

05

## Преобразования в диоксиде циркония в условиях кумулятивного взрыва

© С.Н. Кульков, С.А. Кинеловский

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

E-mail: skin@hydro.nsc.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2007 г.

Исследованы структурные превращения происходящих в кумулятивных течениях, возникающих при взрыве кумулятивных зарядов с облицовками, содержащими нанокристаллический порошок диоксида циркония. Показано, что в облицовках, содержащих нанокристаллические порошки, возможно получение высоконеравновесных состояний материала. Обнаружен эффект релаксации сформированного неравновесного состояния, которая завершается даже при комнатной температуре при 1000-часовой выдержке, а оценка кажущейся энергии активации процесса аномально низка и равна 3.5 kcal/mol.

PACS: 61, 81.05.Ys, 81.05.Mh

**Введение.** Нанокристаллические порошки являются одними из наиболее перспективных для получения высокопрочной керамики. В таких порошках формируется равномерное по сравнению с крупными распределение компонентов по частицам, а также запасается значительная избыточная энергия. В последнее время наблюдается повышенный интерес к динамическим способам обработки дисперсных порошков, позволяющим эффективно воздействовать на порошковую среду. При этом может наблюдаться дополнительная „активация“ порошка за счет повышения дефектности кристаллической решетки. Благодаря комплексному воздействию на структуру и фазовый состав обработка высокими давлениями перспективна для снижения температуры спекания нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$ . В этой связи исследование влияния высоких давлений на структуру и фазовый состав нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$  приобретает особое значение, поскольку расширяются возможности по формированию заданной структуры.

Известно [1–3], что воздействовать на порошковую среду можно при использовании кумулятивного эффекта, выражающегося в резком повышении давления и температуры материала облицовки при ее обжати взрывом. В практической кумуляции обычно используются кумулятивные заряды, обеспечивающие возникновение компактной кумулятивной струи, оказывающей на преграду пробивное или режущее действие. При изготовлении кумулятивной облицовки из пористого материала при определенных условиях вместо компактной кумулятивной струи образуется разуплотненный поток частиц материала облицовки, который вместо пробивания преграды может быть использован, например, для нанесения покрытия на преграду–подложку, а условия, при которых реализуется такой кумулятивный способ обработки порошкового материала, могут быть использованы для изучения физических процессов при взрывном обжати пористой облицовки. Реализуемые при таком обжати пористых облицовок высокие уровни давлений и температуры открывают перспективы как для осуществления фазовых переходов в материале, так и для синтеза новых, неравновесных структур, отличных от исходного материала.

Цель настоящей работы — исследование структурных превращений, происходящих в кумулятивных течениях, возникающих при взрыве кумулятивных зарядов с облицовками, содержащими нанокристаллический порошок диоксида циркония.

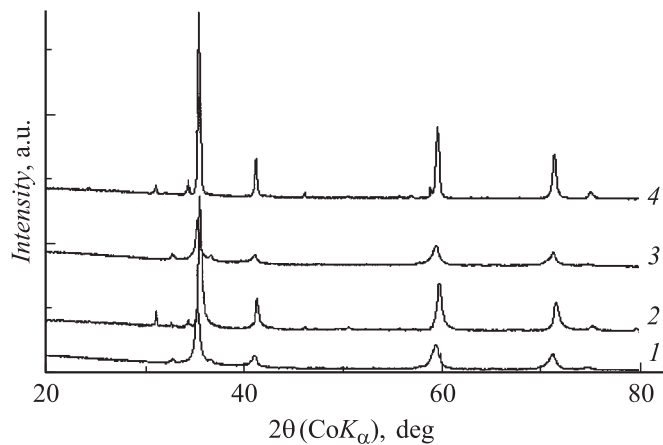
**Материал и методика эксперимента.** Изучен нанокристаллический порошок диоксида циркония, содержащий 3 wt.% оксида магния в качестве стабилизатора тетрагональной фазы. Изучены два порошка, имевшие начальную плотность 0.45 и 1.48 g/cm<sup>3</sup>. Это достигалось посредством проведения механической обработки (активации) в шаровых фарфоровых мельницах с активными элементами из плотного оксида алюминия. Время активации составляло 1 и 50 h для получения насыпной плотности 0.45 и 1.48 g/cm<sup>3</sup> соответственно. Нагружение (схема эксперимента описана в [1–3]) осуществлялось путем подрыва заряда взрывчатого вещества, расположенного вокруг тонкостенного конуса с порошком. Порошок после воздействия улавливался в ловушку с хладагентом. После извлечения порошков из хладагента проводились исследования на просвечивающем электронном микроскопе и рентгеноструктурный анализ.

Рентгеновское исследование порошков, полученных в результате кумулятивной обработки, осуществлялось с помощью дифрактометра

ДРОН-УМ1 с фильтрованным  $\text{CuK}_\alpha$  или  $\text{CoK}_\alpha$  излучениями. Съемка велась по точкам с шагом  $0.05^\circ$ . Индуцирование рентгеновских линий тетрагональной фазы осуществлялось на основе гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ) элементарной ячейки. Определение параметров решетки проводилось по отражениям в интервале углов  $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ . Разделение перекрывающихся рентгеновских максимумов осуществлялось с помощью компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Содержание фаз в порошке рассчитывалось по соотношению интегральных интенсивностей линий (111) тетрагональной и  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , (111) моноклинной фаз с использованием стандартной формулы [4]. Параметры тонкой кристаллической структуры определялись по уширению рентгеновских линий. Для разделения вкладов, связанных с влиянием микроискажений и дисперсности кристаллитов, использовался метод аппроксимации, а в качестве аппроксимирующих функций использовались функции типа Коши [5]. В качестве эталона для определения инструментального уширения использовался грубозернистый  $\alpha$ -кварц. Зеренная структура частиц изучалась на просвечивающем электронном микроскопе TESLA BS-500 при ускоряющем напряжении 90 kV методом углеродных реплик.

**Результаты и обсуждение.** Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы порошка имеют типичную для плазмохимического способа получения морфологию. Большую долю частиц составляют полые сферы, полые оболочки, пленки. Частицы являются поликристаллами, при этом их электронограммы имеют кольцевое строение, характерное для нанокристаллического состояния. Система дебаевских колец, наблюдаемых на электронограммах большинства частиц, соответствует высокотемпературным (тетрагональной или кубической, Т или К) модификациям. Темнопольное исследование структуры частиц позволило установить, что основная доля кристаллитов (с размером  $D < 50 \text{ nm}$ ) являются однодоменными монокристаллами.

В большинстве частиц при темнопольном исследовании структуры выявляется до 3 уровней дефокусировки изображения поликристаллической структуры, что свидетельствует о зеренной многослойности частиц. Порошок характеризуется средним размером кристаллитов около 20 nm с достаточно широким распределением по размерам — дисперсия составляет 10 nm. Большинство кристаллитов являются однодоменными монокристаллами высокотемпературных модификаций. Рефлексы мо-

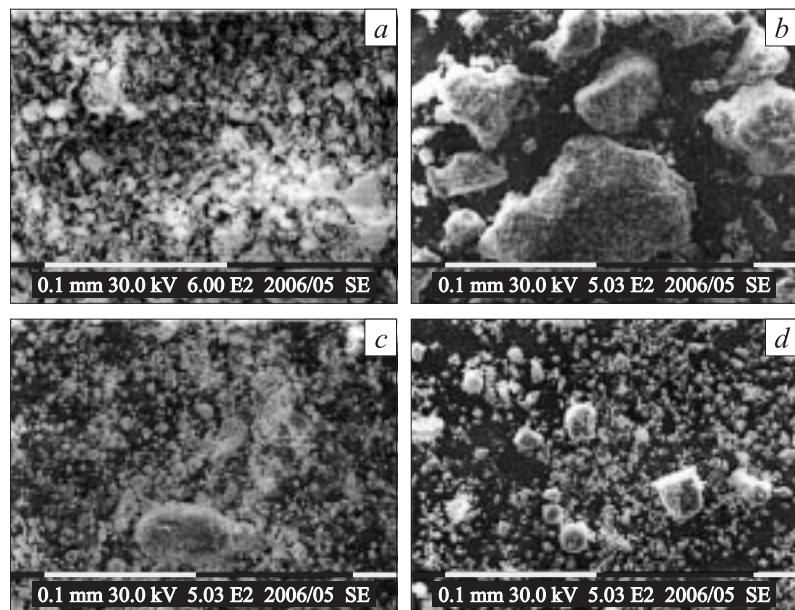


**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков до и после кумулятивного воздействия: 1 — порошок в исходном состоянии; 2 — плотность  $0.45 \text{ g/cm}^3$  + кумуляция; 3 — плотность  $1.48 \text{ g/cm}^3$ ; 4 — плотность  $1.48 \text{ g/cm}^3$  + кумуляция.

ноклиной модификации наблюдаются лишь на электронограммах от частиц с более крупными кристаллитами.

Рентгенографические данные показали (рис. 1), что в исходном состоянии в порошке присутствует небольшое количество (до 10%) моноклиной фазы, что, вероятно, связано с недостаточным количеством легирующего элемента для полной стабилизации тетрагональной структуры. После кумулятивного нагружения количество моноклиной составляющей существенно уменьшилось, причем имеется явная зависимость от исходной насыпной плотности порошка, а морфология конгломератов существенно изменяется. При этом характерно, что в порошке с меньшей насыпной плотностью формируются конгломераты существенно больших размеров (рис. 2).

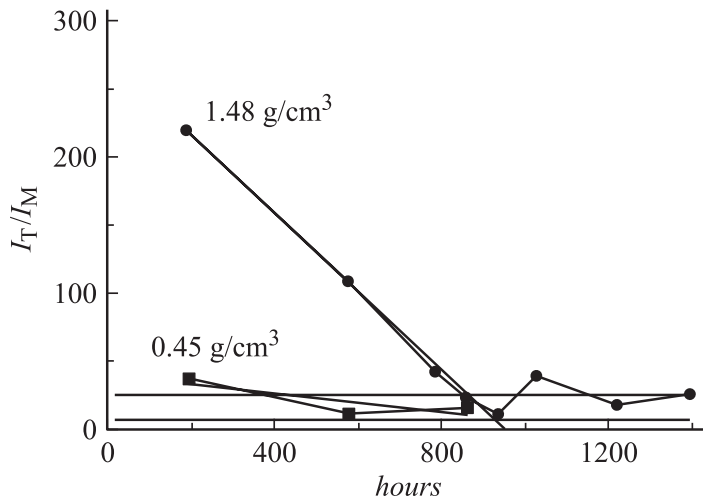
Обнаруженный факт уменьшения количества моноклиной фазы после кумулятивного воздействия не совпадает с данными, полученными при взрывном нагружении подобных нанопорошков в закрытых ампулах [6] (как при цилиндрическом обжатии, так и при обжатии плоской волной), когда наблюдается рост количества моноклиной модификации диоксида циркония, обусловленный остаточными микроискажениями кристаллической решетки. По-видимому, при кумулятивной обработке



**Рис. 2.** Типичные изображения порошков в исходном состоянии (*a, c*) и после воздействия кумулятивной струей (*b, d*). *a, b* — насыпная плотность порошка  $0.45 \text{ g/cm}^3$ , *c, d* —  $1.48 \text{ g/cm}^3$ .

достигаются более высокие температуры, обуславливающие закалку высокотемпературного состояния материала и сохранение вследствие этого тетрагональной (кубической) фазы.

В [6] показано, что моноклинная фаза исчезает при нагружении порошка до 42 GPa, что, по оценкам [7], соответствовало температурам более  $1000^\circ\text{C}$ . При этом, так же как и в нашем случае, происходило заметное уменьшение ширины рентгеновских линий тетрагональной фазы. Это позволяет сделать заключение, что при кумулятивной обработке порошка достигается температура более  $1000^\circ\text{C}$ , обуславливающая сохранение высокотемпературного состояния тетрагональной фазы. Заметим, что факт синтеза высокотемпературных фаз карбидов вольфрама [2,3] в аналогичных кумулятивных устройствах указывает на температуры порядка  $2000^\circ\text{C}$  и выше.



**Рис. 3.** Зависимость отношения интенсивностей линий (111)-Т-фазы и (-111)-М-фазы от времени выдержки при комнатной температуре. Горизонтальные линии — исходное соотношение фаз в порошках.

Это состояние неравновесное, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции от порошков в зависимости от времени их выдержки при нормальных условиях. Действительно, на рис. 3 представлены данные об изменении отношения интенсивностей линий (111)-Т-фазы и (-111)-М-фазы от времени выдержки при комнатной температуре (горизонтальные линии — исходное состояние порошка). Видно, что примерно к 1000 h выдержки это отношение возвращается к состоянию, характерному для исходных порошков.

Обращает на себя внимание зависимость изменения интенсивностей линий тетрагональной и моноклинной фаз (фазового состава) от исходной насыпной плотности порошка — меньшая насыпная плотность приводит к существенно меньшему изменению фазового состава, которое релаксирует за заметно меньшее время, не более 300 h. По-видимому, в данном случае достигаемые температуры значительно меньше. Построение зависимости в координатах „ $I_T/I_M - \sqrt{t}$ “ позволило по стандартной методике оценить кажущуюся энергию активации процесса, которая составила в данном случае 3.5 kcal/mol.

**Заключение.** Таким образом, полученные результаты позволяют сформулировать следующие выводы.

1. При взрыве кумулятивных зарядов с облицовками, содержащими нанокристаллические порошки возможно получение высоконеравновесных состояний материала.

2. Обнаружен эффект релаксации сформированного неравновесного состояния, которая завершается даже при комнатной температуре при 1000-часовой выдержке, а оценка кажущейся энергии активации процесса аномально низка и равна 3.5 kcal/mol.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32384 и РФФИ 05-01-98008-р\_объ\_а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 29.

## Список литературы

- [1] Громилов С.А., Кинеловский С.А., Попов Ю.Н., Тришин Ю.А. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 6. С. 127–130.
- [2] Кинеловский С.А., Громилов С.А. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 2. С. 135–139.
- [3] Громилов С.А., Кинеловский С.А. // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44. № 3. С. 486–493.
- [4] Kosmac T., Wagner R., Claussen N. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. N 4. P. 72–73.
- [5] Morosin B., Graham R.A. X-ray diffraction line broadening studies on shock-loaded TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Shock Waves in Condensed Matter. Elsevier Sci. Publ. 1984. P. 355–362.
- [6] Кульков С.Н., Нестеренко В.Ф., Королев П.В. и др. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 6. С. 66–72.
- [7] Morosin B., Graham R.A., Hellman J.R. // Shock Waves in Condensed Matter. 1983 / Ed. J.R. Asay, R.A. Graham, G.K. Straub. Elsevier Science Publishers, 1984. С. 383–386.