

На правах рукописи

**ЯКУШЕВ Владислав Владиславович**

**УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C<sub>60</sub>,  
КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА И  
НИТРИДА КРЕМНИЯ**

01.04.17 – Химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Черноголовка

2008

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
Уткин Александр Васильевич

Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук,  
Долгобородов Александр Юрьевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Трофимов Владимир Сергеевич

Ведущая организация: Объединенный институт высоких температур РАН

Защита диссертации состоится «11» июня 2008 г.

в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.092.01. при Институте  
структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г.  
Черноголовка, Московской области, ул. Институтская, 8, Институт структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

## Общая характеристика работы

**Актуальность.** Традиционные методы исследования материалов при высоких давлениях ориентированы в основном на проведение экспериментов в статических условиях, позволяющих достигать давлений вплоть до 100 ГПа (в алмазных наковальнях) и температур до 3000 К. Динамические методы исследования не только дополняют статические данные, расширяя диапазон изменения термодинамических параметров, но и позволяют получить существенно новую информацию, в частности, о влиянии скорости деформирования на реологические свойства материалов. Это особенно важно при изучении сверхтвердых материалов, которые часто используются в условиях импульсного воздействия, где их поведение может принципиально отличаться от прогноза, основанного на результатах статических испытаний.

В данной работе исследуются ударно-волновые свойства веществ, высокоплотные фазы которых являются сверхтвердыми материалами: фуллерит  $C_{60}$ , нитрид бора и нитрид кремния. В настоящее время имеется большое количество работ по исследованию этих материалов в статических условиях, однако, информация по их динамическому нагружению практически отсутствует. В частности, нет данных по ударной сжимаемости фуллерита  $C_{60}$ ; нет достоверной информации об упругопластических и прочностных свойствах кубического нитрида бора; отсутствуют данные о влиянии разогрева при ударно-волновом сжатии пористого нитрида кремния на давление начала фазового перехода из графитоподобной фазы в кубическую.

Фуллерит, согласно появившимся в литературе сообщениям [1,2], может быть использован для получения высокопрочного материала. Было обнаружено, что при высоких давлениях и температурах образуются наноконпозиты из алмазоподобной ( $sp^3$ ) и графитоподобной ( $sp^2$ ) аморфных фаз [3]. Причем, полученные наноконпозиты имеют чрезвычайно высокие механические характеристики: твердость, сравнимую с показателями для лучших монокристаллов алмаза, а трещиностойкость в два раза превышающую алмазную [3]. В связи с этим интерес представляет исследование возможного перехода фуллерита в алмаз или алмазоподобные фазы при динамическом нагружении.

Нитрид бора и материалы на его основе используются для изготовления абразивного инструмента, а также сверхтвердого режущего инструмента при обработке сталей и сплавов черных металлов. В таких условиях резцы подвергаются ударному воздействию, ускоряющему их износ. В связи с этим актуальным является исследование упругопластических и прочностных свойств нитрида бора при динамическом нагружении.

Нитрид кремния интенсивно исследуется в связи с его высокими механическими, электрическими и термическими характеристиками. Он обладает низким коэффициентом термического расширения и высокой термической стойкостью, что позволяет ему в отличие от аналогичных материалов, сохранять свою прочность при высоких температурах. Высокая химическая стойкость нитрида кремния обусловила его применение в тех областях промышленности, где используются агрессивные среды. До настоящего времени было известно две модификации нитрида кремния –  $\alpha$  и  $\beta$ . Недавно была открыта новая  $\gamma$  – модификация, которая, наиболее близка по твердости к нитриду бора и алмазу [4]. Ударно-волновой и детонационный синтез являются перспективными методами наработки высокоплотной  $\gamma$ -фазы нитрида кремния с целью ее дальнейшего исследования, и оптимизация этих процессов невозможна без исследования динамической сжимаемости этого материала.

Решение сформулированных задач является важным вкладом в область знаний о сверхтвердых материалах, чем и обусловлена актуальность данных исследований.

### **Цели работы.**

1. Экспериментальное определение ударной адиабаты и зависимости скорости звука от давления в фуллерите  $C_{60}$ . Исследование связи особенностей ударной сжимаемости фуллерита  $C_{60}$  с полиморфными превращениями.
2. Определение предела текучести и откольной прочности образцов из кубического нитрида бора, полученных высокотемпературным прессованием.
3. Построение ударной адиабаты пористых образцов из нитрида кремния. Исследование влияния разогрева пористого материала при ударном сжатии на давление перехода графитоподобной  $\beta$ -фазы нитрида кремния в кубическую  $\gamma$ -фазу.

**Научная новизна.** Впервые построена ударная адиабата фуллерита  $C_{60}$  и найдена зависимость скорости звука от давления, что позволило выявить фазовый переход при давлении 10 ГПа, соответствующий полимеризации, и начало образования алмазной фазы при 22 ГПа; определены динамический предел текучести и откольная прочность образцов из кубического нитрида бора; построена ударная адиабата пористых образцов нитрида кремния, и показано, что давление фазового перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  сильно зависит от температуры, причем при повышении температуры давление фазового перехода падает.

**Экспериментальная методика.** Получение этих уникальных данных стало возможным благодаря используемой в данной работе методике. Во-первых, регистрация скорости с помощью интерферометра VISAR позволяет с высокой разрешающей способностью измерить профили массовой скорости в ударных волнах, в частности структуру их фронтов, из анализа которых можно получить представления о кинетике фазовых переходов и характере упругопластического деформирования исследуемых материалов. Во-вторых, одновременная регистрация массовой скорости и скорости ударной волны дали возможность исследовать ударную сжимаемость и построить ударные адиабаты исследуемых веществ.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- Экспериментально измеренные ударно-волновые свойства фуллерита и интерпретация зарегистрированных особенностей на ударной адиабате и зависимости скорости звука от давления как следствие фазовых переходов в  $C_{60}$ .
- Регистрация профилей ударных волн в высокотвердом хрупком материале – кубическом нитриде бора с целью определения динамического предела текучести и величины откольной прочности.
- Исследование влияния температуры ударно-волнового сжатия пористых образцов нитрида кремния на давление фазового перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  фазы в кубическую модификацию.

**Практическая ценность.** Практическая ценность исследования сверхтвердых материалов, таких как высокоплотные фазы фуллерита  $C_{60}$ , нитрида бора и нитрида кремния, имеет большое значение. В данной работе показано, что при ударно-волновом нагружении фуллерита до давлений порядка 30 ГПа наблюдается резкий скачок скорости звука в несколько раз, что свидетельствует об образовании высокоплотной фазы, возможно алмазного нанокристаллического композита, которая может обладать высокими прочностными характеристиками. Интерес представляет ее дальнейшее исследование с целью определения возможности применения в промышленности как сверхтвердого материала.

Применение плотных модификаций нитрида бора востребовано в тех областях техники, где материалы могут испытывать сильные механические нагрузки, в частности динамические (ударные). В связи с этим, необходимо исследовать упругопластические и прочностные свойства нитрида бора, такие как предел текучести и откольная прочность. В настоящее время нитрид бора используется в качестве материала для изготовления абразивного инструмента и сверхтвердого режущего инструмента для обработки сталей и сплавов черных металлов. Значительным его преимуществом перед алмазом является бóльшая устойчивость по отношению к черным металлам. Также рассматривается возможность применения нитрида бора в качестве оптических окон в установках по исследованию позитронных пучков, где они (окна) могут испытывать гидродинамический удар расплавленного свинца и подвергаться откольному разрушению.

Нитрид кремния используется в тех областях техники, где требуется сочетание максимальных механической, термической и химической устойчивостей. Еще одно преимущество нитрида кремния - низкий коэффициент термического расширения. В промышленности применяются изделия из  $\alpha$  - и  $\beta$  – модификаций нитрида кремния, спеченных с различными добавками. Сверхтвердая  $\epsilon$  – модификация в настоящее время исследуется на возможность ее производства и применения в промышленности.

### **Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались и обсуждались на XLVI научной конференции МФТИ 2003 г.; на конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина (ИПХФ РАН, Черноголовка 2003); на XIII симпозиуме по горению и взрыву (ИПХФ

РАН, Черноголовка 2005); на XXI Международной конференции «Уравнения состояния вещества» (Эльбрус, 1-6 марта 2006 г.); на IV Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Новый Афон, 22 июля - 1 августа 2006 г.); на Всероссийской школе - семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых (ИСМАН РАН, Черноголовка 2003, 2004, 2005, 2006 гг.); на XXII Международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество» (Эльбрус, 1-6 марта 2007 г.); на IX Международной конференции «Забабахинские научные чтения», сентябрь 2007, Снежинск, Челябинская обл., Россия; на Второй Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», (Москва октябрь 2007); на XV Международной конференции «Shock Compression of Condensed Matter» (июнь 2007, Гавай, США); на XXIII Международной конференции «Уравнения состояния вещества» (Эльбрус, 1-6 марта 2008 г.). По теме диссертации опубликовано 26 научных работ, в том числе 10 статей и 16 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа объемом 143 страницы состоит из введения, четырех глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы работы, и списка литературы из 104 библиографических единиц. В работе содержится 84 рисунка и 2 таблицы.

### **Содержание работы**

Во **введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы, описана структура диссертации, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава.** Первая глава посвящена обзору существующих моделей и методов исследования пластического деформирования и полиморфных превращений в ударных волнах, а также явления откола.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов исследования и использованных экспериментальных методик. В частности, подробно описаны методики определения скорости ударной волны в образце и скорости звука в ударно сжатом веществе.

В качестве объектов исследования были взяты образцы из прессованного и поликристаллического фуллерита  $C_{60}$ , однослойные и двуслойные образцы из кубического нитрида бора и образцы из нитрида кремния.

Образцы фуллерита  $C_{60}$  были изготовлены путем прессования мелкодисперсного поликристаллического порошка фуллерита  $C_{60}$  (характерный размер частиц  $\sim 10$  мкм) в гидростатической камере высокого давления при давлении 1 ГПа [5]. Образцы имели диаметр 25 мм и толщину 1.5-4.5 мм. Плотность образцов составляла  $1.64 \text{ г/см}^3$ .

Образцы нитрида бора были изготовлены в аппарате «двойной тороид – 35» при давлении 7 – 8 ГПа, температуре 1700 – 1800 °С и времени выдержки 2 мин. Образцы имели диаметр 12,7 – 14 мм и толщину 2-4,5 мм. Плотность образцов составляла  $3,40 – 3,45 \text{ г/см}^3$ . Уникальная технология изготовления образцов кубического нитрида бора имеет патент [6].

Образцы гексагональной модификации нитрида кремния ( $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ ) были изготовлены путем прессования мелкодисперсного порошка нитрида кремния, полученного методом СВС, в камере высокого давления при давлении 2 ГПа, температуре 1600 °С и времени выдержки 10 минут. Плотность образцов составляла  $2,72 \text{ г/см}^3$ , что соответствует остаточной пористости около 15 %. Образцы имели диаметр 12 мм и высоту 2 мм.

Схема экспериментальной сборки, использованной для определения ударных адиабат, исследования фазовых переходов и предела текучести представлена рис. 1.

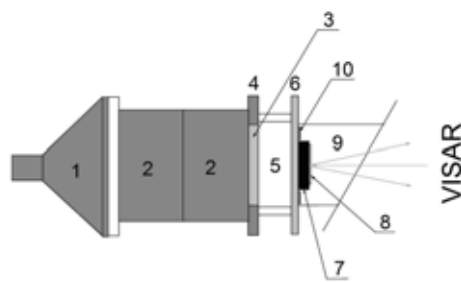


Рис. 1. Схема сборки 1.

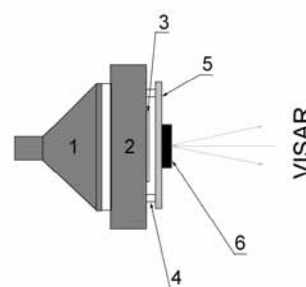


Рис. 2. Схема сборки 2.

Ударные волны в образцах (7) создавались алюминиевыми ударниками (3), разогнанными продуктами взрыва (2) до скоростей, не превышающих 5,3 км/с. Регистрация профилей скорости образец-вода осуществлялась лазерным измерителем скорости VISAR на границе с водяным окном (9). Для отражения зондирующего излучения на поверхность образца наклеивалась алюминиевая фольга (8) толщиной

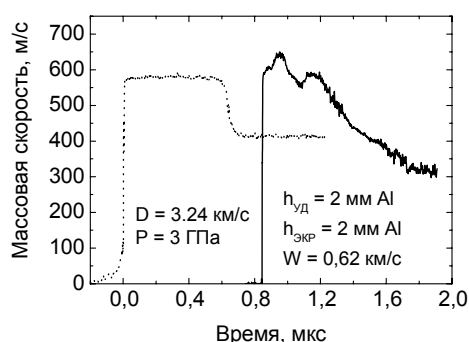
7 мкм. Одновременно с массовой скоростью измерялась скорость ударной волны. С этой целью на поверхность экрана со стороны образца приклеивался поляризационный датчик (10), регистрирующий момент входа ударной волны в образец. Параметры нагружения варьировались путем изменения количества заряда взрывчатого вещества (2), материала экрана (6) и толщин ударника (3) и экрана.

Для исследования откола в нитриде бора использовалась сборка, представленная на рис.2. Ударные волны в образцах (6) создавались алюминиевыми ударниками (3) толщиной 400 мкм, разогнанными в результате отскока от стального ослабителя (2), через алюминиевые экраны (5). Отражение зондирующего луча лазера происходило непосредственно от полированной поверхности образца.

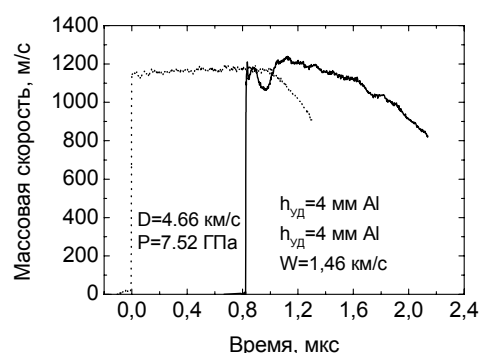
**В третьей главе** изложены результаты экспериментов по регистрации волновых профилей в образцах фуллерита  $C_{60}$ , кубического нитрида бора и нитрида кремния.

#### Фуллерит $C_{60}$ .

На рис. 3 - 6 приведены некоторые результаты экспериментов в порядке увеличения давления нагружения от 3 до 35,5 ГПа. На каждом из графиков представлены два профиля массовой скорости, соответствующие ударной волне, входящей в образец (пунктирная линия) и волне, регистрируемой на выходе из образца (сплошная линия). Указаны скорость ударной волны  $D$  и давление  $P$  в образце, а также материалы, из которых сделаны ударник и экран, их толщины и скорость ударника. На каждом профиле виден ударный скачок, область постоянных либо осциллирующих относительно среднего значения параметров (полочка) и спад скорости, обусловленный приходом волны разгрузки.



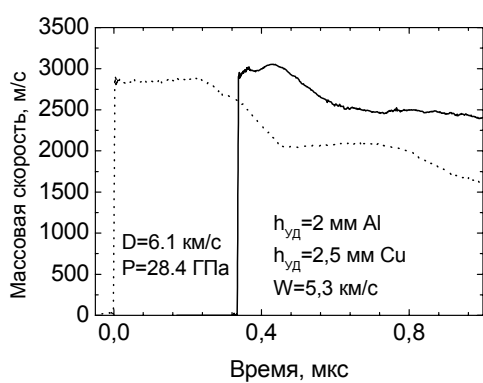
**Рис. 3.** Профиль скорости границы образец-вода при давлении 3 ГПа.



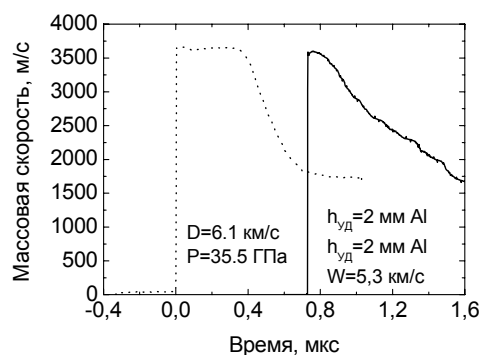
**Рис. 4.** Профиль скорости границы образец-вода при давлении 7,5 ГПа.

На рис. 3 - 4 представлены профили скорости соответствующие области низких давлений.

Наблюдаемые ниже 10 ГПа на профилях массовой скорости характерные колебания за ударным скачком (рис. 3 - 4) не связаны с какими-либо фазовыми превращениями, а обусловлены, вероятно остаточной пористостью образцов, которая не превышала 3%. При дальнейшем повышении давления нагружения ситуация принципиально не изменяется. Особенности на профилях массовой скорости появляются вновь при давлениях около 30 ГПа (рис.5): наблюдается ударный скачок до скорости 2.7 км/с (что соответствует давлению 22 ГПа), а затем, в течение ~ 40 нс, медленное возрастание скорости. Причем подобная структура фронта ударной волны является стационарной.



**Рис. 5.** Профиль скорости границы образец-вода при давлении 28,4 ГПа.



**Рис. 6.** Профиль скорости границы образец-вода при давлении 35,5 ГПа.

При дальнейшем повышении давления до 35 - 46 ГПа (рис. 6) эта особенность исчезает, и конечное состояние достигается непосредственно в ударном скачке.

#### Кубический нитрид бора.

#### Предел текучести.

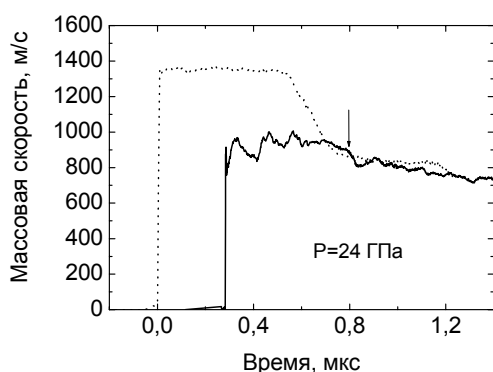
Исследования проводились как на однородных, так и на двуслойных образцах. Некоторые результаты экспериментов по определению предела текучести представлены на рис. 7-10. На каждом из рисунков приведены два профиля скорости, соответствующие ударной волне, входящей в образец и волне, регистрируемой на выходе из образца.

Для некоторых образцов BN их диаметр превосходил толщину всего в 3-4 раза, поэтому на профилях массовой скорости с некоторого момента времени,

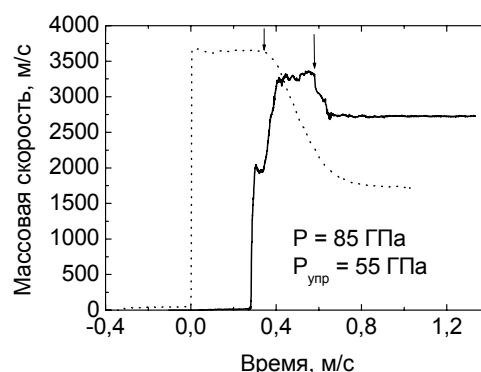
указанного стрелкой, происходит нарушение одномерности процесса, обусловленное приходом волны разгрузки с боковой поверхности образца. Зависимость скорости от времени, соответствующую неоднородному течению, проанализировать достаточно сложно и в данной работе она не обсуждается.

На рис. 7-8 приведены профили массовой скорости в экспериментах с однослойными образцами.

Эксперимент на рис.7 соответствует области упругого деформирования ВН. Давление нагружения составляет 24 ГПа. За ударным скачком наблюдаются характерные осцилляции, связанные с остаточной пористостью образцов (< 3%).



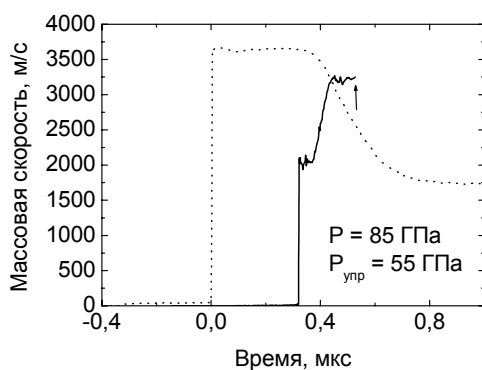
**Рис.7.** Профиль скорости границы образец-вода в упругой области. Однослойный образец.



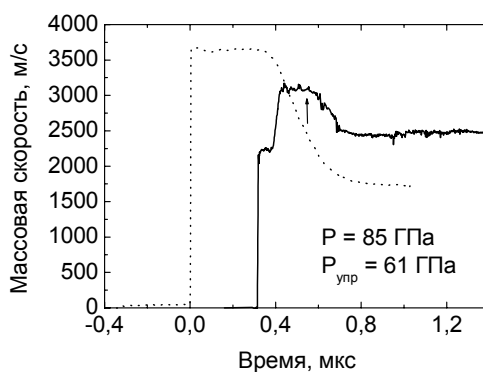
**Рис.8.** Профиль скорости границы образец-вода в пластической области. Однослойный образец.

В эксперименте на рис. 8 средняя амплитуда ударной волны выше и составляет 85 ГПа, четко регистрируется расщепление фронта с образованием двухволновой конфигурации вследствие перехода материала образца в область упругопластичности. Амплитуда упругого предвестника составляет  $55 \pm 2$  ГПа. За фронтом упругого предвестника наблюдается характерный «зуб» текучести.

Эксперименты с двухслойными образцами производились в двух постановках (рис.9-10). В первом случае нагружение осуществлялось со стороны «смесового» слоя, а регистрация со стороны однородного (рис.9), во втором случае наоборот (рис.10).



**Рис.9.** Профиль скорости границы образец-вода при регистрации со стороны однородного слоя. Двуслойный образец.

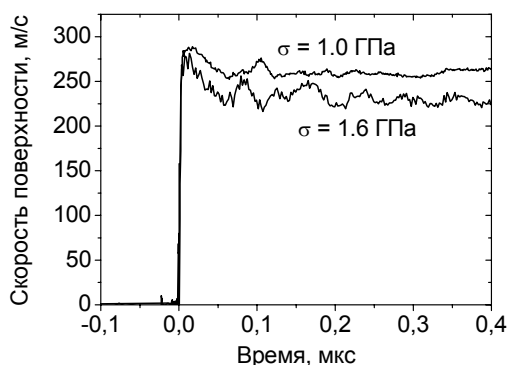


**Рис.10.** Профиль скорости границы образец-вода при регистрации со стороны смешанного слоя. Двуслойный образец.

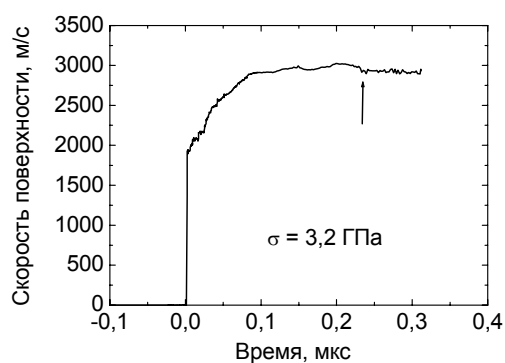
Независимо от ориентации образцов в обоих случаях наблюдается двухволновая конфигурация. Однако на рис. 9 амплитуда упругого предвестника составляет  $55 \pm 2$  ГПа, а на рис.10 она выше и составляет  $61 \pm 2$  ГПа. Также наблюдаются структурные различия за фронтом упругого предвестника. На рис.9 наблюдается «зуб» текучести с последующими колебаниями, а на рис. 10 плавное нарастание скорости.

#### Откольная прочность.

На рис.11-12 представлены типичные результаты экспериментов по исследованию откольной прочности BN в виде профилей скорости свободной поверхности образцов. Эксперименты проводились как в области упругого (рис.11), так и упругопластического (рис.12) деформирования на однослойных образцах.



**Рис.11.** Профили скорости свободной поверхности образцов BN в области упругого деформирования.

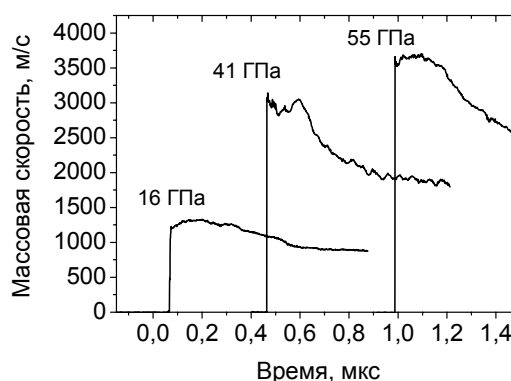


**Рис.12.** Скорость свободной поверхности образцов BN в области упруго-пластического деформирования.

На рис.11 представлены профили скорости, соответствующие упругому деформированию BN. После ударного скачка наблюдается, спад скорости, отражающий форму исходного импульса сжатия, затем регистрируется откольный импульс и последующие осцилляции. На рис.12 представлен профиль, соответствующий упруго-пластическому деформированию BN. Здесь четко виден упругий предвестник и пластическая волна, откольный импульс отмечен стрелочкой. Зная максимальное значение скорости и её величину непосредственно перед откольным импульсом, можно определить откольную прочность исследованных образцов.

#### Нитрид кремния.

На рис.13 представлены типичные результаты экспериментов. На каждом из приведенных профилей массовой скорости, для давлений 16, 41 и 55 ГПа, регистрируется ударный скачок, область постоянных параметров и разгрузка. Осцилляции за ударным скачком обусловлены пористостью материала образцов.



**Рис.13** Профили массовой скорости в экспериментах с нитридом кремния.

Во всех опытах с образцами  $C_{60}$ , BN и  $Si_3N_4$  наряду с массовой скоростью регистрировалась и скорость ударной волны.

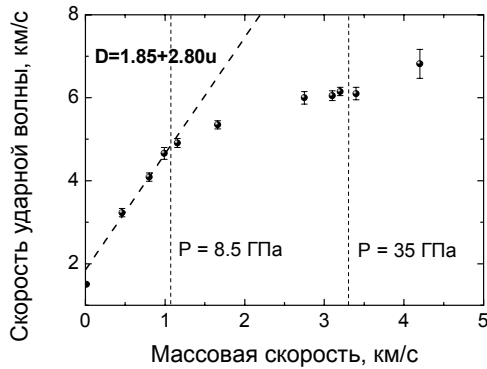
**В четвёртой главе** обсуждаются полученные результаты экспериментов.

#### Фуллерит $C_{60}$

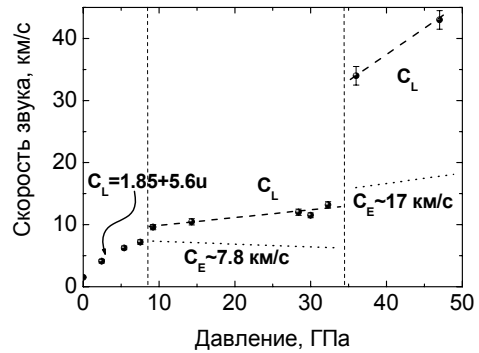
В результате экспериментов были построены ударная адиабата фуллерита в координатах скорость ударной волны – массовая скорость ( $D-u$ ) и зависимость лагранжевой  $C_L$  и эйлеровой  $C_E$  скоростей звука от давления  $P$  (рис. 14 – 15).

Ударная адиабата фуллерита имеет ряд особенностей. При давлении ниже 10 ГПа ( $u \approx 1$  км/с) наблюдается почти линейная зависимость  $D$  от  $u$ :  $D=1.85+2.8u$ , км/с. В окрестности 10 ГПа наблюдается излом на ударной адиабате. В интервале давлений от 19 до 35 ГПа ( $2$  км/с  $<u<$   $3.5$  км/с)  $D$  незначительно возрастает, оставаясь

практически постоянной, и вновь начинает увеличиваться при дальнейшем повышении давления.



**Рис.14.** Ударная адиабата  $C_{60}$ .



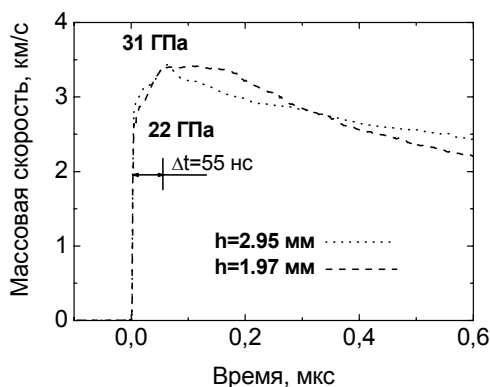
**Рис.15.** Зависимость скорости звука в  $C_{60}$  от давления.

Характер зависимости  $C_L(P)$  также подтверждает тот факт, что в окрестности 10 ГПа происходит резкое изменение свойств фуллерита при ударно-волновом воздействии, проявляющееся, в частности, в увеличении скорости звука почти в 1.5 раза. Второй скачок скорости звука, при котором она увеличивается более чем в 2 раза, наблюдается при 35 ГПа. В интервале давлений 10 ÷ 30 ГПа  $C_L(P)$  практически постоянна.

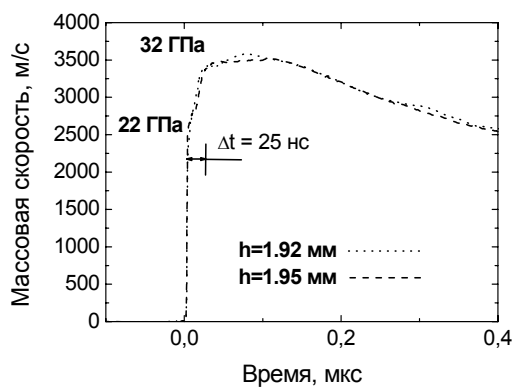
Особенность в окрестности 10 ГПа обусловлена, вероятно, началом процессов полимеризации молекул фуллерена  $C_{60}$ , что согласуется с результатами статических исследований, согласно которым, скорость звука в полимерах возрастает.

Резкое увеличение скорости звука при давлении выше 35 ГПа обусловлено, вероятно, полным завершением превращения фуллерита в алмаз или плотную алмазоподобную модификацию углерода. Начинается этот фазовый переход при 22 ГПа, что приводит к уширению фронта ударной волны (рис.16-17).

Можно было бы ожидать формирование двухволновой конфигурации, как это имеет место при фазовом переходе графит – алмаз, но эксперименты показали, что этого не наблюдается. Формируется стационарная волна, состоящая из ударного скачка (до давления 22 ГПа) и последующего относительно медленного роста параметров в течение характерного времени 25 - 55 нс, зависящего от структуры образцов.



**Рис. 16.** Профили массовой скорости при различной толщине  $h$  образцов.



**Рис.17.** Профили массовой скорости при практически совпадающей толщине  $h$  образцов.

Одной из причин отсутствия закрытой области на ударной адиабате фуллерита, что необходимо для формирования двухволновой конфигурации, может быть остаточная пористость исследованных образцов.

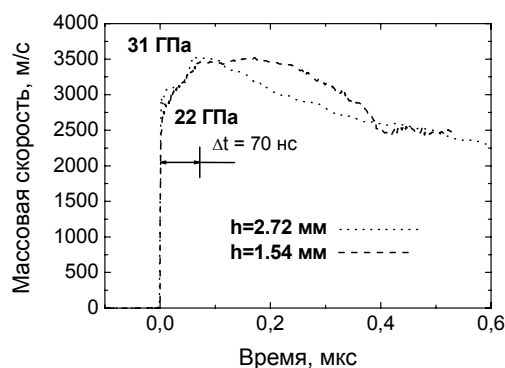
Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты с поликристаллическими образцами (рис.18), которые показали, что структура ударного скачка качественно совпадает с тем, что наблюдается для прессованных образцов.

Таким образом, закрытая область на ударной адиабате фуллерита отсутствует.

#### Кубический нитрид бора

#### Предел текучести.

Во всех экспериментах при давлении выше 60 ГПа регистрируется двухволновая конфигурация, обусловленная упругопластическими свойствами кубического нитрида бора. Скорость упругого предвестника совпадает в пределах погрешности с продольной скоростью звука  $C_1$ , измеренной при нормальных условиях, и составляет около 15 км/с, как и должно быть при упругопластическом деформировании.



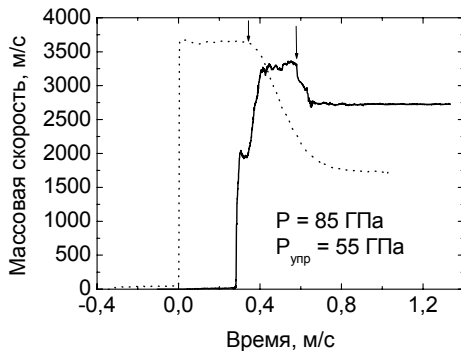
**Рис. 18.** Профили массовой скорости в экспериментах с поликристаллическими образцами фуллерита.

Предел текучести образцов определялся по амплитуде упругого предвестника  $\sigma_{HEL}$  по следующей формуле [7]:

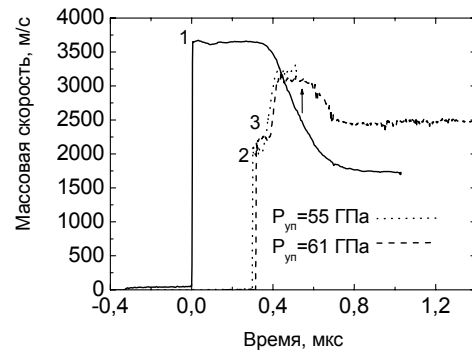
$$\tau_{ep} = \sigma_{HEL} \frac{1-2\nu}{1-\nu}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Амплитуда упругого предвестника в экспериментах с однослойными образцами (рис.19) составила  $55 \pm 2$  ГПа, что соответствует пределу текучести  $41 \pm 1,5$  ГПа, рассчитанному по формуле (1) при значении коэффициента Пуассона для этих образцов  $0,19 \pm 0,02$



**Рис. 19.** Массовая скорость на границе образец-водяное окно в области упруго-пластического деформирования однослойного образца.



**Рис. 20.** Скорость на границе образец-водяное окно в области упруго-пластического деформирования при различной ориентации двухслойных образцов (2 и 3).

В экспериментах с двухслойными образцами (рис.20) амплитуда упругого предвестника выше, когда образец ориентирован таким образом, что нагружение производится со стороны однородного слоя, а регистрация со стороны смесового (профиль 3). В этом случае  $\sigma_{HEL}$  и  $\tau_{ep}$  составляют соответственно  $61 \pm 2$  ГПа и  $46 \pm 1,5$  ГПа. При смене ориентации образца на противоположную, амплитуда упругого предвестника такая же, как и для однородных образцов. Т.е. состав с бимодальным распределением частиц по размеру имеет более высокий предел текучести. Таким образом, проведенные измерения показали, что полученные величины предела текучести кубического нитрида бора сравнимы с таковыми для алмаза.

#### Откольная прочность.

Величина откольной прочности  $\sigma$  определялась из анализа профилей скорости

свободной поверхности. Расчет  $\sigma$  производился по формуле [7]:

$$\sigma = \rho_0 c_L (W_0 - W_m) / 2, \quad (2)$$

где  $W_0$  и  $W_m$  – значения скорости в ударном скачке и перед откольным импульсом соответственно,  $\rho_0$  – начальная плотность,  $c_L$  – продольная скорость звука при нулевом давлении.

Эта формула справедлива как в области упругости, так и при переходе в область упруго-пластичности, поскольку в проведенных экспериментах амплитуда ударной волны менее чем в 1.5 раза превышала предел текучести, поэтому при разгрузке материала разрушение происходит, как и при низком давлении, в упругой области.

Согласно проведенным экспериментам, откольная прочность в упругой области с характерной скоростью деформирования порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$  изменяется от опыта к опыту в широком диапазоне от 0.7 до 1.6 ГПа (рис.11).

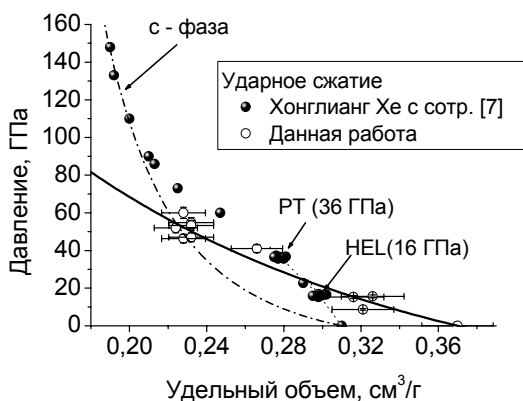
Низкие по сравнению с величиной предела текучести значения откольной прочности и большой их разброс от образца к образцу в области упругости связаны с гетерогенной структурой образцов из нитрида бора. В такой ситуации инициирование процесса разрушения носит случайный характер и сильно зависит от конкретного образца. Подобный результат является типичным для керамик при откольном разрушении [7].

В области упруго-пластического деформирования  $\sigma = 2.8 \pm 0.4$  ГПа (рис.12). Увеличение откольной прочности образцов в области упруго-пластичности связано, вероятно, с деформационным упрочнением материала. Здесь наблюдается меньший разброс значений величины откольной прочности.

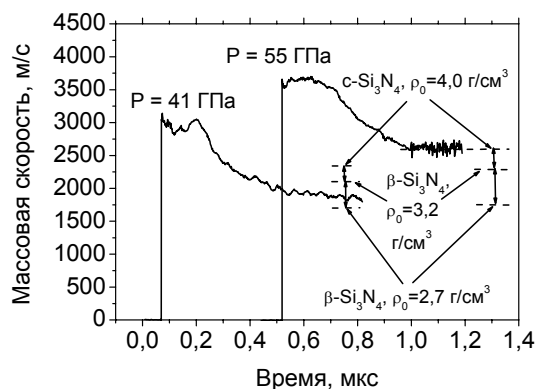
Таким образом, несмотря на высокое значение динамического предела текучести образцов, они обладают небольшим по сравнению с величиной предела текучести сопротивлением на разрыв.

#### Нитрид кремния.

Одновременное измерение скорости ударной волны и массовой скорости позволило, по результатам проведенных экспериментов построить ударную адиабату пористых образцов нитрида кремния. На рис. 21 полученные экспериментальные данные (светлые точки, сплошная линия) представлены вместе с ударной адиабатой сплошных образцов (черные точки) из нитрида кремния взятой из статьи [8].



**Рис. 21.** Ударные адиабаты сплошных и пористых образцов нитрида кремния.



**Рис. 22.** Перепад массовой скорости в волне разгрузки при различных давлениях.

Начальный участок адиабаты сплошных образцов соответствует исходной  $\beta$  – фазе. Предел упругости Гюгонио (HEL) достигается при давлении 16 ГПа. Фазовый переход в с-фазу (PT) начинается при давлении около 36 ГПа, и при более высоком давлении наблюдается область смешанных фаз.

На ударной адиабате пористых образцов трудно заметить какие-либо особенности. Она выходит из точки соответствующей большему значению удельного объема, чем адиабата сплошных образцов, как это и должно быть. Полого подходит к ударной адиабате сплошных образцов и пересекает ее при давлении около 25 ГПа. Далее идет строго под адиабатой сплошных образцов вплоть до максимального давления 60 ГПа, достигнутого в экспериментах.

На ударной адиабате сплошных образцов выше 36 ГПа хорошо видна закрытая область. Можно было бы предположить наличие закрытой области и на ударной адиабате пористых образцов. Это должно было бы проявиться на профилях массовой скорости в виде двухволновой конфигурации, чего в экспериментах не наблюдалось (рис.13). Таким образом, закрытая область на ударной адиабате пористых образцов отсутствует. Следует также отметить, что схлопывание пор в материале с высокой твердостью, каким является нитрид кремния, требует приложения высоких давлений, поэтому ударная адиабата пористых образцов идет достаточно высоко даже при плотностях, меньших плотности сплошного образца.

Известно, что ударная адиабата пористого вещества должна лежать выше ударной адиабаты сплошного во всем интервале давлений. Это связано с

разогревом пористого материала образца в ударной волне. Однако это положение может нарушаться, если имеет место фазовый переход. Как и происходит в нашем случае. Значительный уход вниз по давлению ударной адиабаты пористых образцов связан, вероятно, со снижением давления начала перехода с ростом температуры. Также на рисунке представлена ударная адиабата с-фазы (штрихпунктирная линия) построенная по данным работы [8] и продолженная в область низких давлений. Видно, что ударная адиабата пористых образцов упирается в ударную адиабату с-фазы. Это позволяет сделать заключение о том, что фазовый переход в пористых образцах завершается полностью уже при давлении в 55 ГПа. Это же подтверждается и из анализа перепада массовой скорости в волне разгрузки на профиле с амплитудой 55 ГПа (рис.22). В то время как авторы статьи [8] утверждают, что для сплошных образцов фазовый переход завершается предположительно лишь при 180 ГПа.

Информация о фазовом превращении при ударно-волновом нагружении может быть получена на основе анализа характера разгрузки на регистрируемых профилях массовой скорости (рис.22). При ударно-волновом нагружении, когда имеет место фазовый переход, изменяется сжимаемость материала, а вместе с ней и величина перепада массовой скорости в волне разгрузки  $\Delta w$ . Из анализа волновых взаимодействий на диаграмме давление  $P$  - массовая скорость и были оценены величины перепадов массовой скорости  $\Delta w$  при различных давлениях для трех крайних случаев:

1 → уплотнение пористого материала образца в ударной волне не происходит, т.е. состояние образца после разгрузки совпадает с его состоянием до нагружения,

2 → происходит уплотнение  $\beta$ -фазы до ее максимальной плотности от  $\rho_0=2,7$  г/см<sup>3</sup> до  $\rho_0=3,2$  г/см<sup>3</sup> без фазового перехода,

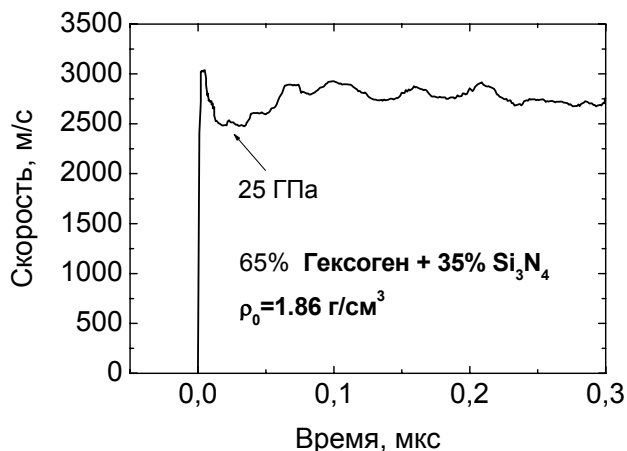
3 → фазовый переход проходит полностью, вся  $\beta$ -фаза переходит в с-фазу.

Согласно проведенному анализу при давлении нагружения 41 ГПа (рис. 22) перепад массовой скорости  $\Delta w$  в разгрузке на профиле лежит в пределах погрешности по середине между значениями для случаев "1" и "2". Следовательно, происходит лишь частичное уплотнение пористого материала. При давлении нагружения 55 ГПа  $\Delta w$  совпадает с расчетным значением для с-фазы (случай "3"), что говорит о полном или практически полном завершении фазового превращения, если предположить, что при

столь высоких температурах все ограничивается переходом  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу без других процессов, например диссоциации.

Сильное влияние температуры на кинетику фазового перехода подтверждают также эксперименты по детонационному синтезу  $\alpha$ -фазы.

В этих экспериментах исследуется структура детонационной волны, распространяющейся в смеси гексогена с порошком  $\beta$ -фазы нитрида кремния. Типичный профиль такой волны представлен на рис.23. Здесь виден хиппик, с последующими колебаниями скорости,



**Рис. 23.** Профиль детонационной волны в смеси гексоген-нитрид кремния.

обусловленными переотражением волн в алюминиевой фольге, которая использовалась для отражения лазерного излучения. Несмотря на то, что давление в точке Чепмена-Жуге меньше давления фазового перехода (36 ГПа) и равно 25 ГПа, в сохраненных продуктах взрыва присутствует  $\alpha$ -фаза нитрида кремния. Целесообразно полагать, что это связано с сильным влиянием разогрева частичек нитрида кремния в детонационной волне на давление фазового перехода.

С целью оценки температуры разогрева сплошных образцов было построено уравнение состояния  $\beta$ -фазы нитрида кремния. Использовалось уравнение состояния Ми-Грюнайзена с постоянными коэффициентом Грюнайзена  $\Gamma$  и теплоемкостью  $C_V$ :

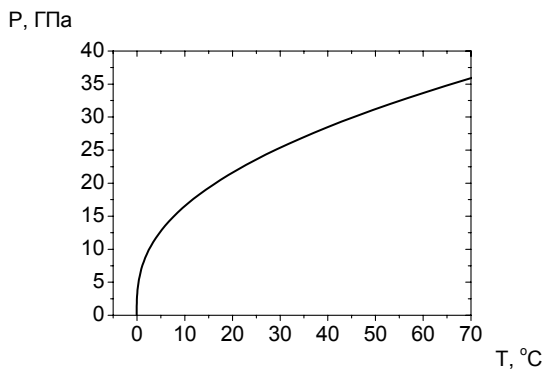
$$P = P_x + \frac{\Gamma}{V}(E - E_x) = P_x + \frac{\Gamma}{V}C_V\Delta T \quad (3)$$

Кривая холодного сжатия  $P_x$  бралась в форме Мурнагана-Берча:

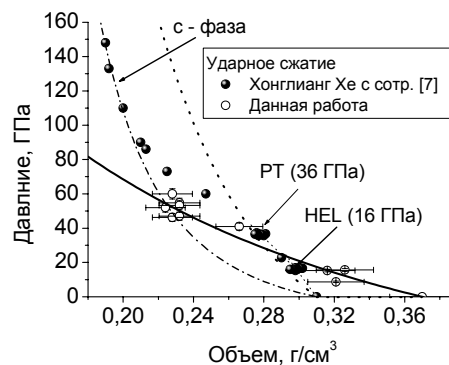
$$P_x = \frac{3}{2}K_0(x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[ 1 - \frac{3}{4}(4 - K_1)(x^{-2/3} - 1) \right], \quad (4)$$

где  $K_0=237$  ГПа,  $K_1=4$ .

С помощью уравнения состояния была построена ударная адиабата в координатах  $P(T)$  (рис.24).



**Рис. 24.** Ударная адиабата в координатах P-T для сплошных образцов нитрида кремния.



**Рис. 25.** Определение температуры ударного сжатия пористых образцов нитрида кремния.

Из рисунка видно, что при давлении начала фазового перехода для сплошных образцов 36 ГПа, температура разогрева составляет около 70 °С. В данном расчете ударная адиабата построена с учетом только объемной деформации. Вклад в разогрев за счет формоизменения материала не учитывается.

Построение уравнения состояния пористого вещества представляется трудной задачей без проведения дополнительных экспериментов. Поэтому оценка температуры разогрева пористых образцов производилась по разности площадей под лучом Михельсона, проведенным в точку на ударной адиабате и под кривой холодного сжатия нитрида кремния (рис.25) с последующим делением этой разности на теплоемкость  $\beta$ -фазы нитрида кремния, которая составляет  $\sim 700$  Дж/(кг\*К). Для пористого вещества предполагалось, что кривая холодного сжатия (штриховая линия на рис. 25) совпадает с осью V вплоть до схлопывания всех пор, а при дальнейшем уменьшении объема проходит также как и для сплошного вещества (4). Рассчитанная таким образом температура является оценкой сверху. Расчет проводился для точки пересечения ударных адиабат пористого и сплошного вещества при 25 ГПа, где, как предполагается, начинается фазовый переход в пористых образцах. Согласно проведенным оценкам, разогрев пористого вещества составил не более 1500 К.

## **Основные результаты работы**

1. С использованием лазерного интерферометра VISAR и поляризационных датчиков, отработана методика одновременного измерения скорости ударной волны в образце и массовой скорости. Применение этой методики позволило провести исследования ударноволновых свойств фуллерита, нитрида кремния и кубической фазы нитрида бора.

### **Фуллерит C<sub>60</sub>:**

2. Впервые получена ударная адиабата и зависимость скорости звука от давления в диапазоне 3 – 47 ГПа.
3. Показано, что фазовое превращение фуллерита в алмазоподобную модификацию начинается при давлении 22 ГПа, причем закрытая область на ударной адиабате в области перехода отсутствует.
4. Обнаруженные особенности на ударной адиабате и зависимости скорости звука от давления при более низких давлениях связываются с полиморфными превращениями в фуллерите.

### **Кубический нитрид бора:**

5. Впервые измерен динамический предел текучести нитрида бора, который оказался сопоставимым с величиной для алмаза: в образцах различной структуры  $\tau_{ep}$  изменяется от 41 до 46 ГПа.
6. Измерена откольная прочность образцов в упругой области, которая оказалась сильно зависящей от гетерогенной структуры образцов и меняется от 0.7 до 1.6 ГПа. В области упругопластического деформирования откольная прочность испытывает меньший разброс значений и лежит в диапазоне 2.4 - 3.2 ГПа.

### **Нитрид кремния:**

7. Построена ударная адиабата пористых образцов  $\beta$  - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
8. Показано, что ударная адиабата пористых образцов пересекает ударную адиабату сплошных образцов при давлении около 25 ГПа.
9. Относительное положение ударных адиабат пористого и сплошного нитрида кремния связано с уменьшением давления фазового перехода из-за разогрева пористых образцов в ударной волне.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих**

**публикациях:**

1. В.В. Якушев, А.В. Уткин, В.В. Милявский, А.З. Жук, В.Е. Фортов. Ударная сжимаемость фуллерита  $C_{60}$ . // В сб. Международной конференции «VII Харитоновские тематические научные чтения», 14-18 марта 2005. РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Саров. С. 269-274
2. В.В. Милявский., А.В. Уткин, К.В. Хищенко, В.В. Якушев, А.З. Жук, В.Е. Фортов. Ударное сжатие и термодинамические свойства фуллерена  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах // В сб.: «Углеродные наноструктуры» / Под ред. Витязя П.А., Жданок С.А., Олехновича Н.М., Орловича В.А. и др. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2006. С. 169-174.
3. Милявский В.В., Уткин А.В., Хищенко К.В., Якушев В.В., Жук А.З., Фортов В.Е. Ударная адиабата и уравнение состояния фуллерита  $C_{60}$  // ФТВД, Т 17, №2, 2007, С. 36-41.
4. K.V. Khishchenko, V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, and V.E. Fortov. Equation of state and physical-chemical transformations of  $C_{60}$  fullerite at high pressures and temperatures // Diamond and Related Materials. Volume 16, Issues 4-7, April-July 2007, Pages 1204-1207.
5. V.V.Milyavskiy, K.V.Khishchenko, A.V.Utkin, G.E.Valiano, V.V.Yakushev, M.V.Zhernokletov, V.E.Fortov. Shock compression and equation of state of  $C_{60}$  fullerite. // Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter 2007. Ed. By M.Elert, M.D.Furnish, R.Chau, N.Holmes, J.Nguyen. Melville, New York, American Institute of Physics, 2007, Volume 955, P.75-78.
6. V.V.Yakushev, A.V.Utkin, A.N.Zhukov. Hugoniot and phase transition in silicon nitride porous samples. // Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter 2007. Ed. By M.Elert, M.D.Furnish, R.Chau, N.Holmes, J.Nguyen. Melville, New York, American Institute of Physics, 2007, Volume 955, P.205-208.

7. В.В.Якушев, А.В.Уткин, А.В.Ананьин, В.Ф.Таций, А.Н.Жуков, А.Н.Дремин, А.В.Бочко, Н.Н.Кузин. Откольная прочность образцов из нитрида бора. // В сб. «Физика экстремальных состояний вещества – 2006» под ред. Фортова В.Е., Ефремова В.П., Хищенко К.В., Султанова В.Г и др., С.98-99.
8. В.В. Якушев, А.В. Уткин, А.В.Ананьин, В.Ф. Таций, А.Н. Жуков, А.Н. Дремин, А.В. Бочко, Н.Н. Кузин. «Предел текучести и откольная прочность поликристаллического нитрида бора кубической модификации». // «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», №2, 2008, с. 17-21.
9. В.В.Якушев, А.В.Уткин, А.Н.Жуков. Ударная адиабата и фазовый переход в пористых образцах из нитрида кремния. // В сб. «Физика экстремальных состояний вещества – 2007» под ред. Фортова В.Е., Ефремова В.П., Хищенко К.В., Султанова В.Г и др., С.95-97.
10. В.В.Якушев, А.В.Уткин, А.Н.Жуков. Ударная адиабата пористых образцов из нитрида кремния. // В сб. «Физика экстремальных состояний вещества – 2008» под ред. Фортова В.Е., Ефремова В.П., Хищенко К.В., Султанова В.Г и др., С.101-103.

#### **Список литературы**

1. A.G Lyapin, V.V. Brazhkin et. al. Hardening of Fullerite C<sub>60</sub> during Temperature-Induced Polymerization and Amorphization under Pressure. // Applied Physics Letters, Volume 76, Issue 6, id. 712 (2000).
2. В.Д. Бланк, В.М. Левин, В.М. Прохоров, С.Г. Буга, Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная. Упругие свойства ультратвердых фуллеритов // ЖЭТФ, 1998, Т. 114, в. 4(10), с. 1365-1374.
3. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, Р.Н. Волошин и др. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита C<sub>60</sub> при высоком давлении. // Письма в ЖЭТФ, Т.69, вып.11, СС. 822-827.
4. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., et. al. Synthesis of cubic silicon nitrid // Nature. 1999, V. 400. P. 340–342.

5. В.В. Милявский, В. Н. Безмельницын, А. З. Жук и др. Технология изготовления полноплотных образцов поликристаллического фуллерена  $C_{60}$  диаметром до 80 мм.// Теплофизика высоких температур. Т. 39, №5, 2001. С. 843-845.
6. Патент РФ №2258101.
7. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортон В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах.- М.: Янус-К, 1996.- 408 с.
8. Hongliang He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirosaki, Isao Suzuki. Shock induced phase transition of  $\beta$ - $Si_3N_4$  to  $\alpha$ - $Si_3N_4$ . Physical Review B. Volume 62, Number 17. 2000.



Якушев Владислав Владиславович  
УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА Фуллерита  $C_{60}$ , Кубического нитрида бора и нитрида  
Кремния

Автореферат

Сдано в набор            г. Подписано в печать 06.05.08 г.  
Формат 60x90 1/16 Бумага офсетная. Печать офсетная  
Гарнитура "Ариал". Усл. печ. л. 1,5 Тир.100. Зак.172

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН  
142432, г. Черноголовка Московской области,  
пр-т. Академика Н.Н. Семенова, д.1.

