

УДК 538.91, 53.092

## УДАРНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА КРЕМНИЯ

В.В.Якушев, А.В.Уткин, А.Н.Жуков

*Институт проблем химической физики РАН, yakushev@icp.ac.ru*

Представлены результаты исследования ударной сжимаемости и зависимости скорости звука от давления в пористых образцах из  $\beta$ -фазы нитрида кремния. Показано, что при ударном сжатии происходит переход  $\beta$ -фазы в высокоплотную  $c$ -фазу, который предположительно начинается при давлении 23 ГПа. Это существенно ниже давления начала фазового перехода в сплошных образцах, которое составляет 36 ГПа. Подтверждено сильное влияние температуры на давление начала фазового перехода. Показано, что на ударной адиабате пористого нитрида кремния отсутствует закрытая область, связанная с фазовым переходом. На зависимости скорости звука от давления обнаружено падение скорости звука с ростом давления.

**Ключевые слова:** ударные волны, фазовые переходы, ударная адиабата, твердые материалы, скорость звука

This article contains the research results of impact condensability and the sound speed dependence on the pressure in the porous samples of silicium nitride  $\beta$ -phase. It is registered that  $\beta$ -phase transfers to a high-density  $c$ -phase at the impact condensability that supposed to begin at the pressure of 23 hPa. It is significantly below than the phase transition start pressure in solid samples, which is 36 hPa. The influence of temperature on the phase transition start pressure is confirmed. It is shown that the impact adiabat does not contain the covered area connected to the phase transition. The sound speed and pressure relation showed that the sound speed decrease when the pressure increase.

**Keywords:** shock wave, phase transition, Hugoniot, hard materials, sound velocity

### 1. Введение

Благодаря своим механическим свойствам и термостойкости нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  находит широкое применение в различных отраслях промышленности: в производстве режущего инструмента, двигателей внутреннего сгорания, турбин и т.д. До недавнего времени были известны только две кристаллические модификации нитрида кремния  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с гексагональной структурой. В 1999 г. Церром [1] была получена третья кристаллическая модификация нитрида кремния —  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с кубической структурой из  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

при статическом нагружении. Позже эта модификация была синтезирована в ударных волнах [2] и детонационными методами [3].

Исследования  $c$ -модификации нитрида кремния показали, что ее объемный модуль составляет около 300 ГПа, а твердость около 35 ГПа [4]. Это ставит  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на третье место по твердости после алмаза и нитрида бора [5].

Исследование кубического нитрида кремния как перспективного высокотвердого материала представляет большой интерес. Однако этому препятствуют трудности его получения. Особое внимание

привлекает исследование фазового перехода в  $c$ -фазу и построение фазовой диаграммы нитрида кремния, что позволит оптимизировать условия синтеза  $c$ -фазы в ударных и детонационных волнах. Построить фазовую диаграмму вещества позволяет знание его ударных адиабат для нескольких значений пористости.

В наших предыдущих работах [6-8] представлены результаты измерений ударной адиабаты пористых образцов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (пористость 15%) вплоть до давлений 55 ГПа, исследована структура распространяющихся в них ударных волн и проведены оценки степени фазового превращения  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  в  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  по перепаду массовой скорости в волне разгрузки на зарегистрированных профилях ударных волн.

В данной работе эти результаты дополнены зависимостью скорости звука в ударно сжатых образцах от давления нагружения, определенной по данным эксперимента. Проведено сопоставление особенностей на ударной адиабате и зависимости скорости звука от давления.

## 2. Материалы и методика эксперимента

Образцы представляли собой таблетки диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. Образцы были изготовлены по специальной технологии путем прессования мелкодисперсного порошка  $\beta$ -фазы нитрида кремния в камере высокого давления при давлении 2 ГПа, температуре 1600°C и времени выдержки 10 минут. Плотность образцов составляла 2,7 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 85% от кристаллической плотности.

Схема экспериментов представлена на рис.1. Ударные волны в образцах (7) создавались алюминиевыми ударниками (3), разогнанными продуктами взрыва (2) до нескольких километров в секунду. Регистрация скорости поверхности образца осуществлялась лазерным измерителем скорости VISAR на границе с водяным окном (9). Для отражения зондирующего излучения лазера на поверхность образца наклеивалась алюминиевая фольга (8) толщиной 7 мкм. Одновременно с массовой скоростью измерялась скорость ударной волны. С этой целью на поверхность экрана вокруг образца приклеивался поляризационный датчик (метка времени) (10), регистрирующий момент входа ударной волны в образец. Параметры нагружения варьировались изменением толщин ударников, их скоростей и материала экрана.

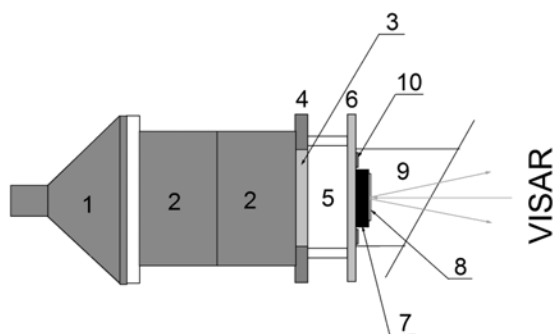


Рис.1. Схема экспериментов. 1 — плосковолновой генератор; 2 — ВВ; 3 — ударник; 4 — стальное кольцо; 5 — база полета; 6 — экран; 7 — образец; 8 — фольга; 9 — водяное окно; 10 — поляризационный датчик

Для повышения точности измерений скорости ударной волны в образце осуществлялась синхронизация сигнала (пика) с датчика с сигналом (пиком) на интерферограмме VISAR. С этой целью проводилось два эксперимента. В первом эксперименте образец отсутствовал, определялось, насколько расходятся сигнал с датчика с моментом выхода ударной волны из экрана на границу с водой, регистрируемого VISAR. Второй эксперимент проводился с образцом.

## 3. Результаты и их обсуждение

Типичный результат одного из экспериментов, соответствующего давлению в образце 32 ГПа, представлен на рис.2. Профиль 1 показывает изме-

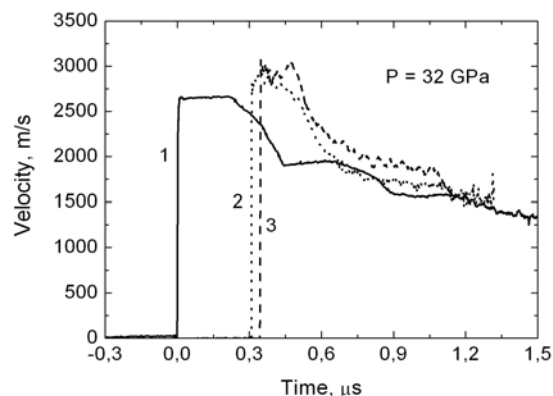


Рис.2. Профили массовой скорости в пористых образцах  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

нение во времени массовой скорости границы экрана с водяным окном (входящая в образец ударная волна), а профили 2 и 3 — массовой скорости границы образец-вода после прохождения ударной волны по образцам различной толщины. Взаимное расположение профилей на рисунке определяется временем прохождения ударной волны по образцу. «Ступенчатая» разгрузка на входящем импульсе обусловлена циркуляцией волн в ударнике и экране. Осцилляции скорости, регистрируемые в образцах после ударного сжатия, типичны для пористых материалов.

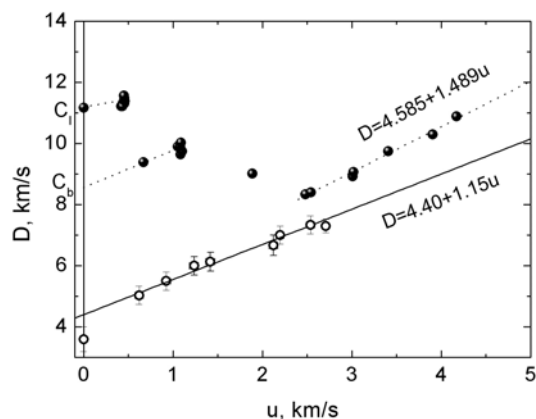


Рис.3. Ударные адиабаты пористых (светлые точки) и сплошных (черные точки) образцов в  $D$ - $u$  координатах

На основании экспериментально измеренных скоростей ударной волны  $D$  и массовой скорости  $u$  построена ударная адиабата исследованных пористых образцов, представленная на рис.3. Там же приведена ударная адиабата сплошных образцов, взятая из работы [2]. Эта последняя имеет несколько особенностей: при  $u = 0,5$  км/с (16 ГПа) начинается пластическое течение, а при  $u = 1,2$  км/с (36 ГПа) — переход в  $c$ -фазу. Область  $u > 1,2$  км/с соответствует области смешанных фаз вплоть до давлений  $\sim 150$  ГПа, когда конечным продуктом является уже только  $c$ -фаза [2].

Ударная адиабата пористых образцов выходит из точки, соответствующей объемной скорости звука в образцах, измеренной при атмосферном давлении и равной  $3,6 \pm 0,4$  км/с. Начиная с давления  $\sim 5$  ГПа скорость ударной волны линейно возрастает согласно зависимости  $D = 4,40 + 1,15u$  (км/с) вплоть до значения  $7,4$  км/с, что соответствует максимальному давлению  $55$  ГПа, которое было реализовано в экспериментах. В отличие от сплошных образцов в данном случае отсутствуют какие-либо особенности, которые можно было бы связать с фазовым переходом в  $c$ -фазу. Ударная адиабата ведет себя подобно инертному пористому веществу: сначала скорость ударной волны быстро возрастает с ростом давления, а затем выходит на более пологий линейный рост. При этом экстраполяция линейной зависимости к нулевому давлению дает более высокое значение скорости, чем скорость звука в образце при нормальных условиях (рис.3). Характер  $D-u$  зависимости указывает на отсутствие закрытых областей на ударной адиабате, что подтверждается также измеренными профилями массовой скорости, на которых во всем исследованном диапазоне давлений не было зарегистрировано двухволновой конфигурации (рис.2).

Тем не менее, факт перехода  $\beta$ -фазы нитрида кремния в  $c$ -фазу при высоком давлении не вызывает сомнения, и это становится очевидным, если представить полученные результаты в координатах давления  $P$  и удельного объема  $V$  — и сопоставить их с данными для сплошных образцов [2]. На рис.4 представлена ударная адиабата пористых образцов. Аппроксимация экспериментальных данных выполнена путем пересчета линейной зависимости в  $D-u$  координатах (рис.3) и экстраполирована в область низких

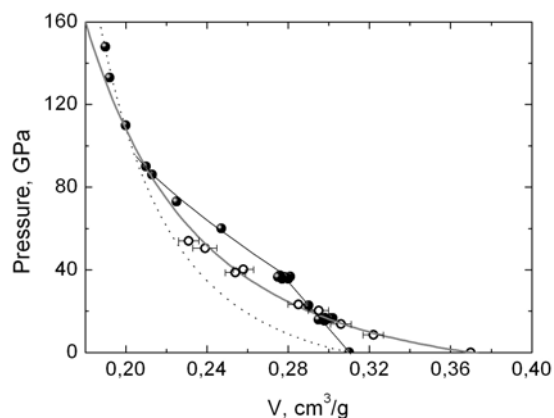


Рис.4. Ударные адиабаты пористых (светлые точки) и сплошных (черные точки) образцов в  $P$ - $V$  координатах

давлений. Здесь же показана ударная адиабата сплошных образцов, взятая из [2]. Пунктирной линией обозначена ветвь ударной адиабаты  $c$ -фазы, для которой  $D = 4,585 + 1,489u$  (рис.3). Адиабата сплошных образцов до  $36$  ГПа представляет собой практически прямолинейный участок и соответствует исходной  $\beta$ -фазе. При более высоком давлении наблюдается участок смешанных фаз [2]. Также хорошо видна закрытая область, поэтому выше  $36$  ГПа в беспористых образцах должна наблюдаться двухволновая конфигурация.

Взаимное положение ударных адиабат сплошных и пористых образцов является совершенно необычным. Следовало бы ожидать, что из-за температурного разогрева ударная адиабата пористого материала будет расположена выше, как это обычно и происходит. Вместо этого она полого подходит к ударной адиабате сплошных образцов, пересекает ее при давлении около  $25$  ГПа и далее идет ниже вплоть до максимального давления  $55$  ГПа. Такое поведение ударной адиабаты пористых образцов может быть объяснено только тем фактом, что давление начала фазового перехода из  $\beta$ - в  $c$ -фазу снижается и оказывается близким к значению в точке пересечения, т.е. равно примерно  $25$  ГПа. Это указывает на сильное влияние температуры на давление фазового перехода. Подобный результат наблюдался также в экспериментах с сохранением образцов [9]. Таким образом, при высоких температурах для инициирования и продолжения фазового перехода требуются меньшие давления.

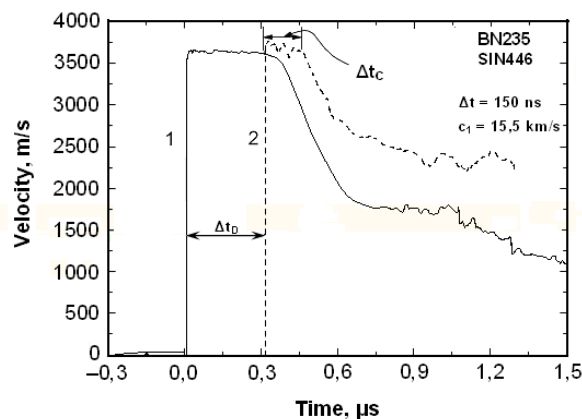


Рис.5. Определение скорости звука из экспериментальных профилей массовой скорости

Регистрация не только выходящего, но и входящего в образец импульсов сжатия позволяет наряду с адиабатой определить скорость звука в ударно-сжатом веществе. Она определялась по расстоянию  $\Delta t_C$  между точками начала разгрузки на профилях, полученных в эксперименте без образца (1) и с образцом (2) (рис.5). Расстояние между ударными скачками  $\Delta t_D$  равно времени прохождения ударной волны по образцу. Значение  $\Delta t_C$ , определенное таким образом, оказывается завышенным, так как не учитывается взаимодействие падающей и отраженной волн разгрузки и изменение вследствие этого наклона характеристик. Поэтому ко всем значениям  $\Delta t_C$ , где это было необходимо, сделаны соответствующие поправ-

ки. Точность определения скорости звука не превышает  $\pm 10\%$ , поскольку толщина образцов небольшая, и ошибка в нахождении  $\Delta t_C$  оказывается значительной.

На рис.6 представлена зависимость лагранжевой скорости звука от давления. Скорость звука в пористых образцах нитрида кремния, измеренная при нормальных условиях, составляет  $3,6 \pm 0,4$  км/с. При ударно-волновом воздействии с ростом давления скорость звука увеличивается и достигает пикового значения 16 км/с при 23 ГПа. Далее, в интервале давлений 23-39 ГПа, она начинает спадать вплоть до величины 8 км/с. При дальнейшем повышении давления скорость звука практически линейно возрастает до величины 16 км/с.

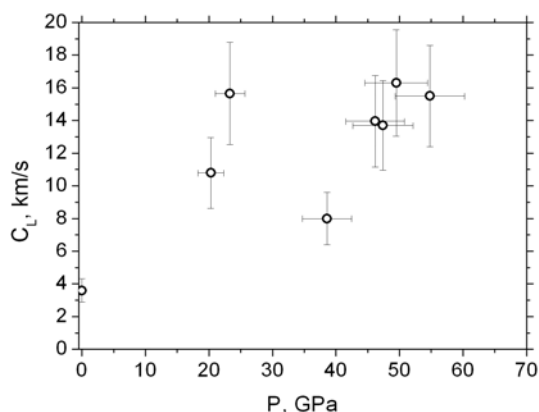


Рис.6. Зависимость лагранжевой скорости звука в пористых образцах от давления

Наличие излома на  $C(P)$  при 23 ГПа может свидетельствовать о начале перехода в  $c$ -фазу. Интересно отметить, что примерно при этом же давлении происходит пересечение ударных адиабат пористого и сплошного вещества. Скорость звука в двухфазной среде может уменьшаться при повышении концентрации новой фазы из-за ее высокой плотности. Подобное явление в области фазового перехода наблюдалось при ударно-волновом нагружении синтетического графита (плотность около  $1,7 \text{ г/см}^3$ ) [10] и фуллерена  $C_{60}$  [11]. При дальнейшем повышении давления, когда концентрация новой высокоплотной фазы оказывается достаточной, могут образовываться связные области («мостики») из частиц новой фазы [12], и скорость звука вновь начинает расти с давлением, что, вероятно, и происходит в нашем случае при давлении выше 39 ГПа (рис.3). Согласно прове-

денным оценкам фазовый переход в пористых образцах завершается при давлении около 50 ГПа.

#### 4. Выводы

1. Построена зависимость скорости звука в пористых образцах нитрида кремния от давления.

2. Излом на зависимости скорости звука от давления при 23 ГПа связывается с началом фазового перехода  $\beta$ -фазы в  $c$ -фазу. При этом же давлении происходит пересечение ударных адиабат пористого и сплошного вещества.

3. Обнаружено резкое падение скорости звука с ростом давления в диапазоне 23-39 ГПа, что, вероятно, обусловлено двухфазностью среды.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 06-03-33138-а.*

1. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., et al. // Nature. 1999.V.400. P.340-342.
2. Hongliang He, Sekine T., Kobayashi T., Hirotsuki H., Suzuki Isao. // Phys. Rev. B. 2000. Vol.62. №17. P.11412-11417.
3. Tatsii V.F., Zhukov A.N., Ananin A.V., Bavina T.V., et al. Cubic Silicon Nitride: Detonation Synthesis and Properties // International Symposium on applications of explosion to preparation of new materials. M.: Torus Press Ltd., 2006. P.125-126.
4. Jiang J.Z., Recio J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol.65. P.161202-1-161202-4.
5. Yunoshev A.S. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2004. Vol.40. №3. P.370-373.
6. Yakushev V.V., Utkin A.V., Zhukov A.N. 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. Melville, N.Y.: American Institute of Physics, 2007. Vol.955. P.205-208.
7. Якушев В.В., Уткин А.В., Жуков А.Н. Фазовый переход в пористых образцах из нитрида кремния при динамическом нагружении // IX Забавхинские научные чтения: Сб. мат. IX Междунар. конф. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2007. С.162-163.
8. Якушев В.В., Уткин А.В., Жуков А.Н. Ударная адиабата пористых образцов из нитрида кремния // Физика экстремальных состояний вещества — 2008 / Под ред. В.Е.Фортва и др. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2008. С.101-103.
9. Sekine T., Hongliang He, Kobayashi T., Ming Zhang, and Fangfan Xu. // Appl. Phys. Letters. 2000. V.76. №25. P.3706-3708.
10. Gust W.H. // Phys Rev. B. 1980. V.22. №10. P.4744-4756.
11. Milyavskiy V.V., Utkin A.V., Zhuk A.Z., Yakushev V.V. and Fortov V.E.. // Diamond and Related Materials, 2005. Vol.14. Issues 11-12. P.1920-1923.
12. Высокоскоростные ударные явления / Под ред. В.Н.Николаевского. М.: Мир, 1973. С.388-400.