

05

©1993 г.

УДАРНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ СФАЛЕРИТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА БОРА

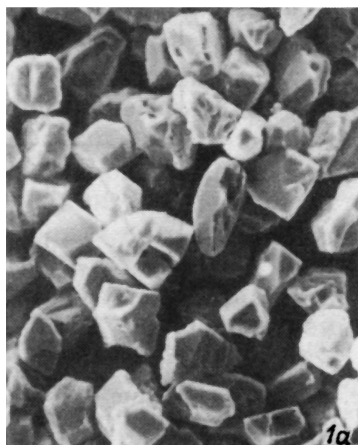
В.И.Ковтун, М.Н.Павловский, В.В.Комиссаров, В.И.Трефиллов

В диапазоне давлений до 147.7 ГПа экспериментально исследована ударная сжимаемость сплошного и пористого нитрида бора сфалеритной модификации. Зафиксировано наличие и измерена скорость распространения по сплошному $\text{BN}_{\text{сф}}$ упругого предвестника. Показано, что для полного закрытия пор требуется приложение давлений в 10–22 ГПа в зависимости от начальной плотности образцов. Оценены температуры на ударных адибатах $\text{BN}_{\text{сф}}$ и коэффициент Грюнайзена. На ударных адибатах $\text{BN}_{\text{сф}}$ не обнаружены изломы, свидетельствующие о перестройке его кристаллической решетки.

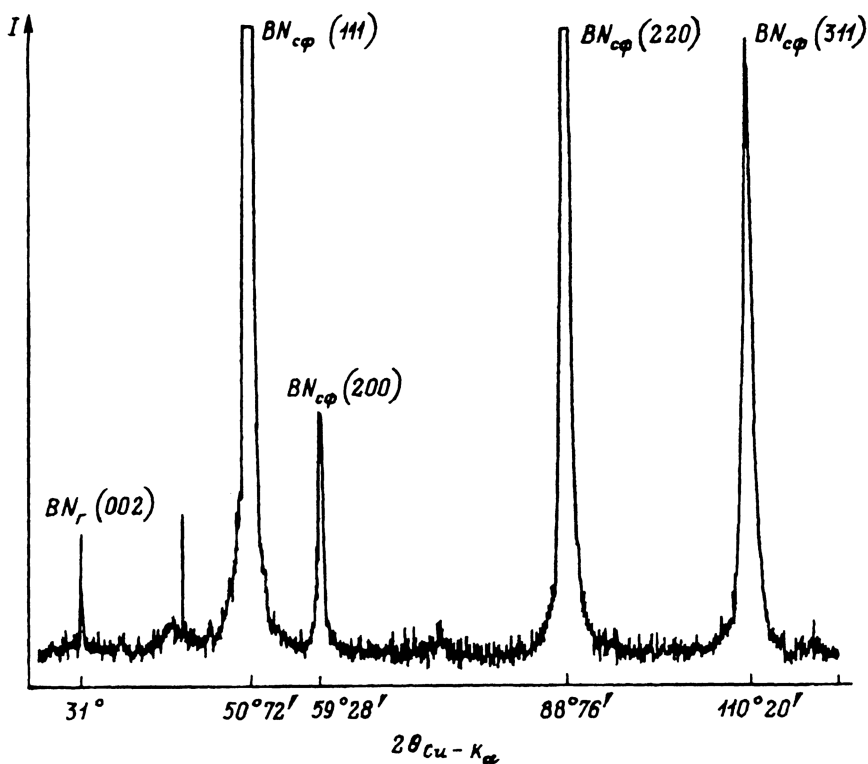
Изложены результаты экспериментального изучения методом „отражения“ [1] ударной сжимаемости сфалеритной модификации нитрида бора $\text{BN}_{\text{сф}}$, представляющие интерес, в частности, в связи с разработкой технологии ударноволнового спекания поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$ из мелкозернистого порошка. Исследовались поликристаллические и пористые образцы $\text{BN}_{\text{сф}}$. Поликристаллы $\text{BN}_{\text{сф}}$ диаметром 12–14 мм и длиной 40 мм получали спеканием в ударной волне [2] порошка с величиной зерна 28–40 мкм (рис. 1,а). Поликристаллы разрезали на диски толщиной 4 мм. Фазовый состав дисков показан на рис. 1,б. Наблюдалась только одна линия графитоподобной модификации $\text{BN}_{\text{Г}}$. Диски имели плотность $\rho_0 = 3.43 \text{ г/см}^3$, твердость по Виккерсу 60 ГПа, модуль нормальной упругости $E = 911 \pm 63.77 \text{ ГПа}$. Пористые образцы с начальной плотностью $\rho_{00} = 2.05 \text{ г/см}^3$ получали из порошков той же зернистости.

Прикрывавшие образцы экраны и ударники изготавливались из алюминия и стали, ударные адибаты которых хорошо известны [3]. В большей части опытов электроконтактным способом [1] регистрировались скорость распространения по образцам $\text{BN}_{\text{сф}}$ первой волны сжатия D_1 и скорость движения W свободной поверхности образца $\text{BN}_{\text{сф}}$ после выхода из нее волн сжатия. Как показали результаты эксперимента, в области давлений до $\approx 100 \text{ ГПа}$ по сплошному $\text{BN}_{\text{сф}}$ перед пластической волной сжатия распространяется со скоростью $\approx 12.2 \text{ км/с}$ упругий предвестник. В случае реализации одноволновой конфигурации фронта нагружения в $\text{BN}_{\text{сф}}$, например, в пористых образцах, в сплошных

Рис. 1. Исходный порошок $\text{BN}_{\text{сф}}$ (а) и фазовый состав поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$ (б).



б



образцах при давлениях, превышающих ≈ 100 ГПа, и в области упругого сжатия точка пересечения зеркального отражения ударной адиабаты экрана с волновым лучом на $P-U$ -диаграмме (рис. 2) определяет, как известно [1], параметры сжатия (P_1 — давление, σ_1 — степень относительного сжатия, U_1 и ρ_1 — массовую скорость и плотность ве-

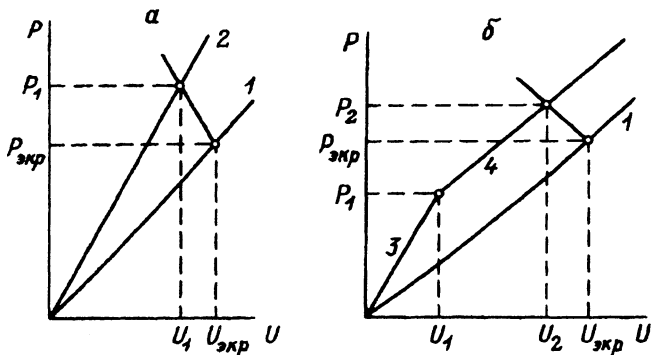


Рис. 2. Схематические $P - U$ -диаграммы определения параметров ударного сжатия при одноволновой (а) и двухволновой (б) конфигурациях ударного фронта.

1 — ударная адиабата экрана; 2 — $\rho_0 U D_1$ или $\rho_{00} U D_1$; 3 — $\rho_0 U D_1$; 4 — $\rho_1 D_2^{\text{отн}}(U - U_1)$.

щества за фронтом первой волны нагружения) нитрида бора, т.е. исходя из измеренной волновой скорости D_1 и заранее известных давления $P_{\text{экр}}$ и массовой скорости $U_{\text{экр}}$ в экране нагружающего устройства $P_1 = \rho_0 \cdot U_1 \cdot D_1$, $k\sigma_1 = D_1(D_1 - U_1)$, $\rho_1 = \rho_0 \cdot k\sigma_1$, где $k = \rho_{\text{кр}}/\rho_0$. При изучении пористых образцов $P_1 = \rho_{00} \cdot U_1 \cdot D_1$, $\rho_1 = \rho_{00} \cdot k\sigma_1$, где пористость $k = \rho_{\text{кр}}/\rho_{00}$. Кристаллографическая плотность $\text{BN}_{\text{сф}}$ принималась равной $\rho_{\text{кр}} = 3.492 \text{ г/см}^3$ [4]. Регистрация скорости свободной поверхности W после выхода на нее упругой волны сжатия позволила оценить величину массовой скорости $U_1 = W_1/2$ за ее фронтом. Массовая скорость в $\text{BN}_{\text{сф}}$ за фронтом второй (пластической) волны сжатия принималась равной $U_2 = W_2/2$. Скорость распространения второй волны сжатия D_2 определялась в этих опытах при помощи построений и вычислений, аналогичных описанным в [51]. Во второй части опытов при помощи методики манганинового датчика [6] экспериментально определялись давления на границах раздела экран-образец $\text{BN}_{\text{сф}}$ и в глубине образца на расстоянии 4 мм от экрана. В качестве изоляции датчика использовались слюда, эпоксидная смола и вазелиновое масло. При обсчете результатов вносились поправки, учитывающие шунтирование датчика за счет электропроводности изоляции в ударно-сжатом состоянии. Определение параметров сжатия $\text{BN}_{\text{сф}}$ при двухволновой конфигурации фронта нагружения показано на рис. 2, б. Давление P_2 за фронтом второй (пластической) волны было в этих опытах известно из показаний манганиновых датчиков. Зная P_2 и U_2 , вычисляли скорость распространения второй волны сжатия относительно движущегося вещества $D_2^{\text{отн}}$ и остальные параметры сжатия $\text{BN}_{\text{сф}}$

$$D_2^{\text{отн}} = (P_2 - P_1) [\rho_1 (U_2^{\text{лаб}} - U_1)]^{-1},$$

$$\sigma_{12} = D_2^{\text{отн}} [= D_2^{\text{отн}} - (U_2^{\text{лаб}} - U_1)]^{-1},$$

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \delta_{12}, \quad U_2 = \rho_2/\rho_{\text{кр}},$$

где $U_2^{\text{лаб}}$ массовая скорость вещества за второй волной сжатия в лабораторной системе координат, $\sigma_{12} = \rho_2/\rho_1$ — степень сжатия $\text{BN}_{\text{сф}}$ во второй

волне, ρ_2 и U_2 — плотность и удельный объем за фронтом второй волны нагружения.

Более надежным способом определения положения ударной адиабаты $\text{BN}_{\text{сф}}$ в области существования двухволновой конфигурации ударного фронта является, конечно, регистрация профиля фронта нагружения в этой области. К сожалению, из-за малых размеров имевшихся образцов сплошного $\text{BN}_{\text{сф}}$, авторам не удалось осуществить четкую регистрацию двухволновой конфигурации ударного фронта. Временной интервал между моментами прихода к размещенному в глубине $\text{BN}_{\text{сф}}$ манганиновому датчику упругой и пластической волн сжатия составил при давлениях 40–60 ГПа 0.05–0.03 мкс. Упомянутый интервал лишь немного превышал временное разрешение использовавшейся в этих опытах регистрирующей аппаратуры, из-за чего авторам не удалось выполнить точные измерения его величины. Волновые и массовые скорости измерялись экспериментально с точностью ± 1.5 и $\pm 1\%$, соответственно, давления — $\pm 5\%$. Характеризующие ударную сжимаемость $\text{BN}_{\text{сф}}$ экспериментальные данные авторов обобщены в таблицах 1 и 2, а также представлены в координатах $D(U)$, $P(v)$ и $P(\sigma)$ на рисунках 3–5. На $D(U)$ и $P(v)$ зависимостях $\text{BN}_{\text{сф}}$ не обнаружено изломов, свидетельствующих о перестройке его кристаллической решетки. Аналогичные результаты получены при ударном сжатии алмаза [7] и $\text{BN}_{\text{сф}}$ при статических давлениях до 115.6 ГПа [8]. На $P(v)$ -диаграмму (рис. 4) нанесены также данные по зависимости объема от статического давления, заимствованные из [8], где в качестве исходного материала использовали монокристаллы $\text{BN}_{\text{сф}}$ размером 30–50 мкм. Видно, что данные по зависимостям ударное или гидростатическое давление–объем хорошо согласуются, особенно в области давлений выше 50 ГПа. Смещение кривой Гюгонио относительно кривой гидростатического сжатия в области невысоких давлений также наблюдалось в [5,9] для различных марок керамики из Al_2O_3 и интерпретировалось как результат анизотропного напряженного состояния при ударном сжатии. Причем чем больше смещение кривой Гюгонио относительно кривой зависимости объема от гидростатического давления, тем большую разность напряжений материал способен выдерживать при большой ударной нагрузке. Из полученных $P(\sigma)$ зависимостей следует, что для полного закрытия микропор в $\text{BN}_{\text{сф}}$ требуется приложение больших давлений: $\simeq 8$ ГПа при ударном сжатии сплошных образцов $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_0 = 3.43$ г/см³ и $\simeq 23$ ГПа при сжатии пористых образцов с $\rho_{00} = 2.05$ г/см³, что свидетельствует о высокой сдвиговой прочности этого вещества.

Для $D - U$ -диаграммы, полученной нами экспериментально для пористых образцов $\text{BN}_{\text{сф}}$ и рассчитанной теоретически в [8], также наблюдается хорошее согласование результатов. Естественно, что вследствие причин, о которых предполагали авторы [8], $D - U$ -диаграмма поликристаллического $\text{BN}_{\text{сф}}$ с плотностью 3.43 г/см³ существенно отличается от рассчитанной авторами [8].

Сравнение данных табл. 1 и 2 с результатами ранее выполненных исследований показывает большую схожесть кривых $P(v)$, характеризующих ударную сжимаемость $\text{BN}_{\text{сф}}$ и алмаза [7], гексагонального нитрида бора [10] и графита [11].

Таблица 1. Экспериментальные точки ударной адиабаты поликристаллического $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_0 = 3.43 \text{ г/см}^3$ (коэффициент пористости $k = \rho_{\text{кр}}/\rho_0 = 1.018$)

Материал экрана	Первая волна сжатия							Вторая волна сжатия								
	$U_{\text{экр}}$, км/с	D_1 , км/с	P_1 , ГПа	U_1 , км/с	$k\sigma_1$	$\sigma_1 = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{кр}}}$	ρ_1 , г/см ³	v_1 , см ³ /г	T, K	P_2 , ГПа	$D_2^{\text{лаб}}$, км/с	$U_2^{\text{лаб}}$, км/с	σ_{12}	$\sigma_2 = \frac{\rho_2}{\rho_{\text{кр}}}$	ρ_2 , г/см ³	v_2 , см ³ /г
Al	1.16	12.24	30.8	0.73	1.063	1.042	3.64	0.274								
	1.45		36.4	0.87	1.076	1.057	3.69	0.271								
	2.07															
	2.70															
Fe	3.29	12.84	115.8	2.63	1.257	1.235	4.31	0.232								0.268
	2.48	13.02	125.1	2.80	1.273	1.251	4.37	0.228								0.254
	2.80	13.60	147.8	3.17	1.303	1.280	4.47	0.223								

Таблица 2. Экспериментальные точки ударной адиабаты пористого $\text{BN}_{\text{сф}}$

Материал экрана	$U_{\text{экр}}$, км/с	ρ_{00} , г/см ³	D , км/с	P , ГПа	U , км/с	$k\sigma = \frac{D}{D-U}$	$k = \rho_{\text{кр}}/\rho_{00}$	$\sigma = \rho/\rho_{\text{кр}}$	ρ , г/см ³	v , см ³ /г	T, K
Al	1.16	2.05	3.99	12.84	1.57	1.648	1.703	0.968	3.38	0.295	1500
	1.45	2.05	4.71	18.15	1.88	1.664	1.703	0.977	3.41	0.293	2100
	2.07	2.02	5.90	30.75	2.58	1.777	1.728	1.028	3.59	0.279	3400
	2.70	2.02	7.09	46.97	3.28	1.861	1.728	1.077	3.76	0.266	5200
Fe	2.48	2.05	7.94	60.06	3.69	1.868	1.703	1.097	3.83	0.261	6300
Al	3.29	2.02	8.19	64.52	3.90	1.909	1.728	1.104	3.86	0.259	6800
Fe	2.80	2.05	8.60	72.81	4.13	1.923	1.703	1.129	3.94	0.253	7500

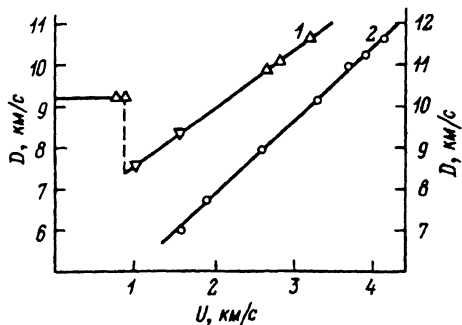


Рис. 3. Экспериментальные $D(U)$ зависимости сплошного $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_0 = 3.43 \text{ г/см}^3$ (1) и пористого $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_{00} \approx 2.05 \text{ г/см}^3$ (2).

Шкала слева — для сплошного $\text{BN}_{\text{сф}}$, шкала справа — для пористого $\text{BN}_{\text{сф}}$. Аппроксимации: 1 — $D = 9.167 + 1.392U$, 2 — $D = 1.280 + 1.781U$.

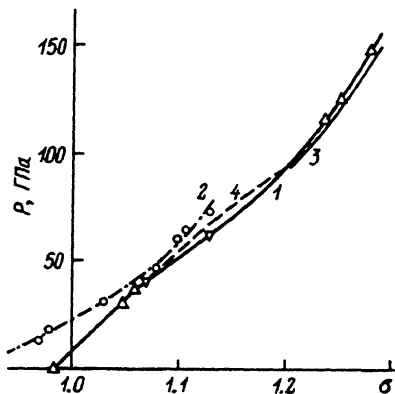
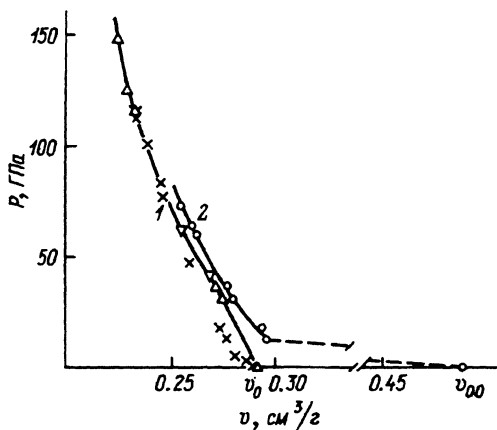


Рис. 4. $P(v)$ зависимости поликристаллического $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_0 = 3.43 \text{ г/см}^3$ (1) и пористого $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_{00} = 2.05 \text{ г/см}^3$ (2). 3 — данные [8], 4 — приближение $D_1 = \text{const}$.

Рис. 5. Ударные адиабаты $\text{BN}_{\text{сф}}$ различной плотности.

1 — поликристаллические с $\rho_0 = 3.43 \text{ г/см}^3$, 2 — пористый $\text{BN}_{\text{сф}}$ с $\rho_{00} = 2.05 \text{ г/см}^3$.



Выполненные авторами измерения ударной сжимаемости пористого и сплошного $\text{BN}_{\text{сф}}$ позволили сделать для этого вещества оценку аналогично описанной в [12] величины коэффициента Грюнайзена γ , характеризующего тепловую упругость вещества. Для верхней точки ударной адиабаты пористого $\text{BN}_{\text{сф}}$ ($P_{\Gamma} = 72.8 \text{ ГПа}$, $v = 0.253 \text{ см}^3/\text{г}$) $\gamma = 0.62$.

Для описания экспериментальных точек ударной адиабаты сплошного $\text{BN}_{\text{сф}}$ использовано уравнение состояния (УРС) с предельной плотностью [13]. Выбранный вид УРС приводит [13] к уравнениям динамической адиабаты в форме

$$P_{\Gamma} = \frac{\rho_{\text{кр}} C_0^2}{n(h - k_{\sigma})} \left[\left(h - \frac{n+1}{n-1} \right) \sigma^n + \frac{2n}{n-1} \sigma - (h+1) \right]$$

и „холодной“ (0К) изотермы

$$P_x = \frac{\rho_{кр} C_0^2}{n} (\sigma^n - 1),$$

где P_Γ и P_x — давления на адиабате Гюгонио и „холодной“ (0К) изотерме, C_0 — начальная скорость звука, $h = 1 + 2/\gamma$ — предельная степень относительного сжатия вещества.

Использование УРС с параметрами $\rho_{кр} = 3.492$ г/см³, $C_0 = 9.826$ км/с, $n = 4.074$, $h = 4.3$ и $k = 1.018$ вполне удовлетворительно описывает экспериментальные точки ударной адиабаты сплошного ВН_{сф} при давлениях выше 100 ГПа. На рисунке 3 представлен и рассчитанный с этими параметрами участок кривой „холодного“ сжатия $P_x(\sigma)$.

Температуры на адиабатах Гюгонио вычислялись по формуле

$$TK = 280^\circ + \left[\frac{1}{2} P_\Gamma (v_0 - v) - E_x \right] C_v^{-1},$$

где E_x — „холодная“ (0К) составляющая энергии, методом последовательных приближений с использованием дебаевского распределения $C_v = f(e/T)$ из [14]. Значение характеристической температуры Дебая e для ВН_{сф} принималось равным 1720 К [15]. Кривая „холодного“ сжатия $P_x(v)$ в диапазоне давлений до 95 ГПа принималась совпадающей с ударной адиабатой $P_\Gamma(v)$. Энергия сжатия ВН_{сф} от v_{00} до v_0 полагалась тепловой. Оцененные таким образом температуры приведены в табл. 1 и 2. Их следует рассматривать как максимальные.

Список литературы

- [1] Альтшулер Л.В. // УФН. 1965: Т. 86. N 2. С. 197–258.
- [2] Ковтун В.И., Трефилов В.И. // Порошковая металлургия. 1989. N 11. С. 85–90.
- [3] Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П. и др. // ПМТФ. 1981. N 2. С. 3–34.
- [4] Wentorf R.H. // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. N 3. P. 809–812.
- [5] Gast W.H., Royce E.B. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 1. P. 276–295.
- [6] Павловский М.Н., Комиссаров В.В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 13. Вып. 5 (11). С. 1748–1751.
- [7] Павловский М.Н. // ФТТ. 1971. Т. 13. Вып. 3. С. 893–895.
- [8] Knittle E., Wetzcovitch R.M., Jeanloz R., Cohen M.H. // Nature. 1989. Vol. 337. P. 349–352.
- [9] Ahrens T.J., Gast W.H., Royce E.B. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 4610–4616.
- [10] Альтшулер Л.В., Павловский М.Н., Дракин В.П. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. Вып. 2. С. 400–408.
- [11] Павловский М.Н., Дракин В.П. // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 5. С. 169–172.
- [12] Альтшулер Л.В., Крупников К.К., Леденев Б.Н., Жучигин В.И. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. Вып. 4. С. 874–885.
- [13] Дудолодов И.П., Ракитин В.И., Сутулов Ю.Н., Телегин Г.С. // ПМТФ. 1969. N 4. С. 148–151.
- [14] Справочник химика. Т.1. М.: Госхимиздат, 1962.
- [15] Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. // Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича
Киев

Поступило в Редакцию
22 июля 1991 г.