

$$\mathcal{D}/\mathcal{D}_0 = 1 - \Lambda/10. \quad (25)$$

Формула (25) позволяет проводить оценку предельных значений массовых концентраций топлива, диаметров частиц и диаметров трубы. Так как дефект скорости $\Delta\mathcal{D}/\mathcal{D}_0 \leq 0,5$, то из (25) находим $\Lambda \leq 5$. При $\Lambda = 5$ имеем трехпараметрическую связь определяющих параметров, позволяющую получать эти оценки.

Таким образом, решена задача о стационарной детонационной волне, распространяющейся в трубе по вакуум-взвеси. Найдены пределы ее распространения и показано, что скорость дисперсной волны может снижаться до половины скорости идеальной детонации.

Автор выражает признательность Фонду Сороса за поддержку проведенных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматулин Р.И., Вайнштейн П.Б., Ахатов И.Ш. Структура стационарных детонационных волн в смесях газа с частицами унитарного топлива // Химическая физика процессов горения и взрыва. — Черноголовка, 1980. — С. 96.
2. Ахатов И.Ш., Вайнштейн П.Б., Нигматулин Р.И. Структура детонационных волн в газ-взвесах унитарного топлива // Изв. АН СССР, МЖГ. — 1981. — № 5. — С. 47.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. — М.: Наука, 1987. — Ч. 1. — 464 с.
4. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. — М.: Гостехиздат, 1955. — 269 с.
5. Медведев А.Е., Федоров А.В., Фомин В.М. Структура волны гетерогенной детонации в газ-взвесах. — Новосибирск, 1986. — (Препр. / СО АН СССР, ИТПМ; № 36—86).
6. Медведев А.Е., Федоров А.В., Фомин В.М. Исследование адиабат гетерогенной двухфазной детонации // ФГВ. — 1987. — 23, № 2. — С. 115.
7. Ждан С.А. Структура детонационных волн в вакууме с частицами унитарного топлива // Там же. — 1991. — 27, № 6. — С. 109.
8. Ждан С.А. Безударное инициирование детонации в вакууме с частицами унитарного топлива // Там же. — 1992. — 28, № 4. — С. 136.
9. Гостинцев Ю.А. О воспламенении, нестационарном горении и срыве пламени с частицы унитарного топлива // Там же. — 1971. — 7, № 3. — С. 337.
10. Гинзбург И.П. Прикладная гидрогазодинамика. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1958.
11. Митрофанов В.В. Детонационные волны в гетерогенных средах: Учеб. пособие. — Новосибирск: НГУ, 1988. — 90 с.
12. Беляев А.Ф. О горении нитрогликоля // ЖФХ. — 1940. — 14, вып. 8. — С. 1009.

630090, г. Новосибирск,
ИГиЛ СО РАН

Поступила в редакцию 12/V 1993

УДК 621.762 + 539.26

Т.С. Тесленко

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Исследовался тетрагональный ZrO_2 с ультрадисперсной структурой до и после взрывного нагружения. Получено увеличение количества моноклинной фазы. По профилю рентгеновских дифракционных линий сделано заключение о существовании доменной структуры ферроупругих фаз ZrO_2 и о характере ее изменения при взрыве и последующем отжиге. Показано стабилизирующее влияние добавки 20 % Al_2O_3 .

Чистый ZrO_2 существует в трех модификациях: кубической, тетрагональной и моноклинной. Первые две — высокотемпературные фазы ZrO_2 , моноклинная стабильна при комнатной температуре. Растворение оксидов ряда металлов (Y, Ce, Mg, Ca и др.) стабилизирует высокотемпературные фазы, подавляя превращение в моноклинную при охлаждении. В качестве стабилизатора обычно используется Y_2O_3 . При растворении более 8 % Y_2O_3 (мольные доли) стабильной при комнатной температуре становится кубиче-

© Т.С. Тесленко, 1994.

ская фаза, а при 2—4 % Y_2O_3 — метастабильная тетрагональная фаза. Тетрагональный ZrO_2 обладает рядом полезных свойств при комнатной температуре и до 2500 °С на воздухе: химическая инертность, низкая теплопроводность, высокие прочность, твердость и хорошая вязкость разрушения.

Различают три типа тетрагонального ZrO_2 с 2—4 % Y_2O_3 [1].

1. Синтезированная в области стабильности тетрагональной фазы (~1500 °С) t -фаза. Ее обозначают TZP.

2. При синтезе ZrO_2 в области стабильности кубической фазы (~2300 °С) с последующим медленным охлаждением выделяется t -фаза, ее называют PSZ.

3. Когда ZrO_2 синтезирован или отожжен в области стабильности кубической фазы, а затем быстро закален, Y_2O_3 остается в структуре ZrO_2 и переход кубической фазы в тетрагональную происходит по мартенситному типу. Это — t' -фаза.

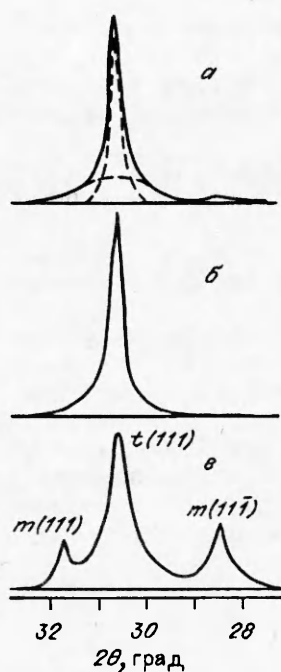
Кристаллографически фазы t и t' одинаковы, т.е. для данного состава положение атомов и параметры ячейки одинаковы. Различие наблюдается в морфологии, а потому и в стабильности к $t \rightarrow m$ -переходу: при деформационном воздействии t -фаза имеет склонность к превращению в m -фазу, а t' -фаза часто «сопротивляется» превращению даже при разломе. t' -Фаза имеет «елочную» или «паркетную» структуру из двойников с тремя взаимно перпендикулярными направлениями оси C тетрагональной решетки и с когерентными границами [2]. Тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2 обладают ферроупругостью. Елочная структура t' -фазы — это ферроупругие домены шириной обычно < 0,1 мкм. Превращение тетрагональной решетки в моноклинную происходит по мартенситному типу. Ему препятствуют когерентные границы доменов. В t' -фазе зерна обычно однодоменны, поэтому для устойчивости к переходу важен размер зерна. В t' -фазе зерна состоят из взаимно перпендикулярно ориентированных доменов, и там важнее размер доменов, а не зерен. Поэтому структуры t и t' сильно отличаются по склонности к $t \rightarrow m$ -превращению.

Приложение напряжений способствует $t \rightarrow m$ -переходу. При охлаждении в t -фазе источником напряжений является анизотропия термического расширения и концентраторы таких напряжений на углах крупных зерен, там и происходит $t \rightarrow m$ -превращение. В t' -фазе при напряжениях домены с осью C , перпендикулярной напряжению, растут за счет соседних: там, где ось C параллельна напряжению, эти домены становятся тоньше [3]. Подтверждает это процесс возникновения текстуры на поверхностях разрушения [2].

Влияние деформации на устойчивость к $t \rightarrow m$ -превращению противоположно в фазах t и t' и объясняется размерами доменов [3]. В t -фазе зерно однодоменно и развернуть внутренность зерна при механическом воздействии трудно, хотя некоторые зерна разворачиваются частично и размер доменов немного уменьшается. Поэтому в t -фазе деформация может несколько увеличивать сопротивляемость $t \rightarrow m$ -переходу. В t' -структуре, которая уже содержит домены шириной < 0,1 мкм, напряжения заставляют переориентироваться часть доменов. Поскольку напряжения, требующиеся для движения стенок существующих доменов, меньше, чем для создания новых, это эффективно ведет к росту благоприятно ориентированных доменов и некоторому снижению сопротивления $t \rightarrow m$ -переходу, так как превращение начинается в больших доменах. Отсюда понятен и механизм высокой вязкости разрушения, характерной для тетрагонального ZrO_2 , — это потери энергии на разворот доменов при пластической деформации вблизи развивающейся трещины [1].

В описываемых экспериментах исходным материалом служил порошок $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, полученный способом плазмохимического синтеза по методу [4]. Частицы размером ~0,5 мкм представляли собой полые сферы или их фрагменты, что типично для этого способа получения ZrO_2 .

Рентгеноструктурный анализ исходного порошка, имеющего тетрагональную структуру, выявил необычную форму рентгеновских дифракцион-



Профиль рентгеновских дифракционных линий.
 а — исходный Y-стабилизированный ZrO_2 ; б — исходный Y-стабилизированный ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 ; в — Y-стабилизированный ZrO_2 после взрывного нагружения.

ных линий — очень широкое основание линии и острый максимум (см. рисунок), поэтому ширина линии, измеренная на полувысоте, почти в два раза меньше интегральной ширины (определяемой как площадь над линией фона, деленная на высоту) именно из-за большого вклада нижней широкой части линии. Профиль дифракционной линии можно условно разделить на пологий бугор шириной более $1,5^\circ$, похожий на размытую линию от почти аморфного вещества и наложенную на него линию с «обычным» профилем шириной $\sim 0,3^\circ$. Пренебрегая вкладом микронапряжений в ширину рентгеновских линий, обычно небольшим для линий в малых углах дифракции, можно оценить величину областей когерентного рассеяния, дающих такой широкий бугор.

Получим $D \leq 100 \text{ \AA}$. Остальная, более узкая, часть линии дает $D = 600 \div 800 \text{ \AA}$. Пренебрежение вкладом микронапряжений в данном случае оправдано тем, что при плазмохимическом синтезе они обычно минимальны по сравнению со всеми другими методами получения $t = ZrO_2$ [5].

В свете представлений о ферроупругости можно предположить, что именно доменная структура, представляющая собой очень тонкие двойники с взаимно перпендикулярной ориентировкой, дает это необычно широкое основание рентгеновских дифракционных линий. Отсюда следует, что при получении этого порошка температура процесса $T > 2300^\circ\text{C}$, и продукт является закаленной t' -фазой. Возможно часть материала закалилась не полностью и осталась в t -фазе, о чем говорит верхняя, более узкая, часть дифракционной линии.

В часть исходных порошков ZrO_2 в процессе синтеза кроме 3 % Y_2O_3 добавлено $\sim 20\%$ Al_2O_3 . Эта добавка не выявлялась рентгеноструктурным анализом как отдельная фаза. По-видимому, Al_2O_3 входит в структуру ZrO_2 . Отметим, что диаграммы состояния $ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrO_2 - Al_2O_3$ существенно отличаются: в первой существует взаимная растворимость окислов, а вторая — эвтектическая, и растворимость есть только в жидком состоянии при $T > 1900^\circ\text{C}$. Однако при быстрой закалке расплава возможно, что Al_2O_3 частично остался в структуре ZrO_2 , а та доля, которая вышла из раствора, сосредоточена на границах зерен.

Интегральная ширина линий исходного тетрагонального ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 была несколько уже, чем ZrO_2 без Al_2O_3 , за счет меньшего размытия нижней части линий, обусловленной, по-видимому, дисперсностью доменной структуры. В работе [1] при рассмотрении термодинамики превращений ZrO_2 отмечено, что добавки могут влиять на мартенситный переход, сдвигая точку мартенситного превращения вниз по температурной оси. Тогда по аналогии с мартенситом железоуглеродистых сплавов можно ожидать некоторого укрупнения элементов получающейся структуры, в данном случае доменов.

Рассмотрим еще одну особенность дифракционной картины: все линии порошка ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 имеют несимметричную нижнюю широкую часть, сдвинутую в сторону больших углов дифракции (см. рисунок), что говорит о некотором уменьшении параметра решетки t' -фазы. Поскольку ион Al^{3+} имеет меньший размер, чем Zr^{4+} и Y^{3+} , то это доказывает, что алюминий действительно растворен в доменах t' -фазы.

Исходные порошки нагружались взрывом зарядов аммонита с селитрой по цилиндрической схеме в стальной ампуле, давление в детонационной волне ~ 50 кбар. Исследования велись на базе взрывных экспериментов,

Обработка	Порошок	Характеристики фаз				
		моноклинной			тетрагональной	
		$V_{m'}$, %	$B_{\text{инт}}^{(111)}$, град	$B_{0,5'}$, град	$B_{\text{инт}}^{(111)}$, град	$B_{0,5'}$, град
Исходные образцы	Химический моноклинный	100	0,33	0,25	—	—
	Нестабилизированный (без Y_2O_3)	30	0,37	0,26	0,79	0,31
	Y-стабилизированный с 3% Y_2O_3	~2	—	—	0,52	0,29
Однократное взрывное нагружение	Химический моноклинный	100	0,36	0,28	—	—
	Нестабилизированный	36	0,55	0,38	0,89	0,52
	Y-стабилизированный	18	0,58	0,38	0,82	0,42
	Y-стабилизированный с Al_2O_3	0	—	—	0,57	0,33
Отжиг при 1000° (1 ч) после взрывного нагружения	Y-стабилизированный	8	—	—	0,42	0,29
	Y-стабилизированный с Al_2O_3	0	—	—	0,55	0,33
Двукратное взрывное нагружение	Нестабилизированный	38	0,71	0,52	0,94	0,55
	Y-стабилизированный	22	0,54	0,40	0,88	0,52

проводившихся к отчету [6]. После взрыва полученные образцы изучались методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $Cu K\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Определялись содержание m -фазы $V_{m'}$, интегральная ширина линий $B_{\text{инт}}$ и ширина на полувысоте $B_{0,5}$ тетрагональной и моноклинной фаз. Результаты представлены в таблице.

Взрывное нагружение существенно увеличивает содержание моноклинной фазы, при повторных нагружениях количество $m = ZrO_2$ еще растет, т.е. напряжения при взрыве, как и всякие напряжения, приводят к $t \rightarrow m$ -переходу. Добавка Al_2O_3 полностью подавляет склонность к превращению, стабилизируя доменные границы. О стабилизирующем влиянии добавки 5% Al_2O_3 на тетрагональный ZrO_2 пишут авторы [7], объясняя этот эффект увеличением модуля упругости и энергии деформации. Повышается при этом и вязкость разрушения.

Взрывное нагружение, как всегда, увеличивает интегральную ширину рентгеновских дифракционных линий. Разделить вклады в уширение линий от измельчения областей когерентного рассеяния и от микронапряжений для порошка ZrO_2 не удастся, во-первых, из-за трудностей разделения компонентов тетрагональных дублетов и, во-вторых, из-за значительной ширины линий исходного материала, вследствие чего линии в больших углах дифракции малоинтенсивны, особенно после нагружения взрывом.

Из данных таблицы видно, что в результате взрыва существенно увеличивается и ширина линий на полувысоте, что говорит о влиянии нагружения на t -фазу, по-видимому, в большей степени, чем на t' . Уширение линий в порошке с добавкой Al_2O_3 меньше, чем в порошке без Al_2O_3 , при одинаковом режиме нагружения. Уширение в образцах с добавкой Al_2O_3 по величине и характеру ближе к «обычным» керамическим порошкам — Al_2O_3 и химически полученному ZrO_2 в аналогичных условиях нагружения. Такому, более спокойному, поведению способствует, видимо, менее дисперсная доменная структура с меньшей внутренней энергией. Тетрагональный ZrO_2 без добавки Al_2O_3 показывает почти вдвое большее уширение линий. Поскольку на уширении линий в малых углах дифракции слабо сказывается наличие микронапряжений, то в основном это уширение обусловлено дальнейшим измельчением областей когерентного рассеяния, т.е. увеличением дисперс-

ности доменной структуры $t' = \text{ZrO}_2$ и появлением доменов, меньших размера зерна в t -фазе.

Для проверки устойчивости вводимых взрывом изменений структуры часть образцов после нагружения отжигалась при 1000 °С в течение 1 ч. В результате образцы $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ без Al_2O_3 рекристаллизовались, интегральная ширина линий стала меньше, чем у исходного порошка до взрыва. Это произошло за счет исчезновения нижней широкой части дифракционной линии, которая была обусловлена доменной структурой t' , т.е. доменная структура исчезла в результате рекристаллизации в образцах без добавки Al_2O_3 . Образцы Y-стабилизированного ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 сохранили доменную структуру. Хотя интегральная ширина линий в результате отжига также уменьшалась, однако сохранилась нижняя широкая их часть. Кроме того, эта широкая часть теперь стала симметричной относительно максимума. Если верны предположения, что Al_2O_3 был частично растворен в материале t' -структуры, то при отжиге он вышел из неравновесного закаленного раствора и продиффундировал к границам доменов, дополнительно закрепив их, а в материале самих доменов содержание Al снизилось и параметр решетки сближился с параметром t -фазы.

Можно высказать некоторые соображения и о моноклинной фазе ZrO_2 . Для сравнения был нагружен взрывом моноклинный ZrO_2 , полученный химическим способом, однако ничего интересного в нем не произошло. Замечено только очень небольшое уширение рентгеновских линий. Характерная ширина и профиль линий типичны для большинства керамических порошков, таких как Al_2O_3 , AlN и др., после подобных нагрузок. Нет и признаков полидоменной структуры, т.е. размытия нижней части линий.

В работе [8] при взрывном нагружении моноклинного ZrO_2 зафиксирован переход в тетрагональную фазу при давлении > 160 кбар. В настоящих экспериментах полученный химически моноклинный ZrO_2 в тетрагональную фазу не перешел, но и давление было меньше указанного.

В отличие от химически полученного моноклинный ZrO_2 , превратившийся из тетрагонального при охлаждении в плазмохимическом процессе, уже имел полидоменную структуру, что видно из значения интегральной ширины линий и характерной их формы с более широкой нижней частью. Увидеть это до взрывного нагружения можно только на нестабилизированном ZrO_2 (т.е. без Y_2O_3), где в исходном состоянии содержалось достаточно много моноклинной фазы. В работе [9] также m -фаза с полидоменной структурой получалась после охлаждения из области стабильности кубического ZrO_2 .

После взрывного нагружения даже Y-стабилизированного ZrO_2 , как уже указывалось, количество моноклинной фазы увеличивается. Характерно, что ширина и форма образовавшегося при взрыве моноклинного ZrO_2 также показывает признаки доменной структуры. Хотя эта моноклинная фаза образуется при относительно невысокой температуре (в ампуле развиваются температуры в несколько сот градусов), она получается мартенситным превращением из t' -фазы и наследует ее доменную структуру.

Таким образом, рентгеновский метод позволяет изучать характер доменной структуры ферроупругих фаз ZrO_2 и ее изменения при взрывном воздействии и отжиге. Деформация при взрыве действует на фазовый состав ZrO_2 в основном так же, как и напряжения при статических механических обработках. При импульсных нагрузках возрастает дисперсность тетрагональной структуры. Добавка Al_2O_3 повышает стабильность t' -структуры ZrO_2 к $t' \rightarrow m$ -превращению при взрыве и устойчивость против рекристаллизации при последующем отжиге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Becher P.F., Swain M.V. Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — 75, N 5. — P. 493.
2. Jan Fong Jue, Anil V. Virkar. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t' -zirconia // Ibid. — 1990. — 73, N 12. — P. 3650.

3. Jan Fond Jue, Jong Chen, Anil V. Virkar. Low-temperature aging of t' -zirconia: the role of microstructure on phase stability // *Ibid.* — 1991. — 74, N 8. — P. 1811.
4. Иванов Ю.Ф., Пауль А.В., Конева Н.А. др. Плазмохимический метод получения ультрадисперсных порошковых материалов: Тез. докл. I Всесоюз. семинара "Структурно-морфологические основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий". — Обнинск, 1991.
5. Дубок В.А., Кабанова М.И., Недилько С.А. и др. Влияние метода синтеза на свойства порошков частично стабилизированного диоксида циркония // *Порошковая металлургия.* — 1988. — № 9. — С. 56.
6. Создание новых материалов из керамических порошков с нанокристаллитной структурой с применением высокоэнергетического воздействия. Отчет ИГиЛ. — Новосибирск, 1993.
7. Gan Feng Tu, Zhi Tong Sui, Qiang Huang, Chang Zhen Wang. Sol-gel processed Y-PSZ ceramics with 5 wt % Al_2O_3 // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1992. — 75, N 4. — P. 1032.
8. Zang Y., Morosin B., Graham R.A. et al. Shock-induced solid state reaction and phase transition: X-ray profile studies on shock-modified Fe_3O_4 and ZrO_2 powders // *Shock Compression of Condensed Matter.* 1989. Proceedings of the American Physical Society Topical Conference, Albuquerque. — New Mexico. — 1989. — P. 535.
9. Cutler R.A., Reynolds J.R., Jones A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1992. — 75, N 8. — P. 2173.

630090, г. Новосибирск,
ИГиЛ СО РАН

Поступила в редакцию
16/VI 1993

УДК 539.3 : 534.5; 621.791

В.В. Сильвестров, А.В. Пластинин, Н.Н. Горшков

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ЗАРЯД ВВ СРЕДЫ НА РЕАКЦИЮ ОБОЛОЧКИ ВЗРЫВНОЙ КАМЕРЫ

Приведены результаты тензометрирования реальной взрывной камеры при заполнении ее объема воздухом, углекислым газом и при взрыве заряда ВВ в водяной оболочке. Показано, что использование различных окружающих заряд ВВ сред существенно изменяет величину деформаций. Применение для обработки результатов измерения модели плоского напряженно-деформированного состояния приводит к увеличению максимальных напряжений на 10—30%. При помощи спектрального анализа профилей деформации определены частоты основных мод конструкции, составившие 1,2—1,5 кГц, и выделена относительная роль радиальных и продольных колебаний. Оценка логарифмического декремента затухания для основных гармоник составляет ~ 5 — 11 %.

При детонационном синтезе ультрадисперсного алмаза (УДА) заряд ВВ взрывается в герметизированной металлической оболочке. Полость взрывной камеры (ВК) заполняется газом с пониженным содержанием свободного кислорода: продукты взрыва, углекислый газ, азот, аргон, гелий [1, 2]. Иногда с целью изменения условий синтеза используется водяная оболочка для заряда ВВ [3]. При этом изменяются масса, сжимаемость окружающей заряд среды и условия нагружения оболочки ВК.

Основная цель работы — определение влияния окружающей заряд ВВ среды на механическую реакцию оболочки ВК. Данный вопрос ранее не рассматривался. Известно лишь, что вакуумирование камеры на ~ 10% уменьшает воздействие продуктов взрыва [4]. К аналогичному эффекту приводит и заполнение объема демпфирующими пористыми средами [5], что, однако, неприемлемо при синтезе УДА.

Эксперименты проводились в реальной ВК, схема которой приведена на рис. 1. Это — короткий цилиндр с эллиптическими днищами, срединный диаметр $D = 1,34$ м, толщина стенки в цилиндрической части $h = 60$ и 45 мм для днищ. Общая высота камеры $L = 2$ м ($L/D = 1,5$, $R/h = 11 \div 15$), объем 3 м³. Оболочка изготовлена из Ст. 20 с пределом текучести $\sigma_T = 280$ МПа. Полюса днищ заканчиваются массивными фланцами. С верхним связана гидравлическая система закрывания входного люка, а с другим — система сбора конденсированного остатка после взрыва. Отношение

© В.В. Сильвестров, А.В. Пластинин, Н.Н. Горшков, 1994.