

PACS: 62.50.+p

В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош

ОЦЕНКА P, T -УСЛОВИЙ, РЕАЛИЗУЕМЫХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ УДАРНОМ СЖАТИИ НИТРИДА БОРА В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ АМПУЛЕ СОХРАНЕНИЯ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2004 года

Рассмотрены особенности ударного сжатия порошковых смесей BN и KCl в цилиндрической ампуле сохранения с центральным стержнем. Добавка KCl использована в соответствии с предложенным ранее методом высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) для дополнительного нагрева исследуемого вещества при сжатии и быстрого его охлаждения при разгрузке. Проведены оценки давлений и температур при многократном отражении ударной волны (УВ) от границ обрабатываемый материал–стенки ампулы. Показано, что основную роль в разогреве смеси играют первые три волны, создающие давление $P \approx 15$ GPa, а дальнейший рост давления до 30 GPa к существенному повышению температуры не приводит. Анализ данных показал, что на величины максимальной температуры разогрева смеси и температуры после разгрузки значительное влияние оказывает процесс плавления KCl. Превращение турбостратного BN в кубическую модификацию, регистрируемое после разгрузки, наблюдается только в том случае, когда доля KCl в смеси не ниже 80 mass%, а максимальная температура ограничена температурой плавления добавки.

Метод ВТУС для синтеза плотных фаз углерода и нитрида бора был предложен достаточно давно [1], но детальных исследований условий ударного сжатия, характерных для этого метода, не проводилось. Основная идея метода связана с использованием ионных соединений (KCl, KBr и др.) в качестве добавок к превращаемому веществу. Роль добавки состоит в том, что она должна способствовать нагреву смеси на стадии сжатия до высоких температур и охлаждению ее на стадии разгрузки. Эффективное охлаждение определяется высокими значениями сжимаемости и теплоемкости добавки и существенно зависит от степени ее сжатия по отношению к теоретической плотности (т.е. от максимального давления сжатия смеси). В реальных условиях максимальная температура разогрева смеси УВ зависит не только от величины давления, но в более сильной степени – от исходной пористости сжимаемого объекта и используемой схемы нагружения.

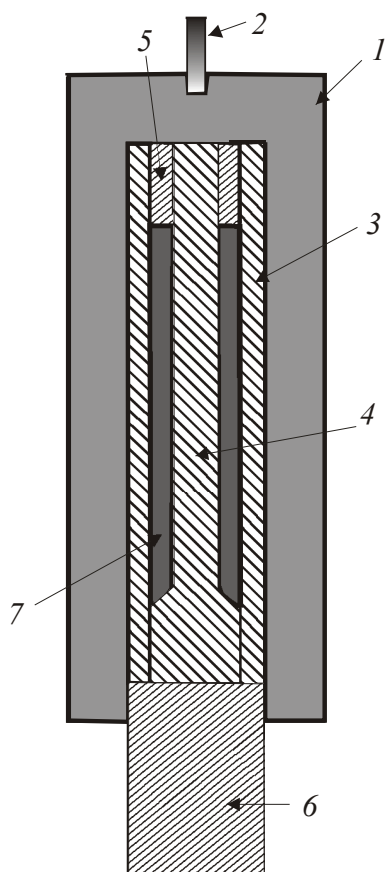


Рис. 1. Схема цилиндрической ампулы сохранения с центральным стержнем: 1 – ВВ, 2 – детонатор, 3 – стенка ампулы, 4 – центральный стержень, 5, 6 – заглушки, 7 – обрабатываемый материал

В настоящей работе представлены результаты исследования превращения графитоподобного нитрида бора в плотные модификации в условиях ВТУС и проведена оценка P,T -параметров сжатия смесей графитоподобного BN и KCl в цилиндрической ампуле с центральным стержнем (схема ампулы показана на рис. 1).

Для превращения использовали порошки BN, полученного методом карбамидного синтеза. По данным рентгенодифрактометрического исследования, для исходного BN была характерна низкая степень трехмерной упорядоченности структуры ($P_3 = 0-0.1$), определенная по методике [2]. Электронная микроскопия показала, что частицы порошка BN представляли собой пористые образования размерами от нескольких микрон до 1 мм, состоящие из кристаллитов размерами 3–10 нм (диаметр пор 200–500 нм). Смесь нитрида бора и соли до загрузки в ампулу размалывали в планетарной мельнице в течение 1 h. В размолотом порошке средний размер частиц составлял 5–7 μm , хотя встречались частицы соли размерами до 20 μm . Количество добавки KCl варьировали от 50 до 90 mass%. Плотность смеси в ампуле ρ_{00} соответствовала величине 0.335–0.4 от теоретической плотности ρ_0 (для разных экспериментов), т.е. пористость обрабатываемого порошка $m = \rho_0/\rho_{00} = 3-2.5$.

Рентгенофазовый анализ образцов после ВТУС и отмытки от соли показал, что исходный hBN превращается в кубическую модификацию, причем степень превращения существенно зависит от количества добавки KCl. При использовании в качестве взрывчатого вещества (ВВ) сплава ТГ(36/64) степень превращения уменьшалась до 0, если количество добавки было ниже 80% (рис. 2).

Исследования образцов после ВТУС методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии показали, что смесь (по крайней мере ее основная составляющая – соль) плавится в условиях сжатия (после взрыва образец состоит из оплавленных частиц, имеющих морфологию пористого шлака и размеры до нескольких миллиметров, рис. 3,а). При этом смесь не сплавлена в сплошной слиток, что говорит о недостаточности количества теплоты, выделяемой при сжатии, для полного расплавления смеси. Просвечивающая электронная микроскопия позволила обнаружить в продукте шарообразные микро-частицы (размерами менее 1 μm), которые представляют собой шарики соли с

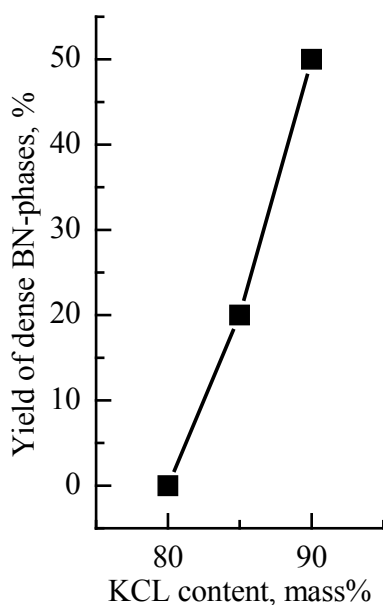


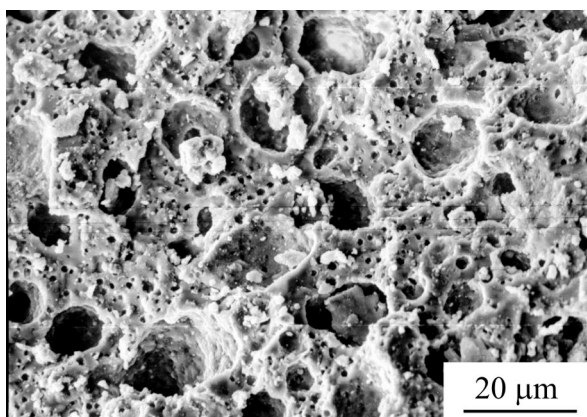
Рис. 2. Зависимость выхода плотных фаз BN от содержания в смеси добавки KCl

сжатии порошка KCl с $m = 2.5$. Приведенные соотношения размеров стержня, зазора, стенки и слоя ВВ соответствуют использованным в экспериментах. Сплошными линиями на схеме обозначены фронты волн, соответствующих первым этапам сжатия, которые, как показано ниже, дают основной вклад в разогрев материала. Тангенсы углов между нормалью к фронту и нормалью к оси ампулы определяли как отношение D_m/D_{vv} , где D_m – волновая скорость УВ в стенке или соли, а D_{vv} – скорость детонации. Тангенсы углов наклона поверхностей стенки и стержня определяли как u_m/D_{vv} , где u_m – массовая скорость УВ в стенке или соли. При достаточной толщине заряда ВВ фронт

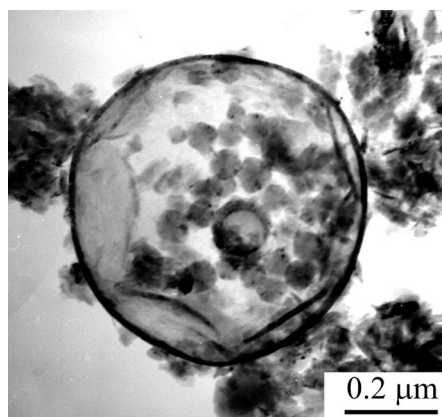
покрытием из *h*BN. После растворения соли остаются полые сферы из графитоподобного нитрида бора (рис. 3,б). Образование сферических частиц BN можно рассматривать как указание на локальное плавление нитрида бора и, следовательно, подъем температуры выше 3000 К.

Перейдем теперь к анализу режимов ударного сжатия.

Условия сжатия порошка в цилиндрической ампуле сохранения существенно отличаются от условий сжатия плоской волной. В используемой ампуле сохранения порошок находится в зазоре между внешней стенкой и центральным стержнем и испытывает многократное воздействие УВ, поэтому давление в рабочей смеси поднимается поэтапно. На рис. 4 показана схема расположения фронтов УВ в стенке ампулы и в зазоре с обрабатываемым материалом в некоторый момент времени при



а



б

Рис. 3. Особенности структуры смеси, обработанной УВ: а – оплавленная поверхность фрагмента материала, б – пустотелая микросфера BN с частицами перекристаллизованного *h*BN на поверхности

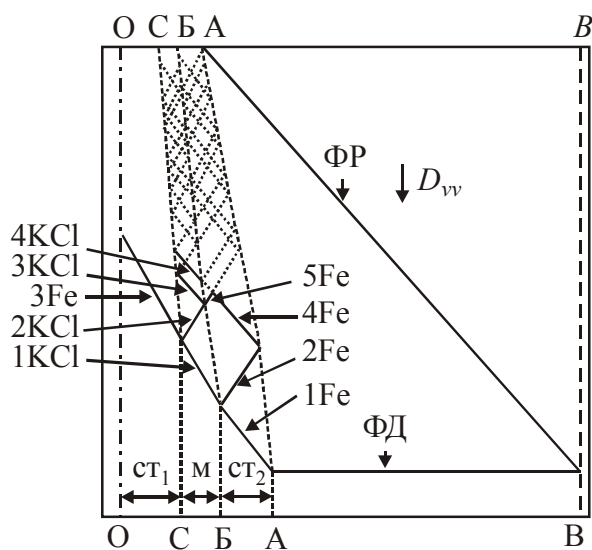


Рис. 4. Схема расположения фронтов УВ и волн разгрузки (сечение параллельно оси ампулы): ФД – фронт детонации, ФР – фронт разгрузки, D_{vv} – направление движения фронта детонации, (1–5)Fe – линии фронтов волн в стали, (1–4)KCl – линии фронтов в соли, ст₁ – центральный стержень, м – зазор с обрабатываемым материалом, ст₂ – стенка ампулы; ОО – ось ампулы, СС – граница стержень–зазор с материалом, ББ – граница зазор–стенка ампулы, АА – граница ампула–взрывчатое вещество, ВВ – граница взрывчатое вещество–воздух, пунктирные линии – фронты волн

разгрузки продуктов взрыва (линия ФР) выходит на стенку ампулы достаточно далеко от линии фронта детонации (ФД), и, таким образом, обрабатываемый материал подвергается воздействию многих волн, формирующихся при отражении первой УВ от поверхностей раздела соль–сталь. В рассмотренном варианте число волн в рабочем зазоре, образующихся на участке сжатия, превышает 30, примерно такое же число волн можно выделить и в стенке. Отметим, что мы не учитывали волны, выходящие из стержня после отражения в центральной части, т.е. рассматривали случай толстого стержня.

Для оценок температур необходимо определить давления, возникающие в зазоре с обрабатываемым материалом. Рассмотрим вначале процедуру нахождения давлений в порошке чистого KCl. Из литературы известны ударные адиабаты (УА) KCl с пористостью $m = 2.5$ [3,4]. На рис. 5,а показана такая адиабата (УА1), построенная в координатах давление–относительный объем ($P, V/V_0$) по данным [4]. В соответствии с теорией [4,5] УА1 построена выходящей из точки с координатами $P = 0, V/V_0 = 1$, соответствующей беспористому состоянию (предполагается, что пористость исчезает при малых P и участок адиабаты от $V/V_0 = 2.5$ до $V/V_0 = 1$ идет очень близко к оси абсцисс). Однако экспериментальные данные для углеродистых материалов [6] показывают, что УА порошков с малой плотностью могут достаточно далеко отстоять от оси абсцисс даже при сравнительно малых давлениях. Поэтому для KCl кроме УА1 мы построили еще два варианта ударной адиабаты – УА2 и УА3. Построение проводили следующим образом.

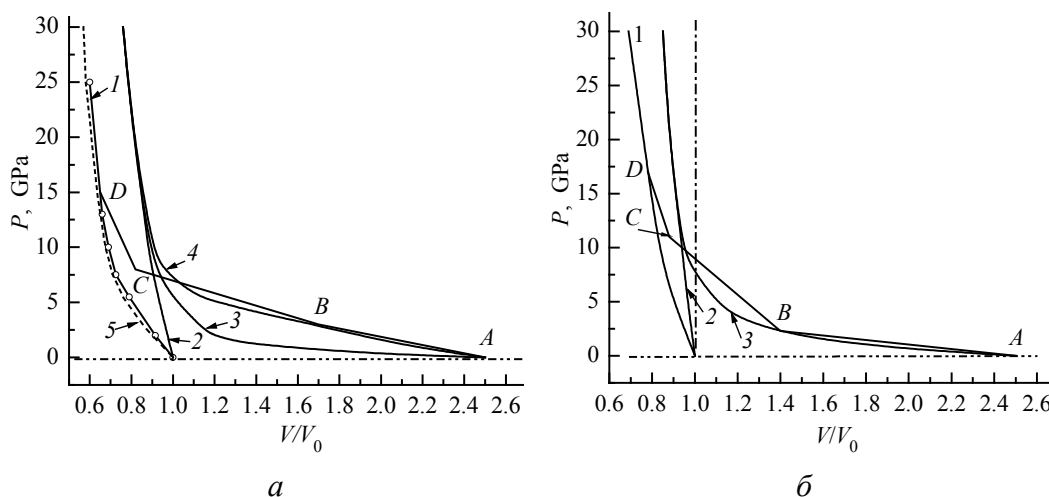


Рис. 5. Варианты УА в координатах $P(V/V_0)$, использованные при расчетах температур порошков: *а* – КСl: 1 – УА ($m = 1$), 2 – УА1 ($m = 2.5$), 3 – УА2 ($m = 2.5$), 4 – УА3 ($m = 2.5$), 5 – изотерма; *б* – ВN: 1 – УА ($m = 1$), 2 – УА1 ($m = 2.5$), 3 – УА2 ($m = 2.5$). Линии подъема давлений в трех первых волнах изображены только для вариантов УА3 КСl и УА2 ВN

Литературные данные по УА пористого КСl, представленные в [3,4] в виде зависимости $P(u)$ (u – массовая скорость) для $P > 9$ GPa, мы экстраполировали в область давлений ниже 9 GPa. Участок УА от 0 до 40 GPa аппроксимировали полиномом 2-й степени (УА2):

$$P = 0.72 \cdot 10^6 u^2 + 1000u^2.$$

Кроме того, для области давлений ниже 9 GPa использовали вариант аппроксимации $P = 1.8 \cdot 10^6 u + 650u^2$ (УА3).

Обе кривые в координатах $(P, V/V_0)$ показаны на рис. 5,а. Кривая УА3 в области давлений ниже 9 GPa идет заметно выше кривой УА2. Для определения давлений в КСl за фронтом первой, второй и других УВ использовали графическую процедуру нахождения параметров среды P и u , возникающих при прохождении УВ через границу раздела сред, путем построения $P(u)$ -зависимостей для продуктов детонации, материала ампулы (стали) и соли [7,8]. Параметры P и u находили по точкам пересечения УА или УА и кривых разгрузки, что соответствует условию равенства давлений и массовых скоростей по обе стороны от границы раздела сред. Результаты таких построений (для первых 5 волн сжатия соли) приведены на рис. 6. Для построения кривой разгрузки P_{unl} продуктов скользящей детонации использовали аппроксимацию полиномом

$$P(u) \approx 1934.5u^2 - 1.36 \cdot 10^7 u + 2.95 \cdot 10^{10}$$

выражения, приведенного в [7], с учетом параметров детонации ВВ ТГ(36/64): $P_H = 29.5$ GPa – давление в точке Чепмена–Жуге; $D_{vv} = 7980$ m/s; $\rho_{vv} = 1717$ kg/m³ – плотность ВВ [7]. УА стали P_{1Fe} строилась также по данным [7]:

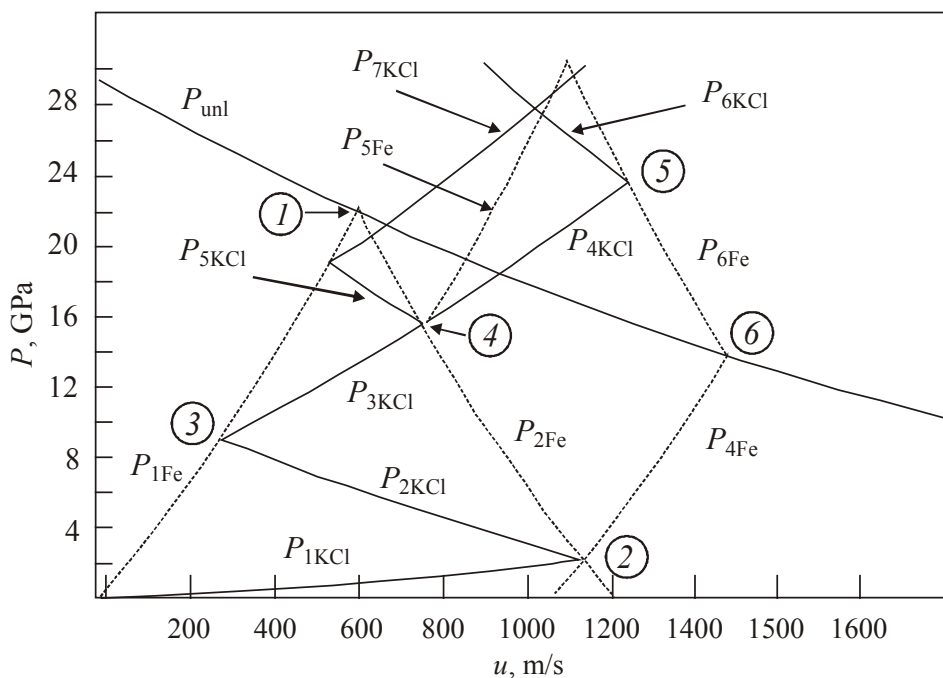


Рис. 6. Зависимости $P(u)$ для определения давлений на начальных этапах сжатия соли. Пояснения к рисунку даны в тексте

$$P_{1Fe} = \rho_{Fe}(a_{Fe} + b_{Fe}u)u,$$

где ρ_{Fe} – плотность стали; $a_{Fe} = 3540$; $b_{Fe} = 1.84$.

Точка 1 (на рис. 6) дает давление в стенке ампулы за фронтом волны 1Fe (расположение фронтов см. на рис. 4). Кривая P_{2Fe} соответствует волне разгрузки в стенке ампулы, образующейся после выхода первой УВ в стенке на границу стенка–соль. Кривая P_{1KCl} – УА KCl с $m = 2.5$ (на рисунке приведен вариант УА2). Точка 2 позволяет найти давление P_1 в KCl за фронтом волны 1KCl. Кривая P_{2KCl} – УА сжатия KCl волной, отраженной от поверхности центрального стержня (построена как УА для порошка, сжатого первой УВ). Значение пористости промежуточного состояния $m = 1.2$, которое возникает в порошке после прохождения волны 1KCl, получено по кривой УА2 на рис. 5,а для точки, соответствующей давлению P_1 . Точка 3 показывает давление, создаваемое в KCl за фронтом 2KCl (для рассматриваемого варианта $P_2 \approx 9$ GPa). P_{4Fe} соответствует УА волны в стальной стенке, отраженной от границы стенка–продукты детонации. Кривая P_{3KCl} – ударная адиабата KCl с $m = 1$ (соответствует волне 3KCl, отраженной от стенки). Точка 4 показывает давление в KCl за фронтом 3KCl: $P_3 \approx 15$ GPa. Кривая P_{4KCl} – ударная адиабата KCl, соответствующая волне, вышедшей из стенки, после отражения волны P_{4Fe} от границы стенка–соль. (Все УА волн в KCl с номерами выше 3 строили как УА KCl с $m = 1$.) Точка 5 дает давление в соли за фронтом 4KCl ($P > 21$ GPa). Кривые разгрузки строили путем зеркального отражения кривой УА относительно вертикальной линии, проходящей через точку, соответст-

вуюшую параметрам среды перед разгрузкой. Формирование каждого нового фронта УВ в рабочем зазоре происходит в материале, сжатом предыдущими волнами, и ведет к росту давления в соли. Как уже отмечалось выше, мы проследили формирование примерно 30 фронтов волн. При этом наблюдается приближение давления в КС1 к некоторому предельному значению ($P^* \approx 33$ GPa). Такой рост давления определяется расположением отрезков УА КС1 между УА P_{1Fe} и кривой разгрузки P_{6Fe} . Отметим, что проведенное рассмотрение (и соответственно предельное значение давления в КС1) соответствует случаю распространения волн в плоском рабочем зазоре между плоскими стальной стенкой и толстым центральным стержнем. Поэтому применение такого подхода к случаю цилиндрической ампулы возможно при достаточно тонком зазоре по сравнению с диаметром стержня.

Для оценок температур взяты давления, возникающие за фронтами первых трех волн в КС1: $P_1 = 2$ GPa, $P_2 = 9$ GPa, $P_3 = 15$ GPa – для вариантов адиабат УА1 и УА2. Подобные построения для варианта ударной адиабаты УА3 дают: $P_1 \approx 3$ GPa, $P_2 \approx 8$ GPa, $P_3 \approx 15$ GPa.

На рис. 5,а проиллюстрирован процесс расчета температуры для случая УА3. Точки B , C , D , расположенные на ломаной $ABCD$, определяют состояние КС1 (в том числе давление в соли) за фронтом 1, 2 и 3-й УВ. Точку B располагали на УА с $m = 2.5$, точку C – на УА с промежуточной пористостью, точку D – на УА с $m = 1$. Площадь между линией $ABCD$, осью абсцисс и изотермой сжатия (построенной по данным, приведенным в [9]) соответствует тепловой энергии, выделяемой в материале при ударном воздействии. По площади под каждым участком ломаной можно определить тепловую энергию Q , выделяемую за фронтом 1-й, 2-й и других УВ. (Для случая УА3 считали, что вся энергия, введенная в соль при сжатии 1-й УВ, переходит в тепловую.) Принимая, что V_0 – молярный объем, подъем температуры за фронтом УВ находим как $\Delta T = Q/C_m$, где C_m – молярная теплоемкость.

В табл. 1 приведены рассчитанные температуры разогрева КС1 ($T = T_0 + \Delta T$) после прохождения 1, 2 и 3-й волн для разных вариантов УА (начальная температура среды T_0 принята равной 300 К). Для анализа полученных оценок учтем экспериментальные результаты плавления соли и литературные данные о зависимости T плавления КС1 от давления. Согласно [10] температура плавления T_{melt} КС1 растет при увеличении давления и составляет: при 15 GPa – 2700 К; при 20 GPa – 3000 К и при 30 GPa – 3500 К.

Таблица 1

Температуры разогрева КС1 ударными волнами (расчет без учета плавления)

Вариант УА	T, К		
	1-я волна	2-я волна	3-я волна
УА1	1430	1620	1640
УА2	1270	2430	2500
УА3	1200	4600	5000

Как видим, вариант УА1 дает слишком низкую температуру разогрева, и мы его не будем рассматривать в дальнейшем. В варианте УА2 соль не будет плавиться даже после прохождения трех волн, а в варианте УА3 – плавится уже после прохождения второй волны. Как показано ниже, температуры разогрева смесей KCl + BN существенно ниже, чем чистой соли, поэтому вариант УА2 не будет обеспечивать плавление смесей, и далее мы будем рассматривать только вариант УА3. Заметим, что реальная температура разогрева после достижения T_{melt} не будет расти, пока вся соль не расплавится. Оценки количества теплоты, выделяемой при сжатии соли по варианту УА3, показали, что его достаточно для нагрева соли до T_{melt} и ее полного плавления. Поскольку экспериментально наблюдается только частичное плавление сжимаемого вещества, можно полагать, что реальная УА пористого KCl ($m = 2.5$) проходит ниже, чем вариант УА3, и соответственно величина тепловой энергии меньше.

Рассмотрим теперь поведение смеси соли с нитридом бора. Для расчета температур разогрева смеси необходимо оценить температуры разогрева чистого BN. Известные из литературы УА нитрида бора [11,12] были построены для высокоупорядоченных ($P_3 \approx 1$) образцов с пористостью $m \approx 1.1$. Согласно результатам этих работ графитоподобный нитрид бора испытывает фазовый переход в интервале давлений 12–20 GPa, поэтому УА BN состоит из трех участков: первый соответствует сжатию h BN, второй – смеси h BN с образующейся плотной фазой и третий – сжатию плотной фазы. Данных об УА образцов турбостратного BN в литературе нет. Однако полученные нами результаты (см. рис. 2) указывают на отсутствие фазовых переходов в чистом турбостратном BN, следовательно, его УА не должна иметь изломов, по крайней мере до 20 GPa. Учитывая это, в качестве УА BN мы использовали кривую, полученную экстраполяцией первого участка УА работы [11] в область давления выше 12 GPa (кривая 1 на рис. 5,б). Поскольку данных по УА BN с высокой пористостью в литературе нет, мы построили УА BN для пористости $m = 2.5$ следующим образом. Определили пористость m^* , при которой УА BN идет вертикально вверх из точки $V/V_0 = 1$. В соответствии с теорией [5] $m^* = (\gamma + 2)/\gamma_{\text{av}}$, где γ – коэффициент Грюнайзена, γ_{av} – его среднее значение. Полагая для графитоподобного BN, что $\gamma = \gamma_{\text{av}} = 0.5$, получим $m^* = 5$. Для BN с пористостью $m = 2.5$ УА1 провели посередине между вертикалью и УА BN с $m = 1$ как кривую, идущую в точку с координатами $P = 0$, $V/V_0 = 1$ (кривая 2 на рис. 5,б). Для построения варианта УА2 BN мы первый вариант кривой перевели в координаты (P, u) и аппроксимировали ее участок для давлений ниже 10 GPa полиномом $P = 6.7 \cdot 10^5 u + 1210 u^2$.

Используя эту аппроксимацию, построили УА2 BN в координатах $(P, V/V_0)$ для давлений ниже 10 GPa (кривая 3 на рис. 5,б). Далее, применив процедуру нахождения давлений, подобную рассмотренной выше для KCl, определили давления первых трех волн в ампуле с порошком BN ($m = 2.5$). Эти давления, соответствующие состояниям, отмеченным точками B, C и D на рис. 5,б, составили: $P_1 = 2.2$ GPa, $P_2 = 11$ GPa, $P_3 = 17$ GPa.

Оценки температур в порошке чистого BN после прохождения первых трех волн дали для варианта УА1 BN $T \approx 650$ К, а для варианта УА2 BN $T \approx 1200$ К.

При рассмотрении разогрева смесей считали, что каждая ее составляющая разогревается УВ независимо от второй как чистый материал, а затем происходит выравнивание температуры за счет теплообмена. Повышение температуры (относительно начальной) находили как

$$\Delta T = \frac{1}{C_{\text{mix}}} \left(\frac{kQ_1}{\mu_1} + \frac{(1-k)Q_2}{\mu_2} \right),$$

где $k = m_1/(m_1 + m_2)$ – массовая доля BN в смеси; Q_1 и Q_2 – количество теплоты, выделяющейся при прохождении УВ в моле чистых веществ (определяли графически); μ_1 – молекулярная масса составляющих; C_{mix} – удельная теплоемкость смеси, $C_{\text{mix}} = kC_1 + C_2(1 - k)$.

В табл. 2 приведены расчетные данные о температурах разогрева смесей разного состава (k) с учетом двух вариантов УА BN: I – УА3 KCl и УА1 BN; II – УА3 KCl и УА2 BN.

Таблица 2

Рассчитанные температуры T (К) смесей BN–KCl (без учета плавления KCl)

k	1	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0
I	650	1750	2540	3140	3500	3900	5000
II	1200	2100	2780	3300	3650	4050	5000

Реальные температуры смеси будут ниже приведенных в таблице. Это связано с тем, что, во-первых, как мы уже отмечали, истинная УА KCl проходит ниже, чем УА3, и, следовательно, смесь нагревается слабее, чем указано в таблице. Кроме того, реальная температура смеси не будет превышать температуру плавления KCl (2700 К при 15 GPa и 3500 К при 30 GPa).

Полученные данные позволяют предложить схему ступенчатого повышения давления и температуры в рассматриваемой ампуле сохранения (рис. 7). Схема построена в предположении, что теплообмен соль–BN успевает произойти за время подхода к данной области следующего волнового фронта, чему способствует высокая дисперсность порошков. Приведенная схема соответствует таким составам смесей, когда температура смеси ограничивается величиной T_{melt} соли (уже за фронтом УВ2).

Можно полагать, что плавление соли на определенном этапе УВ-воздействия играет важную роль в развитии фазового превращения в нитриде бора: частичное плавление KCl обеспечивает хорошее уплотнение смеси, хороший контакт BN с добавкой и, следовательно, эффективный разогрев нитрида бора. Кроме того, хороший контакт между составляющими смеси очень важен и на стадии охлаждения, когда охлаждение плотных фаз нитрида бора обеспечивается отводом тепла к добавке. Если плавление не происходит, то контакт между составляющими смеси плохой, и разогрев нитрида

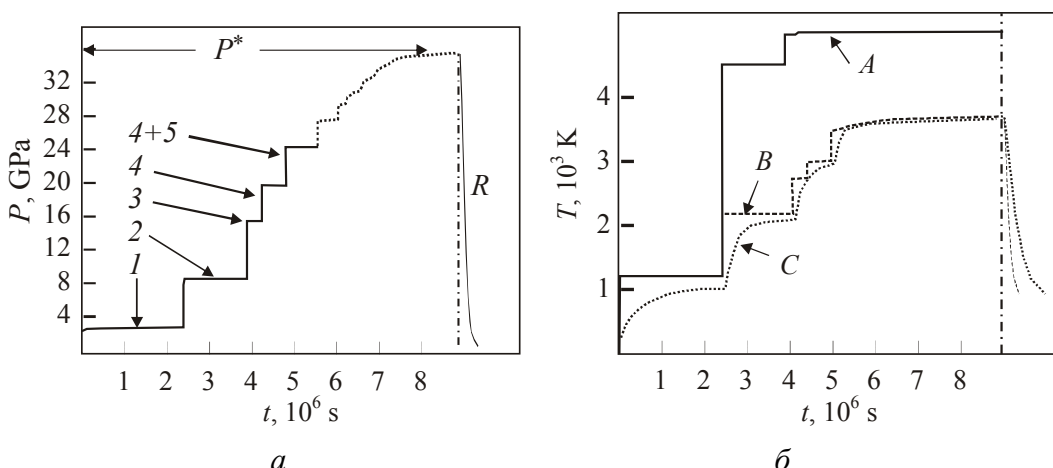


Рис. 7. Диаграмма нарастания давления (*a*) и температуры (*б*) в обрабатываемой смеси (для состава с $k \leq 0.2$): *a* – участки 1–5 показывают давления за соответствующим фронтом волны, пунктирная линия – рост давления до P^* , линия *R* – спад давления; *б* – *A* – расчетная температура KCl без учета плавления соли, *B* – температура KCl с учетом плавления соли, *C* – температура VN в смеси. Полное время соответствует промежутку между прохождением через произвольную точку фронта детонации и фронта разгрузки

бора идет не эффективно; в результате развитие диффузионного фазового превращения заторможено. Именно поэтому при k выше 0.3 выход плотных фаз падает до 0 (см. рис. 2).

Остановимся теперь на вопросе охлаждения смеси при изоэнтропической разгрузке. Охлаждение связано в основном с расширением соли. В соответствии с теорией [5] температура сжатого образца при разгрузке определяется выражением:

$$T = \theta_0 \left(X^{-\gamma} \right) \exp \left(\frac{S_1}{C_v} - \frac{4}{3} \right),$$

где $X = V/V_0$, θ_0 – дебаевская температура при $X = 1$, S_1 – энтропия сжатого вещества в точке начала разгрузки, C_v – удельная теплоемкость, γ – коэффициент Грюнайзена. Здесь второй множитель, который определяет зависимость температуры от относительного объема, записан в упрощенном виде, соответствующем случаю $\gamma \approx \text{const}$.

Сжатие KCl по рассмотренной схеме при давлении $P \approx 33$ GPa дает значение $X \approx 0.58$. В момент завершения разгрузки принимаем $X \approx 1$, а остаточная температура составляет некоторую величину T_k . Тогда коэффициент понижения температуры при разгрузке (T_{max}/T_k) определится как отношение значений функции $X^{-\gamma}$ для значений $X = 0.58$ и $X = 1$, равное 2.26. Следовательно, при максимальной температуре соли $T_{\text{max}} = 3500$ К температура соли после разгрузки будет соответствовать $T_k \approx 1500$ К (для $T_{\text{max}} = 3000$ К получим $T_k \approx 1300$ К). Плотные фазы VN охлаждаются при изоэнтропическом

расширении значительно меньше, чем KCl, из-за более низкой сжимаемости (так, при $T_{\max} = 3500$ К кубический BN охладится до $T_k \approx 2700$ К). Тем не менее температура T_k смеси не будет существенно превышать значения 1000 К, поскольку T_{melt} KCl при нормальном давлении ≈ 1050 К и процесс плавления соли позволяет сохранить реальную температуру смеси после разгрузки ниже температуры начала обратного превращения образовавшейся кубической фазы BN, которая при нормальном давлении составляет 1300 К [13]. Полученные оценки позволяют считать, что хорошие условия сохранения плотной фазы (достаточно низкие остаточные температуры) могут быть реализованы в случае, если T_{\max} не превышает 3500 К, при максимальном давлении 33 GPa и при этом только небольшая часть добавки плавится. Повышение максимального давления при сохранении величин P_1 – P_3 делает охлаждение более эффективным.

Выводы

Проведенные исследования показали, что в использованной цилиндрической ампуле сохранения кольцевого типа при ударно-волновой обработке материала его разогрев происходит поэтапно, что связано с многократными отражениями волн от границ обрабатываемый материал–сталь. При этом основную роль в разогреве вещества играют первые три волны. Величина давлений, создаваемых этими волнами, зависит от УА пористой смеси. Ход УА добавки в области давлений ниже 10 GPa оказывает сильное влияние как на величину достигаемой температуры, так и на особенности разогрева, который может быть либо сосредоточен в первой волне, либо распределен по времени прохождения нескольких волн. Разогрев смеси сопровождается ее частичным плавлением, что ограничивает величину достигаемой температуры. Плавление существенно влияет на развитие диффузионного фазового превращения благодаря формированию плотного контакта между KCl и BN, обеспечивающего теплообмен. Эффективность охлаждения продуктов сжатия зависит от максимального давления, достигаемого при сжатии смеси. Охлаждению способствует также процесс плавления добавки после разгрузки.

1. *Н.И. Боримчук, А.В. Бочко, В.Б. Зелявский и др.*, Авторское свидетельство СССР № 1594869 (1988).
2. *Н.И. Боримчук, А.В. Курдюмов, В.В. Ярош*, V Всесоюзное совещание по детонации (сборник докладов), 5–12 августа 1991 г., Красноярск, Имтех, Черноголовка (1991), с. 43.
3. *В.Е. Фортон, Л.В. Альтишлер, Р.В. Трунин, А.И. Фунтиков*, Ударные волны и экстремальные состояния вещества, Наука, Москва (2000).
4. *С.Б. Кормер, М.В. Синицын, А.И. Фунтиков, В.Д. Урлин, А.В. Блинов*, ЖЭТФ **47**, 1202 (1964).
5. *В.Н. Жарков, В.А. Калинин*, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, Наука, Москва (1968).

6. *W.H. Gust*, Phys. Rev. **B22**, 4744 (1980).
7. *Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович и др.*, Физика взрыва, Наука, Москва (1975).
8. *Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер*, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических процессов, Наука, Москва (1966).
9. *Л.В. Альтишулер, М.Н. Павловский, Л.В. Кулешова, Г.В. Симаков*, ФТТ **5**, 279 (1963).
10. *С.Б. Кормер, М.В. Сеницын, Г.А. Кириллов, В.Д. Урлин*, ЖЭТФ **48**, 1033 (1965).
11. *Л.В. Альтишулер, М.Н. Павловский, В.П. Дракин*, ЖЭТФ **52**, 400 (1967).
12. *Г.А. Ададуров, З.Г. Алиев, Л.О. Атовмян, Т.В. Бавина, Ю.Г. Бородько, О.Н. Горусов, А.Н. Дремин, А.Х. Мураневич, С.В. Першин*, ДАН СССР **172**, 1066 (1967).
13. *А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич*, Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, Наукова думка, Киев (1979).

V.F. Brytun, A.V. Kurdyumov, N.I. Borimchuk, V.V. Yarosh

THE ESTIMATION OF P, T CONDITIONS REALIZED IN CYLINDRICAL AMPOULE UNDER HIGH-TEMPERATURE SHOCK COMPRESSION OF BORON NITRIDE

The P, T characteristics of shock-wave compression of BN and KCl mixture in cylindrical ampoule are discussed. The KCl was used as an addition for increase of mixture temperature during compression and rapid decrease during unloading (in accord with proposed previously method of high-temperature shock compression). The values of pressure and temperature are estimated for multiwave condition of compression. It is shown that only first three waves contribute mainly to heating of the mixture under compression and increased the pressure up to 15 GPa. The next waves increase the pressure up to 30 GPa while the mixture temperature remains nearly unchanged. The temperature regime under compression depends on amount of KCl in mixture. The peak temperature is determined by the melting of KCl when KCl portion in mixture is not less than 80 mass%, these conditions are particularly favourable for cubic BN phase formation and conservation.

Fig. 1. The diagram of cylindrical ampoule with central rod: 1 – high explosive, 2 – detonator, 3 – wall of ampoule, 4 – central rod, 5, 6 – stubs, 7 – work material

Fig. 2. Amount of the yield of dense BN phases as a function of portion of KCl in mixture

Fig. 3. The features of mixture structure after shock-wave compression: a – fused surface of material fragment, b – hollow microsphere of BN with regrown h BN particulates

Fig. 4. The scheme of the fronts of shock waves and waves of unloading: $\Phi Д$ – front of detonation, $\Phi П$ – front of unloading, $D_{\nu\nu}$ – direction of detonation front movement, (1–5)Fe – lines of wave fronts in steel, (1–4)KCl – lines of wave fronts in salt, CT_1 – central rod, CT_2 – wall of ampoule, M – gap with work materials, OO – ampoule axis, CC – boundary between rod and material, BB – boundary between material and steel wall, AA – bound of high explosive, dot lines – lines of fronts at a moment

Fig. 5. Versions of shock adiabats (SA) plotted versus $P(V/V_0)$ used for powder temperature calculations: *a* – KCl: 1 – SA ($m = 1$), 2 – SA1 ($m = 2.5$), 3 – SA2 ($m = 2.5$), 4 – SA3 ($m = 2.5$), 5 – isotherm; *b* – BN: 1 – SA ($m = 1$), 2 – SA1 ($m = 2.5$), 3 – SA2 ($m = 2.5$). The lines of pressure increasing for first three waves are shown for SA3 KCl and SA2 BN variants only

Fig. 6. $P(u)$ dependences to evaluate pressure at initial stages of salt compression. For explanation see the text

Fig. 7. The diagram of pressure and temperature rise during compression: *a* – lines 1–5 show the value of pressure behind corresponding wave fronts; dotted line – rise of pressure up to P^* ; *R* – drop in pressure; *b* – line *A* shows the temperature of salt without account for KCl melting, *B*, *C* – temperature of salt (*B*) and BN in mixture (*C*) with account for KCl melting. The full time on the diagram is the period of high pressure acting at arbitrary point of mixture