

05

## Динамическое нагружение твердых тел, характеризующихся отрицательным наклоном кривой плавления

© О.Б. Дреннов

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,  
607190 Саров, Нижегородская область, Россия  
e-mail: drennov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 ноября 2012 г.)

Представлены результаты экспериментов по ударно-волновому нагружению материалов, отличающихся отрицательным наклоном кривой плавления. При этом может сложиться аномальная ситуация, когда материал плавится на ударной волне, затем осуществляется быстрый переход в область твердой фазы в волне разрежения. Реализовавшаяся фаза должна представлять наноструктурное образование данного элемента. Опыты подтвердили реальность перехода жидкость — твердое тело наноструктурной модификации.

### Введение

Исследование поведения веществ при интенсивных динамических нагрузках представляет несомненный научный и прикладной интерес. Так, ударно-волновое нагружение твердых тел способно приводить к перестройке кристаллической решетки, изменению объема и температуры, фазовым превращениям, изменению электросопротивления и проводимости и т.п. [1].

Многочисленные экспериментально-расчетные исследования позволили построить аналитические выражения, однозначно связывающие давление нагружения  $P$  со скоростью ударной волны  $D$ , массовой скоростью вещества  $U$ , объемом  $V$  (плотностью  $\rho$ ) в сжатом состоянии [2].

Однако, соотношения, описывающие зависимость ударно-волнового разогрева материала (температуры  $T$  на фронте ударной волны) от параметров, определяющих импульсное нагружение ( $P$ ,  $D$ ,  $U$ ,  $V$  или  $\rho$ ), отличаются сложностью при вычислении, разбросом данных при использовании для одного и того же материала различных аналитических уравнений [3,4].

Тем не менее, знание, например, зависимости  $T = f(P)$  очень важно. С ее применением можно оценивать и прогнозировать плавление конкретного металла в ударных волнах или при изэнтропической разгрузке из ударно-сжатых состояний.

Для большинства материалов такие оценки проводятся с привлечением классических ударных адиабат и кривых плавления.

Однако существует ряд веществ, например: сурьма, кремний, германий, которые характеризуются отрицательным наклоном касательной к кривой плавления, т.е. для классической кривой плавления увеличение давления нагружения  $P$  сопровождается увеличением температуры плавления  $T$ , а аномальная кривая плавления при некоторых определенных увеличивающихся значениях  $P$  характеризуется уменьшением температуры плавления.

В связи со сказанным выше, большой интерес представляют расчетно-аналитические и экспериментальные исследования поведения таких веществ при динамическом нагружении, а именно ударно-волновое плавление и последующая разгрузка в жидкую или твердую фазу.

В качестве исследуемого вещества выбран кремний.

### 1. Уравнение состояния твердого тела при динамических нагрузках

Реальное твердое тело описывается уравнением состояния сплошной среды с определенными физико-механическими свойствами.

Физические свойства характеризуются уравнениями состояния вещества, которые устанавливают связь между давлением  $P$  (средним напряжением  $\sigma_0$ ), плотностью  $\rho$  или удельным объемом  $V$  (средней деформацией  $\epsilon_0$ ), температурой  $T$  или удельной внутренней энергией  $E$ .

Наиболее распространенным является уравнение состояния в форме Ми–Грюнайзена [5]

$$P = P_c + \frac{\Gamma(V)}{V} \frac{3R}{A} TD \left( \frac{\theta}{T} \right), \quad (1)$$

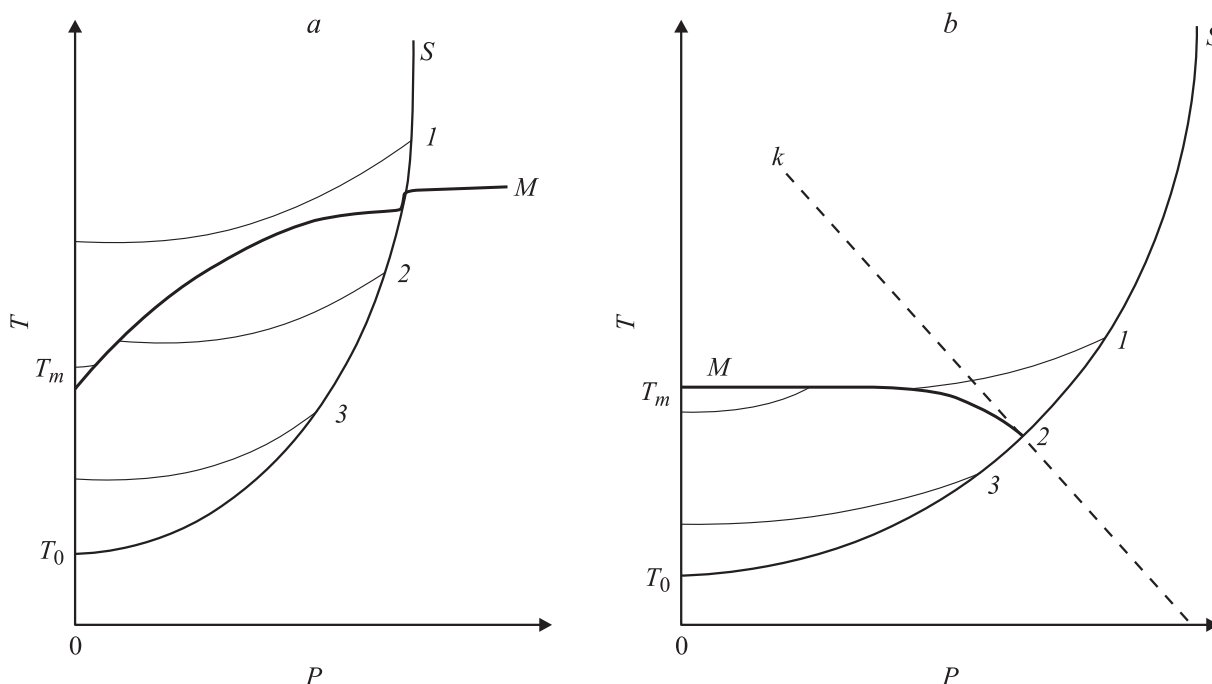
$$E = E_c + \frac{3R}{A} TD \left( \frac{\theta}{T} \right), \quad (2)$$

где  $P_c = -dE_c/dV$  — кривая холодного сжатия (нулевая изотерма  $T = 0^\circ\text{C}$ ),  $D(\theta/T)$  — функция Дебая,  $\theta$  — температура Дебая,  $R$  — газовая постоянная,  $A$  — атомная масса,  $\Gamma$  — коэффициент Грюнайзена решетки.

Температура определяется по параметрам вещества, сжатого в ударной волне:

$$T = \frac{U^2/2 - E_c}{C_v}, \quad (3)$$

где  $U$  — массовая скорость на фронте ударной волны,  $C_v$  — теплоемкость при постоянном объеме.



**Рис. 1.** Схемы ударно-волнового плавления некоторых веществ: *a* — ударная адиабата (*S*) и кривая плавления (*M*) металла (без аномалий), *b* — ударная адиабата (*S*), кривая плавления (*M*) и касательная к кривой плавления (*k*) металла с аномальными характеристиками.

Кривые плавления  $T_m = T_m(P_m)$  по определению разграничивают область кристаллического состояния твердого тела от области жидкого состояния.

В литературе большое распространение получило уравнение Саймона [6]

$$\frac{P_m - P_{m0}}{a} = \left( \frac{T_m}{T_{m0}} \right)^c - 1, \quad (4)$$

где  $P_{m0}$ ,  $T_{m0}$  — координаты тройной точки рассматриваемого вещества,  $a$  и  $c$  — постоянные, в каждом конкретном случае определяемые по экспериментальным данным.

В последнее время обнаружен ряд аномалий в поведении кривых плавления. Физически это всегда связано с тем, что твердая и жидкая фазы при плавлении могут „не соответствовать“ друг другу. Например, твердая фаза имеет объемно-центрированную кубическую структуру, а жидкая фаза по числу ближайших соседей соответствует гранецентрированной кубической структуре [4].

## 2. Плавление твердых тел при ударно-волновом нагружении

Схематично этот процесс представлен на рис. 1, *a*.

Нагружение металла до точки *I*, на адиабате в координатах ( $T-P$ ), однозначно отвечает условиям плавления металла на ударной волне. Нагружение до давлений  $P$  вблизи точки *2* соответствует режиму плавления в волне разгрузки. (Температура на фронте ударной волны

недостаточна для плавления материала. При разгрузке и спаде давления темп охлаждения вещества ниже, чем темп охлаждения того же вещества вдоль кривой плавления. Поэтому может сложиться ситуация, когда разогретое разгружающееся вещество вдоль линии разгрузки „пересекает“ кривую плавления и попадает в область жидкой фазы).

Нагружение металла до точки *3* на адиабате, не приводит к последующему его плавлению.

Такая ситуация характерна для нормальных веществ с положительным наклоном касательной к кривой плавления.

Однако существует ряд элементов, которые отличаются аномальным поведением кривой плавления. Так, наклон касательной к кривой плавления ( $K$ ,  $\text{bar}/^\circ\text{C}$ ), имеет отрицательную величину. К таким элементам относятся сурьма, висмут, цезий, галлий, германий, кремний, а также ряд солей металлов.

При ударно-волновом нагружении аномальных элементов может сложиться нестандартная ситуация относительно нагрева и последующего плавления. На рис. 1, *b*, иллюстрируется гипотетическая ситуация для такого металла.

Нагружение вещества до точки *I* на адиабате ( $T-P$ ) соответствует плавлению в ударной волне и сохранению расплавленного состояния при разгрузке. Нагружение металла до точки *3* на адиабате, отвечает состоянию разогретой, но твердой фазы. Это состояние сохраняется и при разгрузке.

При нагружении вещества до давления, соответствующего точке 2 на адиабате в координатах ( $T-P$ ) возможна реализация аномального, но весьма интересного режима. Металл плавится на ударной волне или в волне разгрузки. Затем происходит плавный спад давления в веществе (разгрузка) и оно переходит в область под кривой плавления, т.е. в область твердой фазы. Теоретически должно произойти быстрое (единицы,  $\mu$ ) затвердевание расплава, а реализовавшаяся твердая фаза должна быть аморфной, т.е. представлять собой наноструктурное образование данного элемента.

### 3. Выбор режимов нагружения

На рис. 2 для иллюстрации, построены кривые плавления для элементов с аномальными свойствами: сурьма 1, сурьма 2. Там же приведены кривая плавления и касательная к кривой плавления для кремния [6,7].

Кривая плавления выходит из точки  $T = 1415^\circ\text{C}$ , что соответствует температуре плавления при нормальных условиях. Касательная к кривой плавления обозначена штриховой линией [7].

Для получения кремния, обладающего наноструктурным зерном, необходимо реализовать условия нагружения, отвечающие области 2 на рис. 2. Однако реально нам не известен ход ударной адиабаты кремния в координатах ( $T-P$ ).

Сделаем допущение: адиабата заменяется на изотерму ( $T_0 \approx 10^\circ\text{C} = \text{const}$ ). Тогда давление ударно-волнового плавления есть  $P \approx 25 \text{ GPa}$ .

Следует отметить, что данное допущение, есть верхний предел для давления перехода. Адиабата должна отдаляться от оси  $Ox$ .

Для изучения физико-химических процессов исследуют образцы, сохраненные после ударно-волнового обжата. При подобных испытаниях наиболее часто приме-

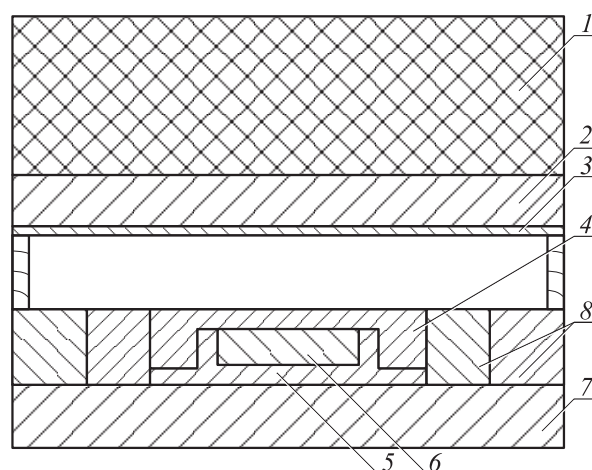


Рис. 3. Схема экспериментального блока: 1 — нагружающее устройство (ВВ), 2 — демпфер, 3 — ударник, 4 — крышка, 5 — корпус, 6 — образец, 7 — плита, 8 — охранные кольца.

няют сохраняющиеся в процессе нагружения ампулы с исследуемым образцом [8].

Схема экспериментального блока с ампулой приведена на рис. 3.

В рабочий объем ампулы помещается образец из кремния (диск диаметром  $45 \times 6 \text{ nm}$ ). Латунный ударник разгоняется до скорости  $w \approx 2 \text{ km/s}$  и ударяет по стальной крышке ампулы. В крышке реализуется импульсное давление амплитудой  $P \approx 55 \text{ GPa}$ . При последующем распаде разрыва в образце из кремния устанавливается давление  $P' \approx 25 \text{ GPa}$ .

Сохраненные после ударно-волнового нагружения образцы из кремния были механически обработаны и направлены на рентгеноструктурный анализ. Анализ образцов показал, что в нем имеется множество зон, в которых спектр кристаллической решетки идентичен спектру монокристаллического кремния (аморфной фазе). Размеры этих зон не менее  $150 \text{ nm}$ .

По-видимому, кривая плавления кремния имеет профиль, близкий к профилю кривой плавления для сурьмы (некое подобие плато и затем спад температуры, характеризующейся отрицательным наклоном касательной к кривой плавления).

Допустим кремний нагружается до состояния  $P \approx 25 \text{ GPa}$  по ( $T, P$ )-адиабате (см. рис. 2). Волна разрежения из состояния  $P \approx 25 \text{ GPa}$  не пересекает кривую плавления, а касается плато, т.е. был реализован пограничный режим нагружения, когда при разгрузке часть вещества перешла в твердое состояние (множество зон монокристаллического кремния), а часть осталась в жидкой фазе. Последующее медленное остывание и затвердевание расплава вернуло оставшуюся часть вещества к исходному состоянию кремния.

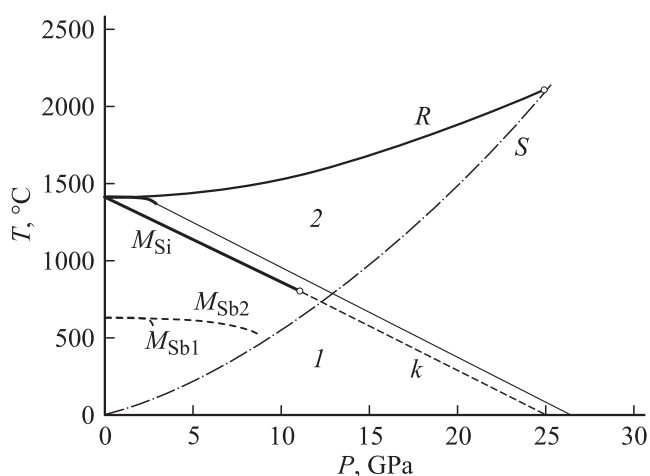


Рис. 2. Кривые плавления ряда аномальных металлов. Ударная адиабата ( $S$ ), изэнтропа разгрузки ( $R$ ), кривая плавления ( $M$ ), касательная к кривой плавления ( $k$ ).

## Заключение

1. Проведены эксперименты по ударно-волновому нагружению вещества (кремния), характеризующегося отрицательным наклоном касательной к кривой плавления.

2. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в процессе разгрузки, часть вещества перешла из жидкой фазы в твердую и при мгновенном затвердевании, образовалось множество зон (размером более 150 nm), характеризующихся монокристаллической структурой кремния.

3. Показана принципиальная возможность получения нанокристаллов веществ с аномальным видом кривой плавления при ударно-волновом нагружении.

## Список литературы

- [1] *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
- [2] Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. Т. 1. М.: Физматлит, 2002. 823 с.
- [3] *Альтиулер Л.В., Брусникин С.Е.* // Теплофизика высоких температур. 1989. № 1. С. 42–51.
- [4] *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1986. 311 с.
- [5] *Глушак Б.Л., Курапатенко В.Ф., Новиков С.А.* Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука, 1992. 294 с.
- [6] *Stanley E. Babb, jr.* // Rev. Mod. Phys. 1963. Vol. 35. N 2. P. 400–413.
- [7] *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник Т. 2. М.: Металлургия, 1988. 357 с.
- [8] *Дреннов О.Б., Михайлов А.Л., Осипов Р.С.* и др. // Проблемы прочности. 1989. № 10. С. 120–122.