, 结合实验结果分析了在一定预热温度条件下, 爆炸压实压力对纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  压实烧结结果的影响。

\* 收稿日期: 2006-12-05; 修回日期: 2007-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(10572034); 辽宁省自然科学基金项目(20042161)

作者简介: 张越举(1974—), 男, 博士, 工程师。

## 2 实验

### 2.1 预热爆炸压实装置及试件参数

预热爆炸压实装置为带隔热层的飞管装置,装置的示意图见图1,其中隔热管、飞管和装粉管的外径分别为60、48和30 mm,厚度为1.5、2和2 mm。

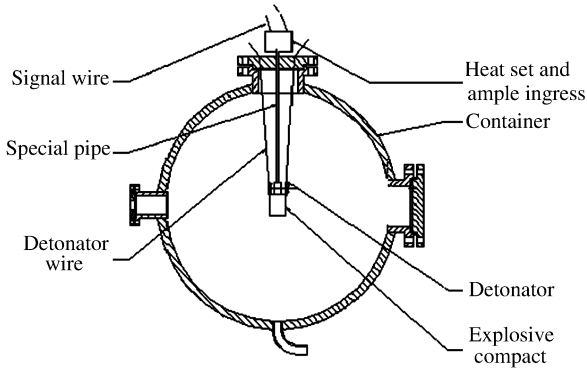


图 1(a) 预热爆炸压实烧结总装示意图

Fig. 1(a) The schematic of a preheated explosive consolidation assembly

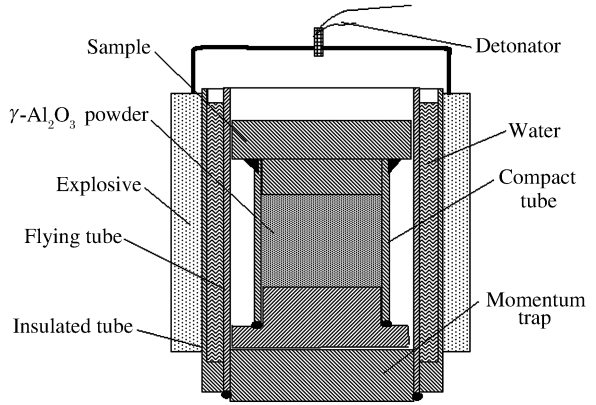


图 1(b) 爆炸压实装药及试件系统示意图

Fig. 1(b) The schematic of explosive compact and sample system

### 2.2 实验原料及实验设计

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米陶瓷粉末由大连路明纳米材料有限公司提供,纯度为99.99%。为了确定纳米粉末的微观形貌,进行了透射扫描电镜(JEM2100X,日本)分析,其结果如图2所示。

粉末装填在装粉管中,装填密度控制在理论密度的55%左右。预热温度选择为912℃,为约0.5 $T_m$ (氧化铝熔点温度 $T_m=2050^\circ\text{C}$ )。炸药的配置为塑性RDX与玻璃微珠的质量比为4:1,装药厚度为30 mm。通过实验测定并由实验数据拟合,得到该炸药的爆轰速度 $D_e$ 与装药密度 $\rho_0$ 之间的数值关系为

$$D_e = 2.648\rho_0 + 1.553 \quad (1)$$

炸药的绝热指数 $\gamma$ 值与炸药装药密度之间的数值关系为

$$\gamma = 1.25 + 2.98(1 - e^{-0.409425\rho_0}) \quad (2)$$

式中: $\rho_0$ 的单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ , $D_e$ 的单位为 $\text{km}/\text{s}$ 。

为了估算爆炸压实中飞管打击装粉管的冲击压力,将隔热管-水-飞管视为一种特殊介质的“飞管”,并按照计算飞管结构爆炸冲击压力的方法求解作用在装粉管上的压力。参照结构参数,将“飞管”厚度取为8 mm,其平均密度 $\rho'$ 根据截面积不变原理求得。取钢管材料密度 $7.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,隔热介质水的密度 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,可得到 $\rho' = 3.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

由(1)式求得实验中炸药的爆轰速度 $D_e$ ;由(2)式计算得到炸药的绝热指数 $\gamma$ 。可求得“飞管”经过两管之间的间距获得的最大速度 $u_p$ <sup>[9]</sup>。“飞管”打击装粉管实际上是钢和钢的碰撞。因此,装粉管壁材料内的质点速度 $u_x = u_p/2$ 。

利用以下关系式可求得爆炸冲击作用在装粉管上的冲击压力

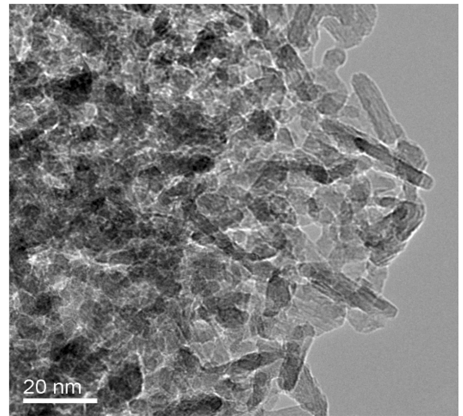


图 2  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米粉末的透射电镜(TEM)图片  
Fig. 2 The TEM image of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nano-powders

$$\begin{cases} D = c_0 + \lambda u_x \\ p = \rho D u_x \end{cases} \quad (3)$$

式中:  $c_0 = 3.574 \text{ km/s}$ ,  $\lambda = 1.92$ ,  $\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$ 。

实验设计的装药密度及作用在装粉管上的冲击压力如表 1 所示。

表 1 炸药装填密度及作用在装粉管上的冲击压力

Table 1 The packing density of the explosive and the shock pressure on the compact tube

No	$\rho_0 / (\text{g/cm}^3)$	$D_c / (\text{km/s})$	$u_p / (\text{km/s})$	$p / \text{GPa}$
1	0.856	3.744	0.774	13.1
2	0.630	3.105	0.580	9.35

### 3 压实结果及分析

实验 1 所得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结体为白色,且具有较强反光特性。对所得压实块体进行高倍扫描电子显微镜观察(见图 3(a)),可以看到晶粒之间的结合紧密,大小在 100 nm 左右。X 射线衍射分析结果见图 3(b),图中★为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射特征峰(PDF # 10-0173)。通过比较可以看到, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在爆炸压实烧结后晶型转变为  $\alpha$  型。

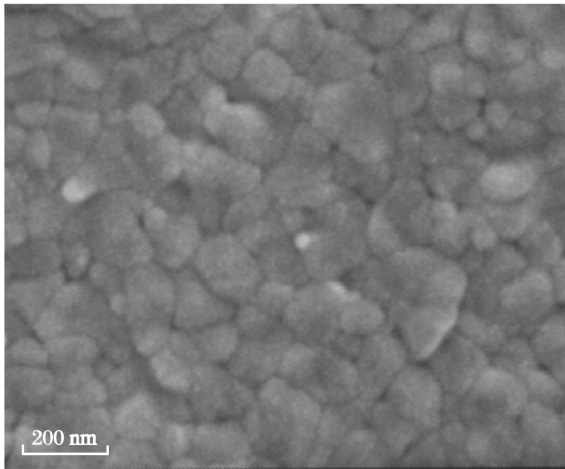


图 3(a) 实验 1 烧结体的 SEM 结果

Fig. 3(a) The SEM image of sintered bulk for experiment 1

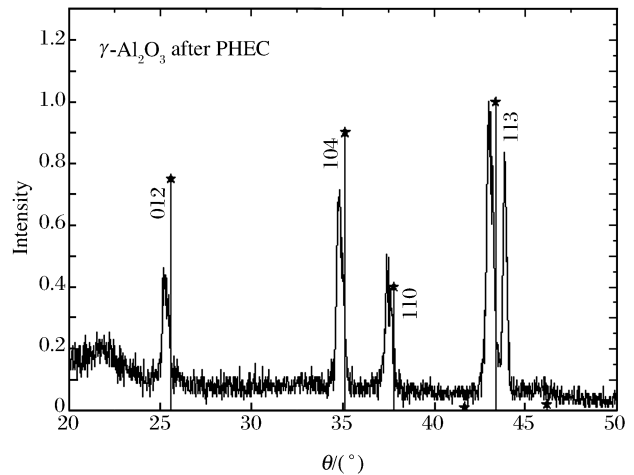


图 3(b) 实验 1 烧结体的 X 射线衍射结果

Fig. 3(b) The X-ray patterns of the sintered bulk for experiment 1

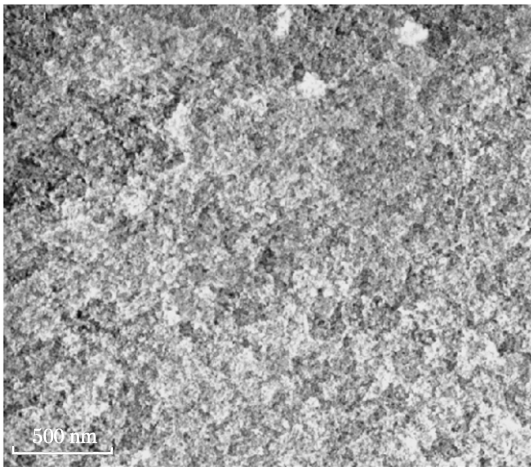


图 4(a) 实验 2 烧结体的 SEM 结果

Fig. 4(a) The SEM image of sintered bulk for experiment 2

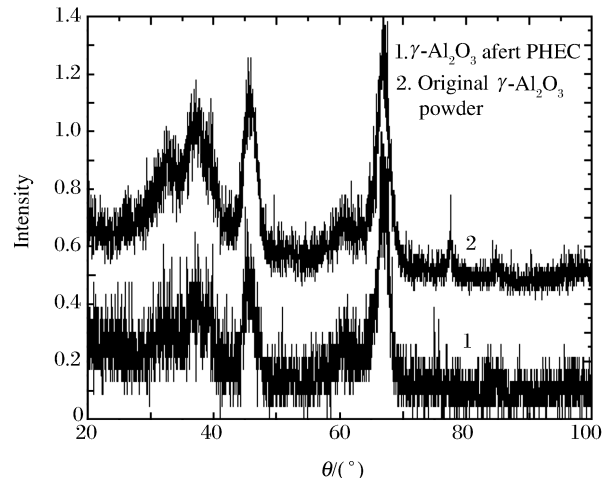


图 4(b) 实验 2 烧结体的 X 射线衍射结果

Fig. 4(b) The X-ray patterns of the sintered bulk for experiment 2

实验2所得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结体为棕灰色, 反光特性较弱。对所得块体放大到 100 000 倍时仍然看不到晶粒的基本形貌特征(见图4(a))。为了判断实验所得烧结体的晶型, 对其进行了X射线衍射分析, 结果如图4(b)所示。图中衍射曲线1为实验2所得烧结体的衍射结果, 曲线2为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末原料的衍射结果。显然, 本次预热爆炸压实烧结后, 晶型没有发生变化, 仍然是  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。利用X射线数据按照 Sherrer 公式对压实块体的平均晶粒度进行计算(对应图4(b)曲线1横坐标为  $66.87^\circ$  处的衍射峰), 可知预热爆炸压实烧结后块体的晶粒度为 6.7 nm。而由原始粉末(曲线2)在  $66.79^\circ$  处的数据计算的晶粒度为 6.0 nm。压实前后晶粒几乎没有发生变化。

由实验结果可以看出, 尽管预热温度都为  $912^\circ\text{C}$ , 但爆炸压力的不同导致了不同的压实烧结结果: 当冲击压力为 13.1 GPa 时, 不但晶型发生了变化, 而且晶粒度发生了明显的长大; 而当冲击压力减小到 9.35 GPa 时, 压实体中不但晶粒几乎没有变化, 而且晶型也没有发生转变。这说明爆炸冲击压力在纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的压实烧结过程中起着重要的作用。

关于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的条件存在着不同的看法: 李瑞勇<sup>[10]</sup>对爆轰合成的纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行煅烧性能研究后发现: 纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  从  $800^\circ\text{C}$  左右开始转化为纳米  $\delta$  型氧化铝, 当煅烧温度达到  $1000^\circ\text{C}$  时完全转变为纳米  $\delta$  型氧化铝, 纳米  $\delta$  型氧化铝加热到  $1100^\circ\text{C}$  时完全转变为纳米  $\theta$  型氧化铝, 其转化温度区间为  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ , 纳米  $\theta$  型氧化铝从  $1100^\circ\text{C}$  左右开始转化为纳米  $\alpha$  型氧化铝, 到  $1300^\circ\text{C}$  时其全部转化为  $\alpha$  型氧化铝。王零森<sup>[11]</sup>认为,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不稳定, 在  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  时转化为  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 当温度达到  $1600^\circ\text{C}$  时才转化为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型。而尹衍升等<sup>[12]</sup>认为, 不同来历的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有不同的转变温度: 由电解氧化铝电极上获得的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在加热到  $750\sim 1000^\circ\text{C}$  时转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型, 而细分散立方晶体的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在温度超过  $1200^\circ\text{C}$  时才转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型。S. N. Vaidya 发现, 在静压条件下当压力达到 5.2 GPa、温度达到  $1450^\circ\text{C}$  时, 氧化铝会从  $\gamma$  型转变为  $\alpha$  型<sup>[13]</sup>。本文实验2的冲击压力为 9.35 GPa, 远远大于 5.2 GPa, 但爆炸压实结束后烧结体的晶型仍然没有发生转变, 这只能说明压实过程中的温度没有达到晶型转变的条件。按照李瑞勇提出的转变温度估算, 实验2中由冲击压实沉积的能量引起的升温还不到  $400^\circ\text{C}$ ; 而按照王零森观点估算, 压实体中的升温不超过  $700^\circ\text{C}$ 。这说明在冲击压力较低的情况下, 冲击压在纳米陶瓷压坯中能量的沉积能力较低。相应地, 实验1中冲击压力较大, 在爆炸冲击压实过程中沉积在压实体中的热能要比实验2中更多, 从而使得压坯温度超过了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相变温度; 另外从压实烧结的结果来看, 晶粒已经长大到 100 nm 左右, 说明压坯中沉积的热能使得坯体在足够长的时间内维持了晶体生长的温度环境。

## 4 结 论

在预热温度为  $0.5T_m$  时, 爆炸压实烧结纳米  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉末的爆炸冲击压力应该在 9.35 GPa 以上; 在爆炸压力为 13.1 GPa 时可得到晶粒间结合致密, 晶粒度在 100 nm 左右且晶型转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  良好烧结体。当爆炸冲击压力在 9.35 GPa 以下时,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不能转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型。

## 参考文献:

- [1] 雷燕, 熊惟皓. 陶瓷材料纳米烧结研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(5): 28-30.  
LEI Yan, XIONG Wei-hao. Advance in research on nanosintering of ceramic materials[J]. Materials Review, 2003, 17(5): 28-30.
- [2] Schneider J A. Plasma activated sintering of ceramic materials[C]// Spriggs R, Munir Z, Logan K. Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics II. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1996: 143-151.
- [3] 林伟, 白新德, 马文军, 等. 微波在陶瓷加工中的应用与进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42(5): 696-700.  
LIN Wei, BAI Xin-de, MA Wen-jun, et al. Development of microwave processing of ceramics[J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2002, 42(5): 696-700.
- [4] 花国然, 罗新华, 赵剑峰, 等. 纳米陶瓷块体的激光烧结成形实验研究[J]. 中国机械工程, 2004, 15: 1372-1375.



- HUA Guo-ran, LUO Xin-hua, ZHAO Jian-feng, et al. Experimental research on fabrication of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic bulk materials by laser cladding[J]. *China Mechanical Engineering*, 2004,15:1372-1375.
- [5] 张建华,赵剑峰,田宗军,等. SiC 纳米陶瓷粉末的激光烧结初探[J]. *应用激光*,2003,23(6):353-356.
- ZHANG Jian-hua, ZHAO Jian-feng, TIAN Zong-jun, et al. Elementary research on selective laser sintering of nano-structured SiC powder[J]. *Applied Laser*, 2003,23(6):353-356.
- [6] 李景新. 激光烧结纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的研究[J]. *电加工与模具*,2004,3:44-47.
- LI Jing-xin. Study on laser sintering of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic[J]. *Electromachining & Mould*, 2004,3:44-47.
- [7] Webster T J, Schadler L S, Siegel R W, et al. Mechanisms of enhanced osteoblast adhesion on nanophase alumina involve vitronectin[J]. *Tissue Engineering*, 2001,7(3):291-301.
- [8] 温波,陈治清,蒋引珊,等. 纳米氧化铝陶瓷对成骨细胞功能代谢影响的研究[J]. *实用口腔医学杂志*,2004,20(6):753-756.
- WEN Bo, CHEN Zhi-qing, JIANG Yin-shan, et al. The effects of nanophase alumina ceramics on the function of osteoblasts[J]. *Journal of Practical Stomatology*, 2004,20(6):753-756.
- [9] 李晓杰. 带复盖物的二维抛掷及覆盖对切割的影响[D]. 大连:大连工学院,1987.
- [10] 李瑞勇. 纳米氧化铝的爆轰合成及其晶型和尺寸的控制研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.
- [11] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙:中南大学出版社,2005:140-141.
- [12] 尹衍升,张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2001:94.
- [13] Prümmer R, Weimar P. Explosive consolidation of nanopowders[J]. *International Ceramic Review*, 2002,51(6):394-398.

## On the preheated explosive consolidation of nanometer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic powders

ZHANG Yue-ju<sup>1,2\*</sup>, LI Xiao-jie<sup>1</sup>, ZHAO Zheng<sup>1</sup>, WANG Xiao-hong<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment*,  
*Dalian University of Technology*, Dalian 116024, Liaoning, China;

2. *Dalian Explosive Working Research Institute*, Dalian 116021, Liaoning, China)

**Abstract:** Preheated explosive consolidation (PHEC) experiments were performed on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanometer ceramic powders under different explosive pressures at the preheated temperature of about  $0.5T_m$ . The crystal types for the studied ceramic powders were analyzed by using the X-ray diffraction data, and their microstructures were observed with a high-resolution scanning electronic microscope. The experimental results show as followings: (1) when the shock pressure reaches 13.1 GPa, the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanometer powders are well sintered to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal type; (2) the crystal grains in the sintered bulk are combined tightly with each other and the average grain size is around 100 nm, but the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanometer powders cannot be changed into  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal type when the shock pressure decreases to 9.35 GPa.

**Key words:** mechanics of explosion;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; preheated explosive consolidation; nanometer ceramic; crystal type analysis; microstructure

---

\* Corresponding author: ZHANG Yue-ju  
E-mail address: zhangyueju2002@sina.com  
Telephone: 86-411-84706163