

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КАТОДОВ И МИШЕНЕЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ИМПУЛЬСНОГО ПРЕССОВАНИЯ

Л. В. Судник¹, А. Р. Лученок¹, Н. В. Гапоненко², А. В. Семченко³,
В. Е. Гайшун³, А. А. Бойко⁴

¹ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством»,
ул. Платонова, 12б, 220005, г. Минск, Беларусь, тел./факс: +375 (17) 374 56 25, e-mail: lsudnik@tut.by

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

³Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель, Беларусь

⁴Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого,
пр-т Октября, 48, 246746, г. Гомель, Беларусь

Поступила 18.07.2024 г.

В работе проведены исследования влияния режимов импульсного прессования на физико-структурные характеристики материалов, полученных в условиях взрывного нагружения. Установлено, что использование импульсного прессования с помощью бризантных взрывчатых веществ позволило изготовить высококачественные мишени из наноструктурированных порошков оксидов кремния, цинка, титана, алюминия высокой плотности в диапазоне 85–90 % с гомогенной структурой.

Введение. Методы вакуумного распыления находят широкое применение для нанесения функциональных покрытий в различных отраслях промышленности. В качестве источника распыления используют одно и многокомпонентные мишени (катоды), которые должны иметь заданный состав, высокую плотность, химическую чистоту и однородную структуру.

Одной из важнейших проблем остается задача получения высокоплотных композиционных мишеней для вакуумного распыления с однородной структурой и равномерным объемным распределением компонент. На современном этапе увеличение эффективности связано с наноструктурированным материалом.

Основными технологическими приемами при изготовлении мишеней для вакуумного распыления являются литье и методы порошковой металлургии, заключающиеся в прессовании и спекании порошков. Важная роль при этом отводится импульсному прессованию.

Использование высокоэнергетических методов прессования порошков взрывом обеспечивает получение высокоплотных прессовок с по-

вышенными физико-механическими характеристиками из разнообразных материалов.

Метод используется в основном для единичного либо мелкосерийного производства «уникальных» изделий из порошков и порошковых композиций. Одним из таких приложений метода является получение мишеней для вакуумного распыления.

Применение недорогих взрывчатых веществ, простой одноразовой оснастки для прессования дает некоторые преимущества по сравнению с обычными методами порошковой металлургии: нет потребности в уникальном, дорогостоящем прессовом оборудовании и оснастке, размеры прессуемых изделий ограничены лишь размерами камер печей для последующего спекания. Возможно получение прессовок высокой плотности из малопластичных порошков и несовместимых в традиционном понимании композиций без использования связующих материалов. Плотность прессовок после импульсного прессования может достигать 90 % и более, что минимизирует усадку прессовок при спекании.

Данный метод имеет ряд отличий от методов классической порошковой металлургии и тре-

бует дополнительных исследований для разработки технологических параметров взрывного прессования порошков и определения режимов нагружения, позволяющих получить заготовку с заданными свойствами.

Цель данной работы – провести анализ основных факторов, влияющих на процесс формирования структуры порошковых материалов при импульсном прессовании.

Материал и методика исследований. Материал исследования выбран исходя из целевого назначения – для изготовления распыляемых мишеней и катодов при формировании функциональных покрытий. Исследовались наноструктурированный порошок оксидов титана, цинка, алюминия и кремния. Получение порошков осуществлено методом золь-гель синтеза, основанном на гидролизе и конденсации/дегидратации алкоксидов металла $M(OR)_n$, где M представляет собой металл, O – кислород, R – органическая группа, а n – количество повторяющихся единиц. Алкоксиды металлов нерастворимы в воде, поэтому гидролиз обычно проводится в спир-

товом растворителе (рис. 1). Кинетика реакций гидролиза и конденсации в основном определяется соотношением воды и алкоксида (R). В целом, значения R больше 3 подходят для формирования оптоволокна и образования тонких пленок, тогда как значения R меньше 3 приводят в образованию частиц порошка [1, 2].

Структуры порошков представлены на рис. 2.

При оптимизации параметров золь-гель синтеза акцент сделан на получение сферических порошков.

Перспективным способом получения изделий из порошковых материалов является импульсное прессование, основанное на физико-химических и физико-механических процессах, протекающих в веществе под действием ударных волн. Ударные волны генерируются либо при детонации конденсированного взрывчатого вещества, находящегося в контакте с исходным материалом, либо при столкновении с ним ударника, разгоняемого до высоких скоростей продуктами детонации. В материалах при этом развивается высокое давление (порядка 10 ГПа), многократно превышающее их динамические пределы текучести, которое распространяется по веществу с высокой скоростью (скорость нагружения 200–800 м/с и выше). Вследствие малой длительности процесса (порядка 10^{-6} с) и тепловой инерции вещества, его нагрев, обусловленный сжатием и внутренним трением, как правило, мало влияет на поведение вещества в этих условиях [3].

В связи с плоской формой большинства мишеней в работе использованы схемы плоского прессования с линейным фронтом детонации.

Ударно-волновая обработка порошков осуществлялась с применением известных схем и мето-

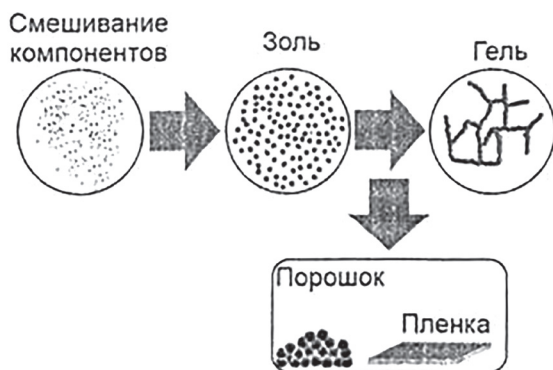


Рис. 1. Схема золь-гель синтеза

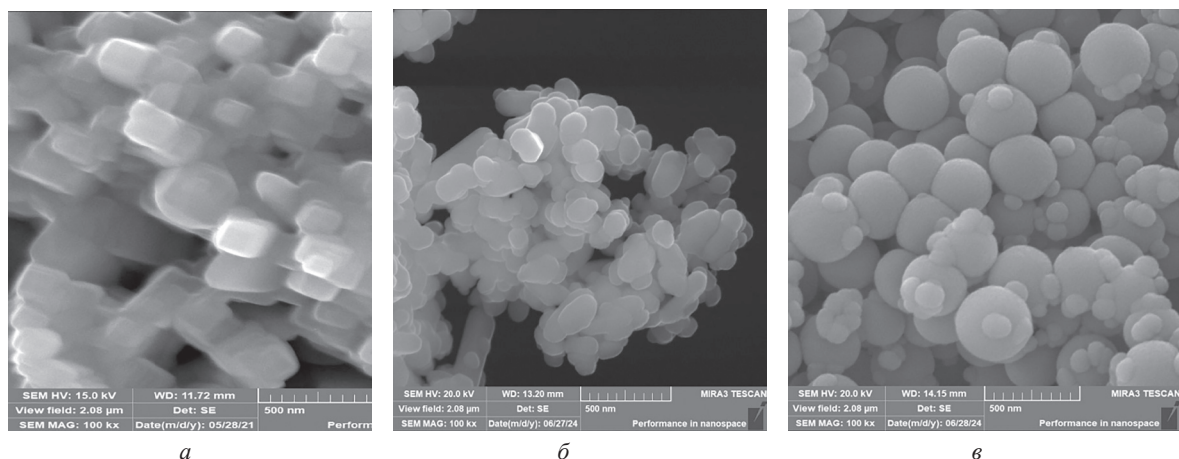


Рис. 2. Морфология порошков золь-гель синтеза: а – оксид титана; б – оксид цинка; в – оксид кремния

дов импульсного прессования. В качестве взрывчатых веществ (ВВ) использовалось аммиачно-селитренное ВВ аммонит № 6ЖВ со скоростью детонации около 4000 м/с.

Как правило, в процессе ударно-волновой обработки образуются плотные прессовки из обрабатываемого порошка. В ряде случаев возникла необходимость размола спрессованных порошков и повторного компактирования. Для облегчения размола активированных порошковых материалов в исходную порошковую шихту вводилось 4–6 об.% органического растворителя (бензин «Калоша»).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов исследования. В настоящее время процессы импульсного прессования используются главным образом при получении материалов и изделий специального назначения из трудно прессуемых порошков и разнородных композиций, для проведения синтеза новых материалов, а также, когда исходные порошки имеют уникальные свойства, (например, аморфные и нанокристаллические порошки), свойства которых могут быть реализованы только используя методы импульсного прессования.

На микроскопическом уровне ударноволновое воздействие сопровождается быстрой эволюцией структуры. Как правило, наблюдается сильная деформация зерен (текстурирование), их дробление, образование большого числа дефектов атомно-кристаллического строения, динамическая рекристаллизация, способная измельчить структуру до субмикронного уровня, что приводит к совершенно новым физико-механическим свойствам материала [4–5].

Большое количество переменных, используемых в реальных процессах прессования (вид ВВ, высота заряда, толщина пуансона и основания, забойка заряда ВВ), значительно осложняют расчет параметров амплитуды и длительности ударно-волнового воздействия.

Поэтому нами использовалась приближенная оценка энергосиловых параметров импульсного нагружения, описываемая безразмерными величинами, показывающими относительную величину интенсивности ударноволнового воздействия на вещество, например, сила ударной волны, r [6–7].

$$r = \frac{\rho_{\text{ВВ}} H_{\text{ВВ}}}{\rho_{\text{пор}} H_{\text{пор}}},$$

где r – сила ударной волны; $\rho_{\text{ВВ}}$ – плотность ВВ, г/см³; $\rho_{\text{пор}}$ – плотность порошкового тела, г/см³; $H_{\text{ВВ}}$ – высота заряда ВВ, мм; $H_{\text{пор}}$ – высота порошка, мм.

Сведения о фазовом составе, размерах кристаллов и микронапряжениях образцов оксида титана, обработанного взрывом при значении безразмерного параметра $r = 0,2$ –1, представлены в табл. 1, а параметры элементарной ячейки – в табл. 2.

Таблица 1. Фазовый состав, размеры кристаллов и микронапряжения образцов оксида титана, легированного оксидом алюминия после импульсного нагружения

Маркировка образца	Содержание фазы, %	Размер кристаллов, нм	Микронапряжения, %
Исходный	100	32,4	0,00
№ 1 $r = 1$ + отжиг	100	25,8	0,00
№ 2 $r = 0,2$	100	27,5	0,10
№ 3 $r = 1$	100	25,6	0,16

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки оксида титана легированного оксидом алюминия после импульсного нагружения

Маркировка образца	Параметры элементарной ячейки		
	a, нм	b, нм	c, нм
Исходный	0,45941	0,45941	0,29596
№ 1 $r = 1$ + отжиг	0,45944	0,45944	0,29595
№ 2 $r = 0,2$	0,45943	0,45943	0,29597
№ 3 $r = 1$	0,45918	0,45918	0,29000

Из данных таблиц видно, что в результате импульсного нагружения порошка оксида титана TiO_2 увеличиваются значения микронапряжений (от 0 до 0,16 %), снижается размер кристаллов (от 32 до 25,6 нм) при неизменном содержании фазы TiO_2 . При этом параметр ячейки изменяется незначительно.

Сведения о фазовом составе, размерах кристаллов и микронапряжениях образцов оксида цинка после ударноволнового нагружения при значении безразмерного параметра $r = 0,2$; $r = 1$ приведены в табл. 3. Параметры элементарной ячейки представлены в табл. 4.

Анализ данных таблиц показывает, что в результате импульсного нагружения порошка оксида цинка увеличиваются значения микронапряжений (от 0 до 0,16 %), снижается размер кристаллов от 32,9 до 24,7 нм для оксида цинка.

Для оксида алюминия размер кристаллов изменяется от 1,3 до 0,69 нм. При этом фазовый состав не изменяется, а параметры ячейки изменяются незначительно.

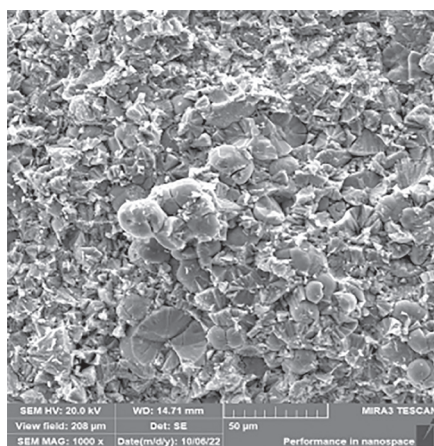
На рис. 3 представлены микроструктура поверхности излома прессовок из порошков оксидов титана TiO_2 и оксидов цинка ZnO , легированного оксидом алюминия Al_2O_3 .

Таблица 3. Фазовый состав, размеры кристаллов и микронапряжения оксида цинка после импульсного нагружения

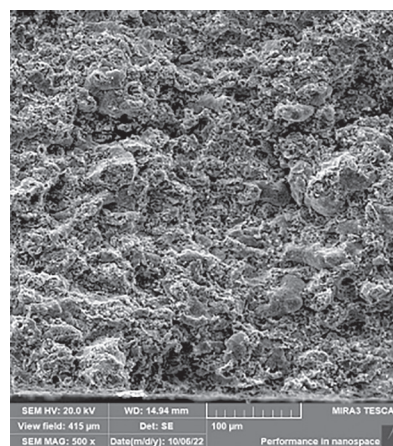
Маркировка образца	Название фазы (химическая формула)	Содержание фазы, %	Размер кристаллов, нм	Микронапряжения, %
Исходный	Оксид цинка (ZnO)	95–96	32,90	0,08
	Корунд (Al_2O_3)	4–5	1,30	0,00
№ 1 $r = 0,2$	Оксид цинка (ZnO)	95–96	25,90	0,28
	Корунд (Al_2O_3)	4–5	1,40	0,00
№ 2 $r = 1$	Оксид цинка (ZnO)	95–96	24,70	0,32
	Корунд (Al_2O_3)	4–5	0,69	0,00

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки оксида цинка после импульсного нагружения

Маркировка образца	Название фазы (химическая формула)	Параметры элементарной ячейки		
		a , нм	b , нм	c , нм
Исходный	Оксид цинка (ZnO)	0,32505	0,32505	0,52078
	Корунд (Al_2O_3)	0,47620	0,47620	1,29800
№ 1 $r = 0,2$	Оксид цинка (ZnO)	0,32504	0,32504	0,52086
	Корунд (Al_2O_3)	0,47720	0,74720	1,30400
№ 2 $r = 1$	Оксид цинка (ZnO)	0,32498	0,32498	0,52079
	Корунд (Al_2O_3)	0,49160	0,49160	1,26100



a



б

Рис. 3. Микроструктура излома прессовки, $\times 1000$: *a* – из оксида титана TiO_2 ; *б* – из оксида цинка ZnO , легированного оксидом алюминия Al_2O_3

Анализ микроструктуры излома прессовок показал, что прессовки имеют плотную, однородную структуру. Причем максимальная плотность прессовок из порошков оксида цинка (ZnO) достигает 85 %. Плотность прессовок из порошков оксида титана (TiO_2) достигает 77 % при значении параметра $r = 1$.

Заключение. Использование импульсного прессования с помощью взрывчатых веществ позволило изготовить высококачественные мишени из наноструктурированных порошков оксидов кремния, цинка, титана, алюминия высокой плотности в диапазоне 85–90 % с гомогенной структурой. Наблюдается измельчение порошка:

размер кристаллов снижен примерно на 30 %; увеличена величина микронапряжений при сохранении фазового состава.

Исследования проведены в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии»,

подпрограмма 8.1 «Физика конденсированного состояния и создания новых функциональных материалов и технологий их получения», задание 1.2.

Литература

1. **Технологические** особенности золь-гель синтеза керамических микропорошков / В. В. Сидский [и др.] // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия. Сварка : сб. тр., 16-я Междунар. науч.-техн. конф., (Минск, 22–24 мая 2024 г.). – Минск : Беларус. навука. – 2022. – С. 293–296.
2. **Исследование** влияния технологических параметров на функциональные свойства композитов на основе силикатных микросфер / Л. В. Судник [и др.] // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия. Сварка : сб. тр., 16-я Междунар. науч.-техн. конф., (Минск, 22–24 мая 2024 г.). – Минск : Беларус. навука. – 2022. – С. 300–303.
3. **Структура** и свойства алюмооксидных нанокомпозитов / Л. В. Судник [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск : Беларус. навука, 2023. – Вып. 46. – С. 138–143.
4. **Ударно-волновая** активация порошков высокотемпературных сегнетоэлектриков / Е. М. Кузнецова [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 17. – С. 31–36.
5. **Петренко, В. О.** Варианты уплотнения при взрывном прессовании материалов автомобильных датчиков / В. О. Петренко, О. Н. Логинов // Научно-практический электронный журнал Аллея науки: Электронный ресурс. – 2018. – № 4 (20). – Режим доступа: http://www.alley-science.ru/domains_data/files/19April18/ – Дата доступа: 09.03.2023.
6. **Родионов, Ю. В.** Основные параметры взрывного прессования при производстве материалов автомобильных датчиков / Ю. В. Родионов, О. Н. Логинов // Научно-практический электронный журнал Аллея науки: Электронный ресурс. – 2018. – Режим доступа: http://www.alley-science.ru/domains_data/files/19April18/ – Дата доступа: 09.03.2023.
7. **Горобцов, В. Г.** Разработка и внедрение процессов импульсного нагружения для получения порошковых и композиционных материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. / В. Г. Горобцов. – Минск, 1986. – 36 с.

RESEARCH AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF CATHODE AND TARGET MATERIALS FROM REFRACTORY METALS AND CERAMICS USING PULSE PRESSING METHODS

L. V. Sudnik¹, A. R. Luchenok¹, N. V. Gaponenko², A. V. Semchenko³, V. E. Gaishun³, A. A. Boyko⁴

¹SSU “Research Institute of Impact Acceleration Processes with Pilot Production”
Platonova str., 12b, 220005, Minsk, Belarus, tel.: +375 (17) 374 56 25

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str., 220013, Minsk, Belarus

³Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya str., 104, 246019, Gomel, Belarus

⁴Pavel Sukhoi State Technical University of Gomel, Oktyabrya avenue, 48, 246746, Gomel, Belarus

In this work the influence of pulse pressing modes on physical and structural materials characteristics obtained under explosive loading conditions has been researched. It was found that the use of pulse pressing with brizant explosives allowed to produce high-quality targets from nanostructured silicon, zinc, titanium, aluminium oxides powders of high density in the range of 85–90 % with homogeneous structure.