

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВНЫХ НАГРУЗОК
НА МЕТАСТАБИЛЬНУЮ СТРУКТУРУ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ***Т. С. Тесленко**Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,
630090 Новосибирск*

Рассмотрено влияние неравновесности исходного диоксида циркония на полиморфные и структурные превращения при взрывном нагружении. В высокодисперсной закаленной структуре t' -ZrO₂ происходит дальнейшее измельчение доменов, если их границы не стабилизированы стеклофазой Al₂O₃. В предварительно отожженном равновесном t -ZrO₂ в результате нагружения значительно увеличивается фрагментарность структуры и неустойчивость к $t \rightarrow m$ -превращению. При повторных взрывных нагружениях структурные изменения в закаленном t' - и отожженном t -ZrO₂ подобны.

Исследовалось воздействие взрывного нагружения на тетрагональный диоксид циркония с различным образом стабилизированной t' -структурой. Как и в [1], изучались превращения неравновесного ZrO₂, имеющего сложную исходную структуру в результате плазмохимического синтеза, включающего разогрев выше 2000 °С и резкую закалку, что приводит к образованию высокодисперсного порошка, частицы которого — полые сферы со средним диаметром 0,4 мкм.

Материал стенок таких сфер имеет доменную структуру с характерным размером ~ 200 Å, которую обычно называют t' -фазой [1]. Она неравновесна в двух отношениях. Во-первых, ей присуща фазовая метастабильность, поскольку по равновесной диаграмме состояния стабильной при комнатной температуре является моноклинная фаза. Во-вторых, исследуемый материал обладает высокодисперсной закаленной структурой с большим количеством субграниц, что говорит о его структурной нестабильности.

В [2] исследовано взрывное воздействие на метастабильные мартенситные сплавы и другие структуры, насыщенные дефектами, и сделано заключение, что решающим фактором является наличие разориентированных субграниц и их устойчивость в условиях импульсных нагрузок. Закаленный t' -ZrO₂ имеет высокодисперсную «паркетную» структуру с взаимно перпендикулярно ориентированными ферроупругими доменами и с развитой системой субграниц [3]. Стабильность этих границ при различных воздействиях определяет полезные свойства тетрагонального ZrO₂ и устойчивость к переходу в моноклинную фазу.

Устойчивость к фазовому превращению $t' \rightarrow m$ повышают введением в решетку ZrO₂, например, катионов Y³⁺, что приводит к образованию кислородных вакансий, уменьшающих подвижность атомов и границ. В свою очередь границы ферроупругих доменов, составляющих t' -фазу, сами являются стабилизирующим фактором, затрудняющим мартенситное превращение $t' \rightarrow m$. Сильнее стабилизирует t' -фазу добавка Al₂O₃ [1], его частичная сегрегация на границах способствует закреплению границ доменов стеклофазой [4, 5]. Аморфное состояние Al₂O₃ косвенно подтверждает факт отсутствия на рентгенограмме линий Al₂O₃ как самостоятельной фазы, несмотря на высокое его содержание в материале ($\sim 20\%$),

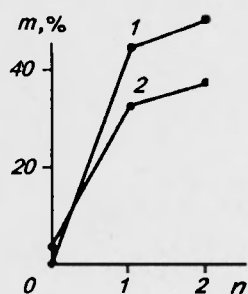


Рис. 1. Зависимость количества моноклинной фазы от числа нагружений равновесного t - ZrO_2 (1) и закаленного t' - ZrO_2 (2).

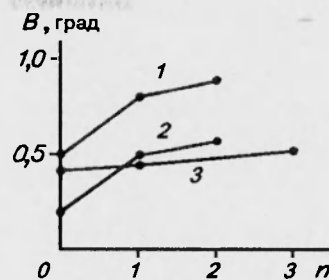


Рис. 2. Изменение ширины рентгеновской линии B (111) с числом нагружений t' - ZrO_2 (1), t - ZrO_2 (2) и ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 (3).

хотя обычно кристаллический Al_2O_3 виден с $3 \div 5 \%$. В растворе по диаграмме состояния $ZrO_2 - Al_2O_3$ может находиться не более 5% Al_2O_3 . Остальные $\sim 15 \%$ Al_2O_3 , по-видимому, распределены тонкими аморфными прослойками по многочисленным границам. Влияние добавки Al_2O_3 на положение и форму рентгеновских линий ZrO_2 описано в работе [1].

В экспериментах одинаковому взрывному нагружению подвергались: 1) порошок закаленного t' - ZrO_2 , стабилизированного 3% Y_2O_3 ; 2) этот же порошок, но предварительно отожженный при $1200^\circ C$ в течение 1 ч для получения рекристаллизованной равновесной t -структуры; 3) закаленный t' - ZrO_2 , стабилизированный добавкой 20% Al_2O_3 .

Порошки в стальных цилиндрических ампулах длиной 150, внутренним диаметром 28 мм нагружались зарядом аммонита толщиной 7 мм со скоростью детонации $3,5 \text{ км/с}$, плотность забивки порошка $1,1 \text{ г/см}^3$. Надо отметить, что изменения структуры мало зависят от давления нагружения (замена аммонита гексогеном) и от размеров ампулы и заряда. По-видимому, определяет процесс деформация на стадии уплотнения порошка. Кроме того проводились эксперименты с повторным нагружением ампулы аналогичным зарядом без промежуточного извлечения порошка.

После нагружения материал исследовался методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором, что обеспечивает практическое отсутствие фона на рентгенограмме и позволяет учитывать «крылья» дифракционных линий, а также снижает порог обнаружения m -фазы ZrO_2 до $1,5 \div 2 \%$. Содержание моноклинной фазы определялось по соотношению интегральных интенсивностей линий $(111)_m$, $(111)_t$ и $(11\bar{1})_m$ с введением поправок по [6]. Анализировались также ширина и форма дифракционных линий тетрагональной фазы, характеризующие дисперсионность и дефектность кристаллической структуры.

В исходном закаленном ZrO_2 моноклинная фаза содержалась в количестве $\sim 2 \%$. Рекристаллизационный отжиг при $1200^\circ C$ приводит к полному ее исчезновению, что соответствует диаграмме состояния [4]. При взрывном нагружении образуется больше m -фазы из равновесного t - ZrO_2 (т. е. предварительно отожженного), чем из закаленного t' - ZrO_2 (рис. 1). Материал с добавкой Al_2O_3 полностью устойчив к $t' \rightarrow m$ -превращению, моноклинной фазы в нем не обнаруживается даже после трех- и пятикратного взрывного нагружения. Этот результат вполне согласуется с представлениями о стабилизирующем влиянии границ доменной структуры закаленной t' -фазы и о закреплении этих границ стеклофазой Al_2O_3 . В [1] отмечалось, что t' - ZrO_2 с добавкой Al_2O_3 не кристаллизуется при отжиге

1000 °С 1 ч, в то время как такой отжиг приводит к полной рекристаллизации t' -ZrO₂ без Al₂O₃.

Анализ ширины линий тетрагонального ZrO₂ проводился в основном по линии (111)_t, поскольку она не искажается дублетностью (рис. 2). Можно считать, что ширина линии B (111) характеризует общую запасенную

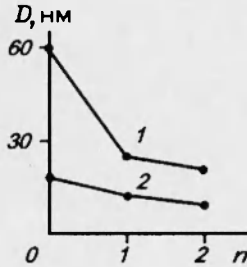


Рис. 3. Зависимость величины областей когерентного рассеяния D от числа нагружений t -ZrO₂ (1) и t' -ZrO₂ (2).

энергию в материале как при плазмохимическом синтезе, так и при последующем взрывном нагружении. Энергия запасается материалом как энергия границ доменов и как энергия деформации кристаллической решетки внутри самих доменов. Разделение влияния дисперсности структуры и микродеформации затруднено в данном случае тетрагональностью решетки, а следовательно, дублетностью линий. Относительно уверенно удалось разделить графически составляющие дублета (311)–(113) ($2\theta = 60,5^\circ$) только для прошедшего рекристаллизационный отжиг t -ZrO₂, так как его линии вдвое уже, чем у закаленного. Оказалось, что его исходная ширина линий целиком обусловлена размером областей когерентного рассеяния, который при рекристаллизации увеличился до 600 Å. После взрывного нагружения дисперсность изменяется почти в 3 раза и становится сравнимой с характерным размером элемента структуры закаленной t' -фазы (рис. 3). Взрывное нагружение вызывает кроме того и микродеформацию кристаллической решетки $\Delta a/a = 1,5 \cdot 10^{-3}$, величина которой типична для импульсных воздействий подобной интенсивности на большинство керамических порошков [7].

Ширина линий закаленного t' -ZrO₂ до и после взрывного нагружения целиком обусловлена дисперсностью структуры, хотя этот результат менее точен, и утверждать отсутствие микродеформации нельзя. По-видимому, на фоне большого уширения, вызванного очень малыми областями когерентного рассеяния ($D = 120 \div 180$ Å, см. рис. 3), относительно небольшое уширение, вызванное микродеформацией, не улавливается, тем более, что дифракционная картина усложнена тетрагональностью.

Все исследуемые порошки подверглись повторному взрывному нагружению, поскольку состояние насыщения дефектами от первого нагружения можно рассматривать также как исходную неравновесность некоторого вида по отношению к следующему нагружению. Подобные повторные нагружения металлов одинаковыми взрывными нагрузками выявили тенденцию к выходу на характерный уровень насыщения структуры металла дефектами, когда каждое следующее нагружение дает все меньший прирост твердости и степени дефектности, хотя этот уровень может быть превзойден более сильным нагружением [8].

В случае порошков диоксида циркония эта тенденция сохранилась — второе нагружение равновесного t -ZrO₂ и закаленного t' -ZrO₂ дало примерно одинаковый, но меньший чем от первого взрыва, прирост уширения линий и количества моноклинной фазы. Следовательно, на дефектную структуру от предыдущих обработок накладываются дополнительные дефекты от взрывного нагружения, не меняя ее качественно. Количественные изменения в основном выражены в дальнейшем росте дисперсности структуры и увеличении количества субграниц, в них преимущественно и запасается внутренняя энергия. А ZrO₂ с добавкой Al₂O₃, по-видимому, не способен запастись энергией от нагружений. Как уже указывалось, его

структура не зависит практически от количества нагружений. Уширение линий после пяти взрывов меньше, чем после однократного нагружения ZrO_2 без Al_2O_3 , моноклинной фазы нет. Видимо, аморфная фаза на границах эффективно их фиксирует, а сама не увеличивает свою внутреннюю энергию, бесследно поглощая возникающие от нагружений дефекты.

Таким образом, результаты изучения метастабильного керамического порошка диоксида циркония после воздействия взрывных нагрузок хорошо согласуются с выводами исследований метастабильных состояний металлических сплавов. Несмотря на различную природу этих материалов общим является вывод об определяющей роли развитой системы субграниц. Если исходный материал обладает высокодисперсной структурой с большим количеством высокоугловых границ, то такая структура устойчива к ударно-волновой деформации. Если же исходный материал был малофрагментирован, содержал дефекты кристаллической решетки, но без развитой системы субграниц, то ударные нагружения будут создавать эти границы, так как именно в них, в основном, и запасается деформационная энергия материала.

Автор благодарен В. А. Симонову за проведение взрывных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тесленко Т. С. Рентгеновское исследование превращений в диоксиде циркония после взрывного нагружения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 84–89.
2. Тесленко Т. С. Взрывное воздействие на материалы со структурой, насыщенной дефектами // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 6. С. 134–139.
3. Jan Fong Jue, Anvil V. Vircar. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t' -zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73, N 12. P. 3650–3656.
4. Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985.
5. Harmsworth P. D., Stevens R. Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed thermal barrier coatings. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27, N 3. P. C616–C624.
6. Toraya H., Yoshimura M., Somija Sh. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction. // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67, N 6. P. 119–121.
7. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом. М.: Мир, 1990. С. 87–89.
8. Губарева Н. В., Соболенко Т. М., Тесленко Т. С. Структура и свойства металлов после многократных ударных нагружений // Физические проблемы импульсной обработки металлов и сплавов. Куйбышев, 1988. С. 99–107.

Поступила в редакцию 7/VII 1994 г.,
в окончательном варианте — 3/XI 1994 г.