

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОАМПЛИТУДНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ С ОСТАТОЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ НА ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ НИТРИД БОРА

УДК 621.7.044.2

Б. И. Абашкин, Д. Л. Гурьев, И. Н. Ермилов,
И. Х. Забиров, Л. С. Кашеварова

Центр высоких динамических давлений, 141570 Менделеево

Проведено ударно-волновое нагружение гексагонального нитрида бора динамическим давлением $10,8 \div 16$ ГПа в диапазоне начальных температур $20 \div 500$ °С в плоских ампулах сохранения, позволяющих выдерживать остаточные давления ~ 1 ГПа. Для создания плоской ударной волны использовалась газовая пушка. Приложение остаточного давления при воздействии ударной волны интенсивностью 16 ГПа привело к увеличению в 4–5 раз выхода вюрцитного нитрида бора, что объясняется на основании предположения об образовании вюрцита из аморфной фазы в высокотемпературных зонах адиабатического сдвига в остаточном режиме.

Трудоемкость реализации высоких давлений в многоступенчатых легкогазовых пушках [1] и крупногабаритных баллистических установках [2] свидетельствует о маловероятности применения таких устройств в промышленных масштабах для получения сверхтвердых материалов. В случае низких давлений ($10 \div 20$ ГПа) газовые пушки имеют ряд преимуществ по сравнению с конденсированными взрывчатыми веществами: надежность, экономичность, экологическая чистота, скорострельность и безопасность в эксплуатации. Показано, что в низкоамплитудных ударных волнах (~ 10 ГПа) при больших длительностях идет агрегация алмазного порошка [3] и образуются прозрачные кристаллы [4]. В условиях статических и динамических давлений нижняя граница перехода фуллеренов в алмазоподобную структуру зависит от температуры и сдвиговых напряжений и лежит в области $5,5 \div 18$ ГПа [5–8]. В связи с этим важен поиск динамических технологий, адаптированных к газовым метательным установкам, что и составляет задачу данного исследования.

Известно применение осесимметричных схем ударно-волнового нагружения конденсированными взрывчатыми веществами с реализацией остаточных давлений до 1,5 ГПа в цилиндрических ампулах сохранения [9]. Герметичные ампулы сохранения позволяют применять мощные взрывчатые вещества для исследования поведения материалов при динамических давлениях в несколько мегабар, предельные величины достигаются в зоне действия головной ударной волны. В настоящей работе изучается возможность использования плоских схем ударно-волнового нагружения при одновременном сохранении остаточных давлений. Сложность сохранения герметичности ампулы в остаточном режиме связана с одноосной нагрузкой, приводящей к значительным деформациям за счет бокового растекания стенок ампулы. При деформациях, превышающих критические значения, происходит разрушение стенок и сброс остаточного давления. Разработанная конструк-

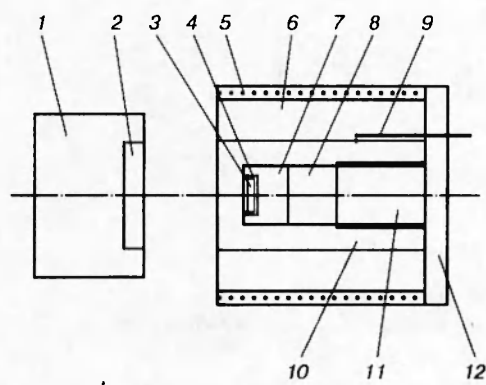


Схема ударной мишени:

1 — пенопластовый поршень; 2 — ударник; 3 — образец; 4 — капсула; 5 — нагревательный элемент; 6 — охранный кольцо; 7 — рабочее тело, рубашка; 8 — герметизирующая прокладка; 9 — термопара; 10 — ампула сохранения; 11 — болт; 12 — откольная пластина

ция ампул сохранения показала хорошую работоспособность в исследованном диапазоне давлений.

Для создания динамического давления использована газовая пушка. Рабочие газы — воздух и гелий. Максимальная скорость разгонного поршня с ударником при разгоне воздухом составляла 700 м/с, при разгоне гелием — 1100 м/с. Перед выстрелом ствол вакуумировался до 0,1 мм. рт. ст. Максимальное рабочее давление газов в отсеке высокого давления газовой пушки 500 атм.

Схема ударной мишени представлена на рисунке. Капсула с исследуемым образцом располагалась около внутренней стороны торцевой стенки ампулы сохранения. Капсула изготовлена из стали X18H10T, толщина ее стенок 1 мм, внутренний диаметр 10 мм. С обратной стороны и с боков капсулы размещалось рабочее тело, которое представляло собой вещество, создающее в герметизированном объеме ампулы сохранения остаточное давление после прохождения по устройству ударной волны. Внутренний объем ампулы сохранения герметизировался медной прокладкой, которая фиксировалась болтом. Ампула сохранения помещалась в поддерживающее кольцо, с заднего торца размещалась откольная пластина. Нагревательный элемент располагался на наружной поверхности поддерживающего кольца и позволял нагревать сборку до ~ 1000 °С.

Возможность эффективного применения разработанного устройства испытывалась на нитриде бора — веществе с хорошо изученным фазовым превращением, которое имеет практическую ценность и является аналогом алмаза [10]. В качестве исходного использовался гексагональный нитрид бора с высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры. Порошок запрессовывали до плотности 2 г/см^3 в капсулы одинаковым усилием 18 т, начальная толщина таблетки $1 \div 1,2$ мм. Рубашка с капсулой и герметизирующая прокладка из отожженной меди опрессовывались, прокладка фиксировалась болтом. Ударники изготавливали из стали и элконита. Диаметр ударника 37 мм, толщина 5 мм. На тыльном торце ампулы располагался откольный элемент толщиной 10 мм. При расчете динамического давления в торцевой стенке ампулы при ударе использовалась ударная адиабата стали $U_s = 3270 + 1,58U_p$, где U_p — массовая скорость ударной волны. Элконит — металлический композит на основе спеченного вольфрама, пропитанного медью, с плотностью $18,1 \text{ г/см}^3$. Для получения ударной адиабаты элконита $U_s = 3270 + 1,86U_p$ в диапазоне массовых скоростей $0 \div 1$ км/с использованы данные из [11]. Предварительный разогрев ампулы сохранения регистрировался хромель-копелевой термопарой, рабочий спай термопары завальцовывался в корпусе ампулы на расстоянии 20 мм от заднего торца ампулы.

Номер опыта	W , м/с	p_a , ГПа	T_0 , °С	$p_{ост}$, ГПа	c , %
1	643	10,8	318	Нет	0
2	619	14,0	318	➤	5–10
3	659	15,2	456	➤	3–5
4	673	15,6	18	➤	15–20
5	678	15,8	18	➤	15–20
6а	685	16,0	18	Есть	80 ± 3
6б	685	16,0	18	➤	90 ± 3

Примечание. W — скорость ударника; p_a , $p_{ост}$ — давление в стенке ампулы и остаточное давление; T_0 — начальная температура; c — выход BN_b ; 6а — проба из центра таблетки, 6б — периферийная часть таблетки.

В пушке в качестве газовой рабочей среды использовался сжатый воздух. Общая масса ударника с поршнем составляла 150 г. Длительность импульса давления $\sim 2,5$ мкс.

Максимальное ударное давление в образце за счет многократных отражений близко к давлению в переднем торце ампулы. Остаточное давление создавалось во внутреннем объеме ампулы сохранения рабочим телом. Величина равновесных остаточных давлений определяется пределом прочности используемой для ампулы стали и составляет ~ 1 ГПа. С целью выяснения влияния остаточных давлений на фазовое превращение проведено динамико-статическое (опыты 6а,б) и динамическое сжатие образцов (опыты 4, 5) при одинаковых условиях динамического нагружения. При этом рабочее тело заменялось инертной средой (рубашка) с близким волновым импедансом. Условия ударного нагружения плоских ампул сохранения представлены в таблице.

Сразу после прохождения волны разгрузки остаточные давления могут значительно отличаться от равновесного значения. На неравновесные остаточные давления влияют разность сжимаемостей рабочего тела и стальной стенки, а также фазовые превращения в рабочем теле и образце. Расчет неравновесных остаточных давлений представляет собой сложную задачу.

После ударного воздействия ампула извлекалась из охранного кольца и вскрывалась. Сохраненные образцы нитрида бора отмывались от металлических примесей в HCl. До и после отмывки проводился рентгеноструктурный анализ образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Использовалось излучение CuK_α с длиной волны $1,54178 \text{ \AA}$. В опытах 3, 4 снимались дебаеграммы образцов. На всех рентгенограммах, за исключением опыта 1, наблюдаются рефлексы текстурированного вюрцитоподобного нитрида бора. Сдвиг, уширение, перераспределение интенсивностей линий вюрцита связаны с дефектной структурой, микронапряжениями и текстурой ударно-сжатого материала. Рефлексов ромбоэдрической и кубической фаз нитрида бора не обнаружено.

При оценке содержания вюрцитоподобного нитрида бора BN_b (см. таблицу) в ударно-сжатых образцах использовалась известная зависимость [10] для определения относительного объема графитоподобной и вюрцитоподобной фаз на основе экспериментально измеренных интегральных интенсивностей соответствующих линий.

Известно [12], что в плоской ударной волне интенсивностью $6 \div 50$ ГПа максимальный выход алмазоподобных фаз, равный 81 %, наблюдается при нагружении унитарного нитрида бора давлением 20 ГПа ($T_0 = 25 \text{ °C}$), при этом длительность импульса составляет $5 \div 7$ мкс, а исходная толщина таблетки $1 \div 1,5$ мм. Увеличение ударной температуры, достигаемое за счет смешивания с хорошо сжимаемыми добавками, при тех же значениях

давления и при условии увеличения скорости закалки позволяет повысить до 98 % выход вюрцита в мелкодисперсной фазе нитрида бора [13]. В крупногабаритных образцах унитарного нитрида бора близкие к 100 % выходы плотной фазы получены при использовании ударных давлений ~ 60 ГПа совместно с $p_{\text{ост}} = 1,5$ ГПа [9].

Приложение остаточного давления в опытах ба,б привело к увеличению выхода вюрцитоподобного нитрида бора в 4–5 раз по сравнению с опытами 4, 5 без остаточного давления при близких значениях динамического давления. Увеличение начальной температуры от нормальной до ~ 500 °С в диапазоне давлений $14 \div 16$ ГПа снижает выход алмазоподобной фазы, что, по-видимому, связано с ростом температуры в горячих зонах и отжигом алмазоподобной фазы в случае отсутствия остаточного давления. В опытах ба,б и 4, 5 остаточная пластическая деформация образца была одинакова. Опыты ба,б существенно отличались от опытов 4, 5 только присутствием рабочего тела вместо инертной прокладки и, следовательно, наличием остаточных давлений. Наблюдаемый значительный рост выхода вюрцитоподобного нитрида бора мы связываем с кинетикой фазообразования в высокотемпературных зонах адиабатического сдвига в остаточном режиме после прохождения волны разгрузки. Средние остаточные температуры в нитриде бора после воздействия плоской ударной волны 16 ГПа составляют ~ 700 °С [14], равновесные остаточные давления оцениваются в 1 ГПа. Увеличение выхода вюрцита можно объяснить ростом кристаллитов вюрцитной фазы из аморфной фазы, образованной в результате сдвига в остаточном режиме при давлениях, значительно меньших традиционно используемых при статическом и динамическом синтезе вюрцита из гексагональной фазы.

Проведен рентгенографический анализ центральной (опыт ба) и периферийной частей образца (опыт бб). Рост выхода вюрцита на периферии образца связан с большей деформацией образца в данной области.

Образование сфалеритного нитрида бора $\text{BN}_{\text{сф}}$ при давлениях ~ 2 ГПа известно по экспериментам в установках с газовым давлением [15], где $\text{BN}_{\text{сф}}$ синтезирован из графитоподобного гексагонального нитрида бора $\text{BN}_{\text{г}}$ в присутствии флюидных фаз. В работе [16] проведен анализ данных об образовании как природных (некимберлитовых), так и синтетических алмазов ниже общепринятой [17] линии равновесия и предложена нижняя по давлению граница образования алмазов из флюидов в различных расплавах. Она находится в области метастабильности алмаза, описывается уравнением $p = 0,0027T - 1,9$ (p — в ГПа, T — в К) и проходит на 2,6 ГПа ниже линии равновесия графит — алмаз [17]. Интересно отметить, что в этой области расположены параметры синтеза алмазов Хэнеем [18], оцениваемые в [16, 19] как $p \sim 0,1$ ГПа и $T \approx 580 \div 780$ °С. Алмазоподобный нитрид бора не является природным минералом. Оценить область его образования в различных расплавах из флюидов на основе анализа парагенезисов (ассоциаций минералов, обусловленных общим происхождением) в природных условиях не представляется возможным. Из расчета значений полных энергий решеток $\text{BN}_{\text{г}}$, $\text{BN}_{\text{сф}}$, $\text{BN}_{\text{в}}$ методом последовательных приближений самосогласованного поля [20] следует, что энергетические соотношения решеток плотных фаз BN аналогичны соотношениям плотных фаз углерода. Можно предположить, что нижняя граница образования алмазоподобного BN из флюидов близка к аналогичной линии для углерода. Область равновесных остаточных параметров p , T в опытах ба,б находится на нижней, низкотемпературной границе образования алмазов из флюидов [16].

В литературе по динамическому и статическому сжатию [10, 21, 22] нет экспериментальных данных по синтезу алмазоподобного нитрида бора в области фазовой диаграм-

мы, соответствующей остаточным давлениям и температурам в ампулах сохранения, т. е. $p \sim 0,1 \div 1,5$ ГПа и $T \approx 730$ °С. Реакции во флюидных системах по своему характеру ближе к плазмохимическим, где определяющими становятся квантовые условия существования возбужденных состояний атомов, способные приводить к образованию высокобарических фаз при давлениях ниже атмосферного. Дальнейшее исследование переходного (квазидинамического) остаточного режима, лежащего между динамической и статической фазами нагружения в методе динамико-статического сжатия, позволит получить новые данные о кинетике фазового перехода, значительную роль в которой играют сдвиговые напряжения. В заключение можно сделать вывод, что остаточные давления позволяют снизить длительность и амплитуду ударных волн при сохранении выхода вюрцитоподобной фазы нитрида бора в продуктах ударного сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoo C. S., Nellis W. J., Sattler M. L., Musket R. G. Diamondlike metastable carbon phases from shock-compressed films // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 237–275.
2. Крюков П. В. 100-МДж-баллистическая установка для синтеза алмазов // IV Забабахинские научные чтения: Тез. докл. Снежинск, 1995. С. 205–208.
3. Лин Э. Э., Медведкин В. А., Новиков С. А. Компактирование ультрадисперсных алмазов в слабой ударной волне // *Хим. физика.* 1995. Т. 14, № 1. С. 59–61.
4. Казакова И. Ф., Куропаткин В. Г., Лин Э. Э. и др. Динамическое компактирование ультрадисперсных алмазов // IV Забабахинские научные чтения: Тез. докл. Снежинск, 1995. С. 196.
5. Yanzhang Ma et al. Conversion of fullerene to diamond under high pressure and high temperature // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 7. P. 822–823.
6. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука, 1992.
7. Sekine T. Diamond recovered from shocked fullerenes // *Proc. Japan Acad. Ser. B.* 1992. V. 68, N 7. P. 95–99.
8. Бланк В. Д., Буга С. Г., Попов М. Ю. и др. Фазовые переходы и аномальное упрочнение твердого C_{60} в сдвиговой алмазной камере высокого давления // *Журн. техн. физики.* 1994. Т. 64, № 8. С. 153–156.
9. Бацанов С. С. Динамико-статическое сжатие // *Физика горения и взрыва.* 1994. Т. 30, № 1. С. 125–130.
10. Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. Киев: Наук. думка, 1987.
11. *High-Velocity Impact Phenomena* / R. Kinslow (Ed.). New York, London: Acad. Press, 1970.
12. Дулин И. Н., Альтшулер Л. В., Ващенко В. Я., Зубарев В. Н. Фазовые превращения нитрида бора при динамическом сжатии / *Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах* / Под ред. Р. Ф. Трунина. Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1992. С. 281–286.
13. Pat. 4014979 US. Method of producing wurtzite-like boron nitride / Dremin A. N., Breusov O. N., Bavina T. V., Pershin S. V. Mar. 29, 1977.
14. Gust W. H., Young D. A. Phase transitions to 120 GPa for shock-compressed pyrolytic and hot-pressed boron nitride // *Phys. Rev. Ser. B.* 1977. V. 15, N 10. P. 5012–5022.

15. Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В. О p , T -области образования сфалеритного нитрида бора // Физ. химия. 1989. Т. 308, № 1. С. 131–135.
16. Смоляр А. С. Область образования алмазов из флюидов // Сверхтвердые материалы. 1993. № 3. С. 5–14.
17. Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., et al. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond // J. Chem. Phys. 1961. V. 35, N 2. P. 383–391.
18. Hannay J. B. // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1880. V. 30. P. 450.
19. Collins A. T. The Hannay diamonds // Ind. Diamond Rev. Dec., 1975. P. 434–437.
20. Yong-Nian Xu, Ching W. Y. Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures // Phys. Rev. Ser. B. 1991. V. 44, N 15. P. 7787–7798.
21. Синтез сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 1–3.
22. Андреев В. Д., Малик В. Р. P , T -диаграмма BN_Γ — $\text{BN}_{\text{сф}}$ — $\text{BN}_\text{в}$ на основании полных энергий, рассчитанных из первых принципов // Сверхтвердые материалы. 1993. № 5. С. 69–71.

*Поступила в редакцию 17/VI 1996 г.,
в окончательном варианте — 12/XI 1996 г.*
