

участка. В опытах процесс разгона такой пластины рентгенографировали в различные моменты времени.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что геометрия сосредоточенной массы по-разному влияет на состояние пластины в месте их контакта. Так, винт с диаметром меньше толщины пластины проходит сквозь нее, не оказывая заметного влияния на разгон пластины и остается вблизи своего первоначального положения (см. рис. 2). В местах границы контакта пластины и сосредоточенной массы в виде бруска металла с размером в направлении распространения ДВ больше толщины пластины формируются кумулятивные струи (см. рис. 2). Углы разлета струй и их скорости составляют $\varphi_1 \approx 13^\circ$, $\varphi_2 \approx 45^\circ$ и $W_1 \approx 2,2$, $W_2 \approx 2,0$ км/с для первой и второй границ контакта по ходу ДВ соответственно. Металлический брусок подвержен откольному разрушению, которое проходит по траектории, близкой к месту встречи отраженных от свободных граней волн разгрузки.

В случае сосредоточенной массы в виде участка кабельной линии наблюдается картина струеобразования, близкая к рассмотренной для бруска металла; здесь $\varphi_1 \approx 5^\circ$, $\varphi_2 \approx 33^\circ$ и $W_1 \approx W_2 = 3,2$ км/с. В обоих случаях на образование струи расходуется материал и пластины, и сосредоточенной массы. С последним, по-видимому, связано некоторое отличие в углах разлета струй и их скоростей для сосредоточенных масс рассматриваемого типа. Со временем зона влияния сосредоточенной массы увеличивается и участок пластины с сосредоточенной массой отстает от разгоняемой пластины в целом. Однако для участков с сосредоточенными массами и без них с точностью не хуже 10 % выполняется условие $mW = \text{const}$, а их скорости вполне удовлетворительно согласуются с оценками по (1). Это дает возможность для проведения оценок скоростей метания достаточно сложных систем в одномерном приближении, по крайней мере, в исследованном диапазоне отношений массы пластины к сосредоточенной массе $\approx 0,2-2,0$.

Полученные результаты можно использовать для тарирования двумерных программ счета задач по разгону пластин скользящей ДВ при наличии присоединенных или сосредоточенных масс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом.— Новосибирск: Наука, 1972.
2. Михайлов А. Н., Дремни А. Н. ФГВ, 1974, 10, 6, 876.
3. Кнонфельд Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля.— М.: Мир, 1972.

г. Москва

Поступила в редакцию 15/VI 1988
после доработки — 7/II 1990

УДК 546.831.221

С. С. Бацанов, Л. И. Копанева, Е. В. Лазарёва, В. Н. Гаврюшин,
В. Н. Исаев, П. В. Порохов

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $Zr_{1-x}Fe_xS_2$ В РЕЗУЛЬТАТЕ МИКРООТКОЛОВ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ В АМПУЛАХ СОХРАНЕНИЯ

При синтезах или фазовых превращениях под действием ударных волн (УВ) исследователи часто сталкиваются с отличиями в структуре веществ по сравнению с теми же веществами, полученными в результате статического сжатия, причем, как правило, эти различия трактуются с позиций временных особенностей динамического нагружения. Существует

© 1990 Бацанов С. С., Копанева Л. И., Лазарева Е. В., Гаврюшин В. И., Исаев В. Н., Порохов П. В.

⁹ Физика горения и взрыва № 5, № 1990 г.

129

Структура продукта реакции $Zr + nS \rightarrow ZrS_2$									
n	p , ГПа	a , Å	c , Å	p , ГПа	a , Å	c , Å	p , ГПа	a , Å	c , Å
2	—	—	—	103	3,60	5,89	—	—	—
3	—	—	—	95	3,610	5,884	—	—	—
4	56	3,580	5,868	89	3,578	5,852	—	—	—
5	54	3,56	5,80	85	3,556	5,845	100	3,557	5,854
6	—	—	—	83	3,553	5,928	97	3,542	5,857

еще одна возможная причина структурных различий: влияние материала ампулы сохранения, попадающего в исследуемый образец при ударном нагружении. Если вещество оболочки может дать твердый раствор (пусть в незначительных концентрациях), то это может сыграть существенную роль как в существовании фазы, так и в ее структурных характеристиках. Настоящая работа посвящена выяснению этого методически существенного вопроса на примере дихалькогенидов циркония и гафния, структуры которых заметно различаются при их синтезе ударным и термическим методами [4].

Для решения задачи исследовали продукты ударного сжатия в системе $Zr + nS$, где $n = 2 \div 6$. Эксперименты проводили в цилиндрических ампулах с внутренним диаметром 3 и внешним 10 мм (обозначение 3/10), а также 5 и 10 мм (5/10) с использованием зарядов из гексогена, ПВВ-4 и сплава ТГ 50/50. После подрыва содержимое ампулы обрабатывалось магнитом для удаления частиц Fe, которые могли попасть в вещество при вскрытии ампулы. Исследования вели рентгеновским методом на приборе ДРОН-УМ-1 (CuK_{α} -излучение, Ni — фильтр).

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате ударного сжатия образуется главным образом или частично ZrS_2 , параметры ячейки которого (для ампул 3/10) проведены в таблице, откуда видно, что по мере увеличения мольной концентрации S параметр a уменьшается, а c увеличивается (хотя и в меньшей степени) по сравнению с $a = 3,660$ и $c = 5,825$ Å [2], нормальными для структуры ZrS_2 . В таблице приведены также давления в маховой области цилиндрической ампулы, рассчитанные аддитивным методом по известным адиабатам Zr и S [3]. Помимо фазы ZrS_2 на рентгенограммах фиксировалась также фаза ZrS_3 , концентрация которой росла по мере увеличения n , и концентрация Fe увеличивалась вместе с ростом давления.

Анализ на Fe продукта ударного сжатия, проведенный измерением удельной намагниченности насыщения методом Фарадея в полях до 10 кэрст, дал содержание элементарного железа 0,5—1,0 %, а рентгеноспектральное определение (прибор JSM-35CF) в тех же образцах — 10—30 %. Согласование столь противоречивых результатов возможно лишь при допущении связи Fe с S, которая резко снижает магнитную восприимчивость, но не отражается на суммарном содержании Fe. Специальный синтез FeS ударом и его исследование магнитным и рентгеноспектральными методами показали, что в данном соединении магнитная восприимчивость действительно в 10—15 раз меньше, чем в элементарном железе.

Таким образом, в продукте ударного сжатия содержится более 10 % Fe, связанного с S, а на рентгенограмме отсутствуют линии сульфидов Fe. Это можно объяснить только вхождением Fe в структуру ZrS_2 .

Таблица показывает, что синтезированная взрывом фаза сильно искажена: для $n = 4 \div 6$ среднее значение $a = 3,56$ и $c = 5,86$ Å, $v = 64,3$ Å³, тогда как у нормальной структуры $v = 67,6$ Å³, т. е. объем сократился на 5 %. Такое сжатие ячейки, видимо, делает полученную фазу метастабильной. И действительно, нагревание ударно-синтезированных образцов в вакууме при 500 °С приводит к релаксации искаженной структуры (фаза, имеющая $a = 3,557$ и $c = 5,854$ Å, через 4 ч нагрева приобрела $a =$

$= 3,664$ и $c = 5,804$ Å; фаза, имеющая $a = 3,580$ и $c = 5,868$ Å, через $5,5$ ч стала иметь $a = 3,633$ и $c = 5,832$ Å) с одновременным выделением FeS в форме пирротина или троилита (у последнего $a = 6,220$ и $c = 11,708$ Å против $a = 5,968$ и $c = 11,740$ Å для нормальной структуры).

Следовательно, искажение элементарной ячейки ZrS_2 связано с вхождением в нее атомов железа, т. е. образованием твердых растворов типа $Zr_{1-x}Fe_xS_2$, где $x = 0 \div 0,5$. Сам факт существования таких смешанных кристаллов понятен, так как известен FeS_2 и полиморфное превращение этой структуры в ZrS_2 в дихалькогенидах Ti, V и Pd [4]. При нагревании этого твердого раствора в вакууме при $500^\circ C$ отгоняется (в небольшом количестве) сера, что также может служить аргументом в пользу ее пиритного характера.

Особенности структуры ZrS_2 позволяют понять знак изменений ее параметров при замещении Zr на Fe. Поскольку параметр a зависит от отталкивания катионных прослоек соседних слоев $SZrS$, замена Zr^{4+} на Fe^{2+} должна приводить к его уменьшению. Параметр c зависит от притяжения катионных и анионных слоев соседних пакетов, поэтому то же замещение должно приводить к его увеличению. Именно такое изменение параметров ячейки ZrS_2 и обнаружено в опыте.

Гетеровалентный характер изоморфизма, сопровождающегося сжатием объема ячейки (тогда как обычно твердые растворы образуются с уменьшением плотности), указывает на то, что синтез идет в условиях высокого давления. Поэтому при обычном давлении и тем более при нагревании этот твердый раствор становится метастабильным.

При ударном синтезе ZrS_2 в ампулах 5/10 при сохранении остальных условий опыта ее структура не искажается. Не происходит оно и при проведении опытов в ампулах 3/10 с внутренней оболочкой из кварцевой трубки (с меньшей теплопроводностью, чем Fe). Если учесть, что остаточная температура ампулы, определенная калориметрическим методом, составила в наших опытах всего $260^\circ C$, а в реакционной смеси $T \approx 2700^\circ C$, то ясно, что оболочка ампулы играет роль холодильника. Поэтому рост доли сильно разогревающей смеси веществ и соответствующее уменьшение массы стальной ампулы наряду с удлинением пути теплоотвода из маховского шнура при увеличении внутреннего диаметра от 3 до 5 мм приводит к более плавному охлаждению разгруженной ампулы и к распаду твердого раствора.

Такая же тепловая причина обуславливает отсутствие искажения структуры ZrS_2 при использовании кварцевого вкладыша с внутренним диаметром 3 и внешним 5 мм, что приводит к более длительному сохранению тепла в контейнере, а не изоляции реакционной смеси от железной оболочки, так как специальное введение порошка Fe в состав исходной смеси не привело к образованию твердого раствора $Zr_{1-x}Fe_xS_2$. Последнее обстоятельство еще раз указывает на то, что железо в это соединение попадает в результате микроотколов из стенок ампулы в процессе ударного нагружения.

Все сказанное относится к стандартной механической обработке стальной цилиндрической ампулы (класс чистоты 4, шероховатость ~ 5 мкм). Естественно, что изменение класса чистоты обработки скажется на глубине микрорельефа поверхности и, как следствие, на режиме микроотколов и концентрации Fe в обжимаемом материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С., Копанева Л. И., Лазарева Е. В. ЖНХ, 1987, 32, 5, 1251.
2. Powder Diffraction File (ASTM), 11, 679.
3. LASL Shock Hugoniot Data/Ed. by S. Marsh.— Berkeley; Los Angeles; Lond., 1980.
4. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии.— М.: Стандарты, 1986.

п. Менделеево

*Поступила в редакцию 31/X 1988,
после доработки — 22/XI 1989*