ЖЭТФ, 2020, том 157, вып. 3, стр. 513–522 © 2020

УПЛОТНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА БОРА ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

А. М. Молодец**, А. А. Голышев, Г. В. Шилов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2019 г.,
после переработки 1 октября 2019 г.
Принята к публикации 4 октября 2019 г.

Проведены эксперименты по взрывному нагружению и последующему сохранению порошкообразных образцов кристаллического карбида бора ударными волнами с длительностью около 2 мкс, амплитудой до 38 ГПа и ударным разогревом до температур 700 K. Сохраненные после ударно-волнового воздействия образцы исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и обнаружены новые эффекты ударно-волнового воздействия на карбид бора. Показано, что используемая взрывная обработка приводит к сдвигу рефлексов рентгенограммы исходного карбида бора в сторону больших углов, что связывается с уплотнением карбида бора на уровне атомарных объемов элементарной ячейки кристалла. Обнаружено уширение рефлексов рентгенограммы, которое истолковано увеличением области когерентного рассеяния в кристаллическом карбиде бора, обработанном взрывом.

DOI: 10.31857/S0044451020030128

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора представляет собой материал, обладающий высокими и одновременно разнообразными служебными характеристиками (см. [1] и ссылки в ней). Кристаллическая структура карбида бора определяется двенадцатиатомными икосаэдрами типа B_{12} или $B_{11}C$, скрепленными тремя атомами C–C–C или C–B–C. Стехиометрические составы B_4C наряду с $B_{13}C_2$ соответствуют большинству коммерческих продуктов карбида бора. Бор и углерод «легко» взаимозамещаются вплоть до состава $B_{14}C$ с минимальным содержанием углерода приблизительно 6.7 ат. %. Для максимально возможных концентраций углерода существует экспериментально установленный предел примерно 20 ат. %.

В настоящее время известно несколько полиморфных модификаций карбида бора: тетрагональная, ромбическая и наиболее стабильная гексагональная модификация карбида бора состава $B_{15-x}C_x$. Эта модификация карбида бора является основой современной брони, предназначенной для защиты от высокоскоростных объектов, при взаимодействии с которыми в броне возникают высокие (на уровне десятков и сотен гигапаскалей) давления. В связи с этим прикладные броневые разработки соприкасаются с фундаментальной областью исследования физики высоких статических и динамических давлений карбида бора. К настоящему времени установлено, что под действием давления карбид бора, претерпевая физико-химические и структурные превращения, по-разному ведет себя в условиях высоких статических и динамических давлений (см. [2] и [3] и ссылки в них).

Обширная научная литература по свойствам карбида бора при сильном ударном сжатии содержит экспериментальные результаты и выводы, которые получены главным образом в рамках представлений механики сплошных сред. Наблюдать за структурными превращениями карбида бора на атомарном уровне непосредственно в течение микросекундных времен ударно-волнового эксперимента гигапаскального диапазона, как это делается для длительных испытаний в статических условиях алмазных наковален, до настоящего времени было практически невозможно. Поэтому информация о микроструктурных изменениях образца непосредственно во время его ударно-волнового нагружения появилась лишь в последнее время [4]. Однако дефицит микроструктурной информации о структурных

* E-mail: molodets@icp.ac.ru

превращениях ударно-сжатого карбида бора частично может быть восполнен исследованиями сохраненных после ударного сжатия образцов, подобно [5, 6].

Обычно предпочитают исследовать монолитные образцы после воздействия на них однократной ударной волны. Такая постановка эксперимента облегчает реконструкцию температурно-силовой истории ударно-волнового нагружения исследуемых образцов. Ударно-волновое нагружение порошков существенно осложняет эту процедуру как для образца в целом, так и на уровне отдельных частиц порошкообразного материала. Вместе с этим ударно-волновое нагружение порошков позволяет варьировать состояние частиц в широкой области фазовой диаграммы материала и тем самым изучать превращения материала в условиях высокоскоростной деформации вдали от ударной адиабаты однократного ударного сжатия.

Температурно-силовая история ударно-волнового нагружения пористых образцов может быть в первом приближении рассчитана с помощью специально разработанных уравнений состояния исследуемого материала в комплекте с сопутствующими материалами экспериментальной сборки и их последующего внедрения в гидрокод. Эта методическая схема расчета параметров ударно-сжатых пористых образцов была использована при изучении превращений ударно-сжатого бора в [7]. В данной статье с использованием инструментария [7] исследованы порошкообразные образцы кристаллического карбида бора после их ударно-волнового нагружения до 38 ГПа и получены результаты, свидетельствующие об изменении параметров кристаллической решетки гексагонального карбида бора, обусловленных ударно-волновым нагружением.

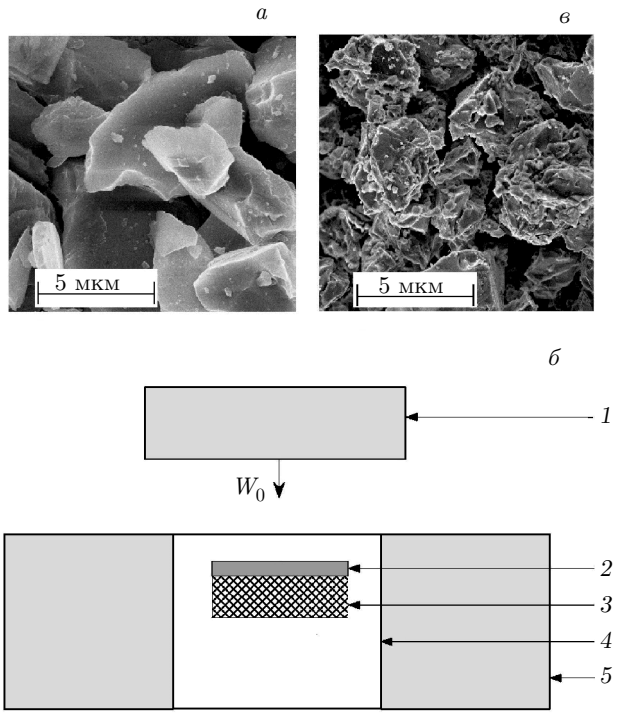

Рис. 1. Морфология частиц образца и постановка экспериментов по ударно-волновому нагружению и сохранению образцов: *а* — морфология частиц исходного порошка карбида бора, *б* — постановка экспериментов: *1* — алюминиевый ударник-пластина, имеющий скорость W_0; *2* — вольфрамовый диск; *3* — порошкообразный образец карбида бора; *4* — медная ампула сохранения; *5* — стальное охранное кольцо, *в* — морфология частиц порошка, извлеченного из ампулы сохранения после ударно-волнового нагружения

2. МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ И СХЕМА УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ

Ударному нагружению и последующему сохранению подвергались порошкообразные образцы карбида бора (КБ) производства Sigma Aldrich, артикул 378119-50G. Согласно сертификату, чистота материала составляла 98 весовых процента, размер частиц не превышал 10 мкм. Электронно-микроскопический и рентгеновский энергодисперсионный анализ частиц порошка КБ проведен на комплексе, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. На рис. 1*а* показана форма частиц исходного порошка карбида бора. Измерения состава индивидуальных частиц при ускоряющем напряжении 5–11 кВ не выявили иных элементов кроме бора и углерода. Следовательно, двухпроцентная примесь исходного порошка также состоит только из бора и углерода. Рентгенограмма исходного порошка КБ свидетельствует, что исследуемый материал в исходном состоянии представлял собой кристаллический материал с элементарной ячейкой гексагональной сингонии.

Сохранение образцов проводилось с использованием техники и ампул сохранения из [7], которые обеспечивают цикл ступенчатого ударного сжатия и разгрузки исследуемых образцов. Схема ударно-волнового нагружения образцов КБ представлена на рис. 1*б*. Ударно-волновое нагружение экспериментальной сборки осуществлялось ударом алюминиевого ударника *1* толщиной 7.0 мм, разогнанного

до скорости $W_0 = 2.3(1)$ км/с продуктами взрыва заряда взрывчатого вещества. Порошкообразный образец карбида бора помещался под вольфрамовым диском *2* толщиной 1.45 мм и диаметром 24 мм. Толщина порошкообразного образца *3* составляла 2.55 мм. Начальная плотность образца составляла $\rho_{00} = 1.29(1)$ г/см^3, начальная температура — приблизительно 300 K. Полученная «слойка» *2–3* располагалась в посадочном месте ампулы сохранения *4* так, чтобы толщина крышки (закрывающего слоя со стороны удара) ампулы была равна 10 мм. Высота и диаметр ампулы сохранения *4* составляли 45 и 48 мм. Ампула сохранения *4*, содержащая вольфрамовый диск *2* и образец *3*, вставлялась в охранное стальное кольцо *5* диаметром 200 мм.

После ударно-волнового нагружения ампула сохранения извлекалась из охранного кольца и обрабатывалась на токарном станке так, чтобы обеспечить доступ к образцу. Первоначально порошкообразный образец КБ после ударно-волнового нагружения представлял собой растрескавшийся конгломерат. Конгломерат вручную измельчался в агатовой ступке. На рис. 1*в* показана морфология частиц измельченного образца КБ для последующего исследования на рентгеновском дифрактометре. Порошковые исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA, θ–θ-геометрия съемки, твердотельный детектор, с использованием CuK_α-излучения с длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å, шагом сканирования $\Delta 2\theta = 0.02°$ и временем измерения в точке 1 с.

Соотношение геометрических размеров образца и плоской части ударника обеспечивало одномерные условия нагружения образца как целого. Однократная ударная волна, генерируемая ударником в крышке ампулы сохранения, в дальнейшем превращалась в серию последовательных плоских одномерных ударных волн. Такой режим ступенчатого ударного сжатия обусловлен реверберацией волн сжатия между границами раздела материалов с различными динамическими жесткостями.

Прохождение ступенчатого профиля через порошкообразный образец сопровождается осциллирующим характером нагрузки монолитных частиц порошка. Эти осцилляции обусловлены реверберацией волн сжатия и разгрузки внутри отдельных монолитных частиц. Очевидно, что высокоскоростное нагружение отдельных частиц порошкообразного образца носит трехмерный характер, что заведомо обусловливает их разрушение. Степень и характер разрушения исходных частиц демонстрируется на рис. 1*в*.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВОЙ ИСТОРИИ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Отмеченные особенности динамического нагружения порошкообразного образца в схеме рис. 1*б* и термодинамическая история нагружения моделировались в рамках одномерного гидрокода [8], опирающегося на разработанные ранее уравнения состояния материалов: карбида бора из [9], меди и вольфрама из [10], алюминия из [11]. Порошкообразный образец КБ, состоящий из трехмерных частиц (см. рис. 2*а*), моделировался набором пластин толщиной $\delta = 10$ мкм (см. рис. 2*б*), разделенных промежутками шириной $\gamma = \delta(p-1)$, где $p = \rho_0/\rho_{00}$, $\rho_0 = 2.52$ г/см^3 — плотность монолитного карбида бора.

Реконструированная термодинамическая история нагружения представляла собой зависимости от времени (профили) термодинамических переменных для модельных частиц. На рис. 3*а* показан профиль давления $P(t)$ в серединной частице-пластине слоистого образца в условиях эксперимента по схеме рис. 1*б*. Поскольку профиль $P(t)$ имеет своим прототипом реальные волновые взаимодействия в трехмерных частицах, он может служить реалистической оценкой истории нагружения монолитных час-

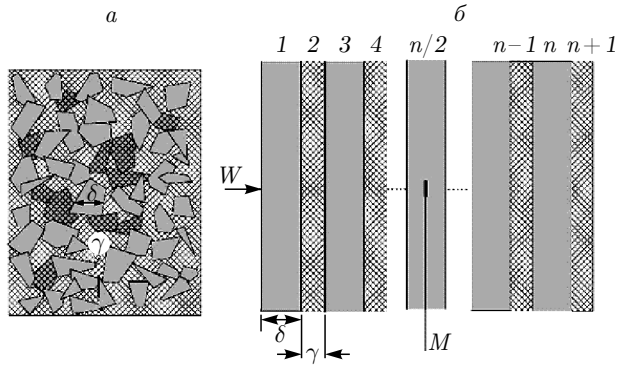

Рис. 2. Моделирование ударно-волнового сжатия порошкообразного образца: a — схема трехмерного порошкообразного образца, $б$ — пластинчатая модель образца. δ — преимущественный линейный размер трехмерной частицы; γ — толщина наполнителя, в котором находятся частицы (в данном случае вакуума); *1,3,5,...,n* — одномерные частицы-слои толщиной δ; *2,4,6,...,n+1* — слои материала наполнителя с начальной толщиной $\gamma = \delta(p-1)$; M — маркер, указывающий частицу-слой (на рисунке серединная частица), для которой выводятся профили ее термодинамических параметров: давления $P(t)$, температуры $T(t)$ в зависимости от времени t; W — направление удара

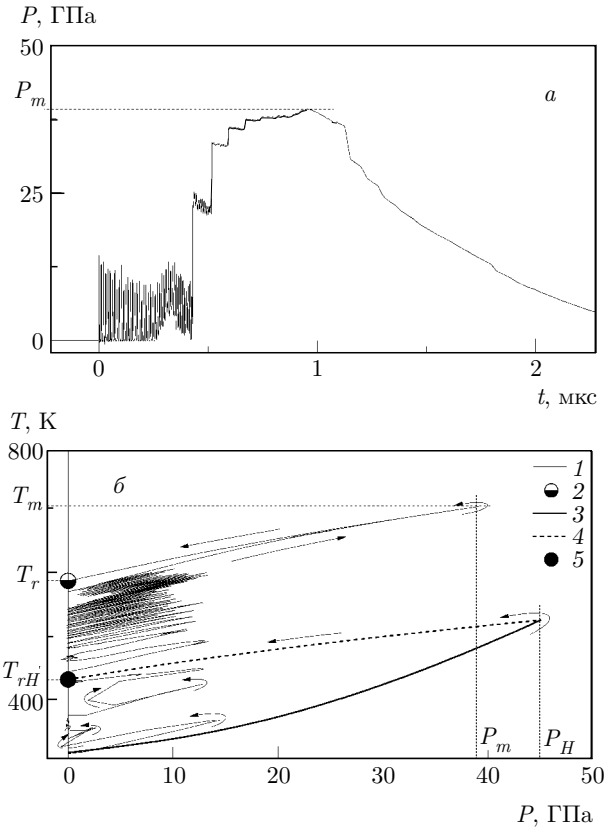

Рис. 3. Модельный профиль давления $P(t)$ нагружающего импульса сжатия (a) и расчетная фазовая траектория ударно-волнового сжатия КБ в координатах давление P – температура T ($б$). На рис. $б$: *1* — расчетная фазовая траектория ударно-волнового циклического нагружения, квазиизэнтропического ступенчатого сжатия и изэнтропической разгрузки; *2* — остаточная температура T_r частицы порошкообразного образца КБ; *3* — расчетная ударная адиабата монолитного образца КБ; *4* — изэнтропическая разгрузка монолитного образца КБ; *5* — остаточная температура T_{rH} монолитного КБ после его однократного ударно-волнового сжатия до давления $P_H = 45$ ГПа. Стрелками обозначено направление изменения давления и температуры в цикле сжатие–разгрузка

тиц порошкообразного образца исследуемого материала в данной постановке эксперимента. Эту историю можно охарактеризовать следующим образом. На начальном этапе от 0 до 0.4 мкс частицы подвергаются ударно-волновому циклическому нагружению амплитудой около 10 ГПа. Затем, в течение приблизительно 0.25 мкс, происходит ступенчатое ударное сжатие до максимального давления $P_m \approx 38$ ГПа. Третий этап характеризуется почти постоянным давлением P_m в течение примерно 0.5 мкс. И, наконец, четвертый этап представляет собой изэнтропическую разгрузку от P_m до нулевых давлений в течение примерно 1.5 мкс.

Исключение времени из модельных профилей давления $P(t)$ и температуры $T(t)$ позволяет реконструировать историю нагружения частицы (фазовую траекторию) в координатах давление–температура. Эта фазовая траектория представлена графиком *1* на рис. 2*б* для частицы КБ, расположенной в середине порошкообразного образца. Как видно, на начальном этапе происходит нагревание частиц до 580 К за счет ударно-волнового циклического нагружения. Второй и третий этапы характеризуются квазиизэнтропическим нагревом ступенчатого сжатия до максимальной температуры $T_m \approx 700$ К. И, наконец, четвертый этап характеризуется изэнтропической разгрузкой до остаточной температуры $T_r = 585$ К. При этом на всех этапах разрушение отдельных частиц образца в модели не предусматривается.

Таким образом, в данной работе моделирование температурно-силового нагружения частиц порошкообразного карбида бора включало ударно-волновое циклическое нагружение, квазиизэнтропическое ступенчатое сжатие и изэнтропическую разгрузку частиц образца без учета их разрушения.

Отметим, что термодинамическая история нагружения монолитного образца карбида бора однократной ударной волной, например, в [4–6], существенно отличается от термодинамической истории порошкообразного образца. Так, на рис. 3*б* представлена расчетная фазовая траектория, соответствующая одному из экспериментов [4], которая состоит из точки на ударной адиабате *3* однократного ударного сжатия монолитного карбида бора до давления $P_H = 45$ ГПа и последующей изэнтропической разгрузки *4* до нулевого давления и остаточной температуры $T_{rH} = 420$ К. Как видно, фазовая траектория однократного ударно-волнового нагружения монолитного образца не содержит характерных для порошкообразного образца циклического нагружения и квазиизэнтропического ступенчатого сжатия.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 4 представлена справочная рентгенограмма *1* гексагонального карбида бора, взятая из базы данных ICDD (параметры элементарной ячейки $a = b = 5.6003(5)$ Å, $c = 12.086(2)$ Å, $\gamma = 120°$, объем элементарной ячейки $V_{uc} = 326.27(10)$ Å, стехиометрия B_4C), рентгенограмма *2* образцов КБ в исходном состоянии и рентгенограмма *3* образца КБ после ударно-волнового нагружения. Отметим общие черты и различия этих рентгенограмм.

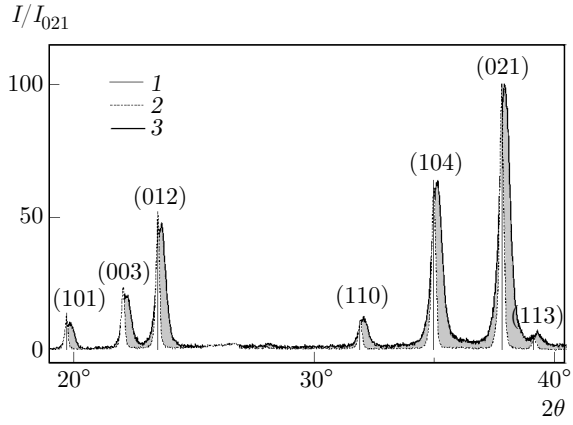

Рис. 4. Нормированные на интенсивность рефлекса (021) рентгенограммы образцов карбида бора. *1* — рентгенограмма карбида бора № 35-0798 из базы данных ICDD, *2* — образец в состоянии поставки, *3* — образец, сохраненный после ударно-волнового нагружения. Цифрами в скобках указаны индексы рентгеновских отражений (hkl)

Как видно, рентгенограммы *1* и *2* практически совпадают между собой как по местоположению семи рефлексов, так и по соотношению их интенсивностей, что означает отсутствие текстуры в образцах, а также идентифицирует исходный материал как кристаллический материал с элементарной ячейкой гексагональной сингонии. Кроме того, идентичность рентгенограмм *1* и *2* позволяет считать, что исследуемые и справочные образцы карбида бора имели одинаковые стехиометрические составы, т. е. в начальном состоянии кристаллическая составляющая исследуемых образцов содержала 20 ат. % углерода.

В отличие от этого сравнение рентгенограмм *2* и *3* образца КБ свидетельствует, что взрывная обработка привносит количественные изменения в рентгенограмму порошка карбида бора. Во-первых, все рефлексы рентгенограммы *3* оказываются сдвинутыми относительно рефлексов гексагонального карбида бора в сторону больших углов на величину, превышающую шаг съемки $\Delta 2\theta$. Во-вторых, полуширина всех рефлексов рентгенограммы *3* почти втрое превышает аналогичную характеристику для исходного материала. Уточняя эти эффекты, можно заключить, что используемая взрывная обработка приводит к сдвигу рефлексов рентгенограммы исходного карбида бора в сторону больших углов на величину $0.13(2)^\circ$ и уширению рефлексов на $0.28(2)^\circ$.

5. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим сдвиг рефлексов. Как известно, сдвиг рефлексов рентгенограммы карбида бора в сторону больших углов может быть обусловлен как увеличением содержания углерода в карбиде бора, так и его полиморфным переходом (см. [12–14] и ссылки в них). Полученных нами данных недостаточно, чтобы уверенно выбрать предпочтительную причину изменения рентгенограммы карбида бора при ударном сжатии в наших экспериментах. Однако результаты работ [4, 13] позволяют обсуждать обнаруженный эффект сдвига рефлексов с точки зрения увеличения содержания углерода в кристаллическом карбиде бора. Действительно, в [4] установлено, что в процессе ударного сжатия до 45 ГПа кристаллический карбид бора не испытывает полиморфных превращений, а рефлекс имевшегося в исходном образце примесного графита не наблюдается на рентгенограмме сохраненного образца. Исчезновение рефлекса примесного графита в [4] истолкован растворением углерода в карбиде бора при его ударном сжатии. В [13] получены уплотненные кристаллы карбида и рассмотрена возможность высокого содержания углерода за счет замещения атомов бора атомами углерода в борных икосаэдрах.

В контексте сделанного замечания обсудим отмеченные выше особенности экспериментальных рентгенограмм количественно, считая, что и в наших экспериментах при взрывном нагружении приблизительно до 38 ГПа гексагональная сингония кристаллов карбида бора сохранялась, а сдвиг рефлексов рентгенограммы произошел из-за увеличения углерода в карбиде бора за счет растворения примесного углерода в кристаллах карбида бора при ударном сжатии. Для количественных оценок проведем аппроксимацию экспериментальных рентгенограмм *2* и *3* рис. 4 плавной функцией, найдем значения углов Брэгга θ_{021}, θ_{104}, рассчитаем параметры элементарной ячейки карбида бора до и после взрывного воздействия и сравним их между собой.

На рис. 5 представлен фрагмент *1* экспериментальной рентгенограммы и его аппроксимация *2* симметричными функциями Гаусса. Значения $2\theta_{021}$ и $2\theta_{104}$ отмечены вертикальными линиями *3*. Эти значения вместе с шириной *4* пика B_{021} на его полувысоте приведены в первой строке таблицы.

Как известно, размеры a и c элементарной ячейки карбида бора гексагональной сингонии могут быть рассчитаны по формулам (см. [15])

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{3}\,\frac{A_1B_2 - A_2B_1}{B_2\sin^2\theta_{104} - B_2\sin^2\theta_{021}}, \qquad (1)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2}{4}\,\frac{A_1B_2 - A_2B_1}{A_1\sin^2\theta_{021} - A_2\sin^2\theta_{104}}, \qquad (2)$$

Таблица. Изменения параметров элементарной ячейки гексагонального карбида бора в цикле ударно-волновое сжатие – разгрузка (в скобках приведены ошибки аппроксимации экспериментальных точек используемыми гладкими функциями Гаусса)

Образец	$2\theta_{104}$	$2\theta_{021}$	a, Å	c, Å	V_{uc}, Å^3	B_{021}	D_{CSR}, Å
1R	35.108(1)°	37.927(1)°	5.5836	12.0310	324.84(3)	0.425(3)°	200
1P	34.977(1)°	37.810(5)°	5.6001	12.0778	328.02(3)	0.154(7)°	–
2R	34.925(8)°	37.79(1)°	5.6026	12.100(3)	328.92(9)	–	–
2P	34.97(1)°	37.90(1)°	5.5865	12.092(4)	326.8(3)	–	–

Примечание. 1R — образец, сохраненный после ударно-волновой обработки, 1P — исходный образец, 2R — образец через 30 нс после ударного сжатия до 45 ГПа из [4], 2P — исходный образец [4].

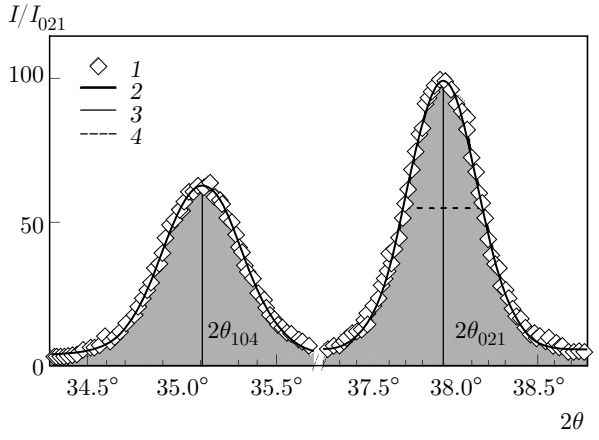

Рис. 5. Аппроксимация симметричных рефлексов рентгенограммы образца КБ, сохраненного после ударно-волнового нагружения, функцией Гаусса. *1* — экспериментальная рентгенограмма, *2* — аппроксимирующая функция, *3* — местоположение максимумов $2\theta_{014}$ и $2\theta_{021}$ аппроксимирующих рефлексов, *4* — полуширина пика (021)

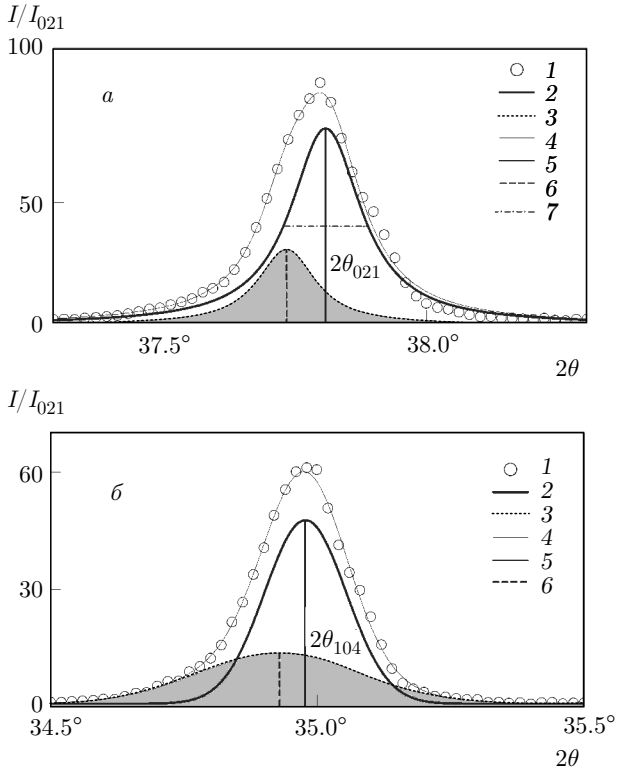

Рис. 6. Разложение асимметричных рефлексов рентгенограммы исходного образца КБ в области (021) (*а*) и (104) (*б*) на два симметричных гауссовых пика. *1* — экспериментальная рентгенограмма, *2* — первый модельный симметричный пик, *3* — второй модельный симметричный пик, *4* — суммарный модельный пик, *5* — местоположение максимума первого модельного пика ($2\theta_{021}$ или $2\theta_{104}$), *6* — местоположение максимума второго модельного пика. На рис. *а* полуширина пика (021) обозначена *7*

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ_{104} и θ_{021} — брэгговские углы, $A_1 = 1$, $B_1 = 16$, $A_2 = 4$, $B_2 = 1$. Объем элементарной ячейки V_{uc} для гексагональной сингонии вычисляется как

$$V_{uc} = \frac{\sqrt{3}}{2}\, a^2 c. \qquad (3)$$

Рассчитанные по формулам (1)–(3) значения a, c и V_{uc} для обработанного взрывом образца также внесены в первую строку таблицы.

Проведем аналогичный анализ для исходного образца. Заметим предварительно, что во всем диапазоне углов рефлексы рентгенограммы исходного образца асимметричны, в то время как рефлексы рентгенограммы образца, обработанного взрывом, оказываются симметричными. Поэтому разложим экспериментальные рефлексы асимметричной рентгенограммы в области пиков (021) и (104) на два симметричных гауссовых пика и выберем для дальней-

шего анализа симметричный пик с наибольшей интенсивностью. Результат этой процедуры представлен на рис. 6, а значения $2\theta_{021}$ и $2\theta_{104}$ выбранных пиков вместе с шириной пика B_{021} внесены во вторую строку таблицы. Рассчитанные по формулам (1)–(3) значения a, c и V_{uc} для исходного образца также представлены во второй строке таблицы.

Сравнивая полученные значения a, c и V_{uc} для образца карбида бора в исходном состоянии и после взрывной обработки, можно заключить, что взрывная обработка исследованного порошкообразного образца по схеме рис. 1*a* приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки кристалла карбида бора. При этом размер a уменьшается приблизительно на 0.3 %, размер c сокращается приблизительно на 0.45 %. Суммарное уплотнение (уменьшение объема элементарной ячейки V_{uc}) составляет около 1 %.

Сопоставим наши результаты с результатами исследования сохраненных образцов карбида бора после ударного нагружения из работ [4–6]. В [5] сохраняемые монолитные образцы карбида бора подвергались однократному ударно-волновому нагружению до давлений 40–45 ГПа. Длительность нагружающего импульса, включая разгрузку, составляла 10 нс. Показано, что в нанометровых объемах кристаллического образца происходит твердотельная аморфизация кристалла.

В [6] амплитуда ударных волн составляла 20–23 ГПа. Цель работы заключалась в исследовании ударно-волновой аморфизации на атомарном уровне. На основании данных рентгеновской раман-спектроскопии сохраненных образцов сделан вывод о том, что локальная аморфизация в карбиде бора при ударном сжатии обусловлена перегруппировкой углеродных атомов, не затрагивающей окружающие атомы бора.

Как хорошо известно, аморфная составляющая проявляется на рентгенограммах в форме широкого гало. Однако на рентгенограмме наших образцов широких галообразных рефлексов не наблюдается. По-видимому, количество аморфной фазы в наших экспериментах было невелико, и поэтому аморфная фаза оказалась незамеченной на рентгенограмме сохраненного образца *3* на рис. 4.

Работа [4], упоминавшаяся выше, занимает особое место в том отношении, что здесь сняты рентгенограммы ударно-сжатых поликристаллических образцов непосредственно во время процесса нагружения, длительность которого, как и в [5], находилась на уровне 10 нс. Рентгенограммы *in situ* были сняты при амплитуде ударных волн 45 ГПа, 80 ГПа, 150 ГПа и 300 ГПа. При давлении ударного сжатия 80–300 ГПа отмечается появление широкого гало в области рефлексов (104), (021), (113). В [4] предполагается, что этот эффект обусловлен частичной аморфизацией ударно-сжатого карбида бора. Однако отметим, что наряду с этой трактовкой появление галообразного широкого рефлекса может быть истолковано и частичным плавлением карбида бора при высоких давлениях. Действительно, в работе [16] экспериментально показано, что при давлениях 0–8 ГПа температура плавления карбида бора уменьшается с уменьшением давления, а в [9] прогнозируется плавление карбида бора при давлении ударного сжатия 100 ГП. Поэтому остановимся подробнее на обсуждении результатов [4] при давлении 45 ГПа, когда широкие рефлексы на рентгенограммах *in situ* не наблюдаются.

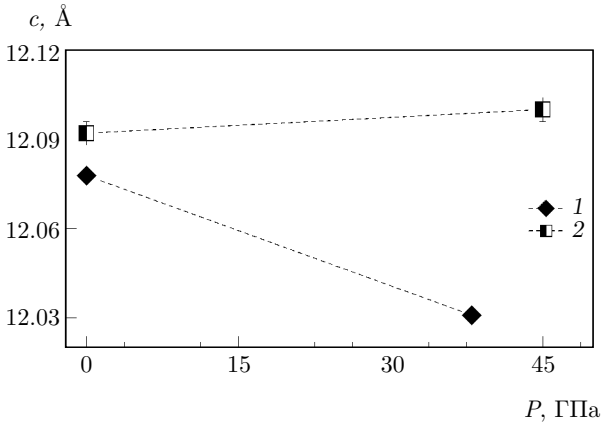

Рис. 7. Изменение параметра c элементарной ячейки гексагонального карбида бора в цикле ударно-волновое сжатие–разгрузка в зависимости от давления ударного сжатия P. *1* — результат данной работы, *2* — результат расчета по оцифрованным рентгенограммам исходного и разгруженного от 45 ГПа карбида бора, представленным на рис. 12 работы [4]

При нагружении ударной волной 45 ГПа в [4] были сняты рентгенограммы *in situ* не только в сжатом состоянии, но и спустя 30 нс, когда образец разгрузился в волне разгрузки до нулевого давления. Рентгенограммы, представленные на рис. 12 работы [4], могут быть оцифрованы и затем обработаны с применением формул (1)–(3). Результаты такой обработки внесены в третью и четвертую строки таблицы. Несмотря на искажения, вносимые такой оцифровкой в оригинальные результаты [4], полученные значения были сопоставлены с нашими данными. На рис. 7 показан результат сопоставления изменений параметра c.

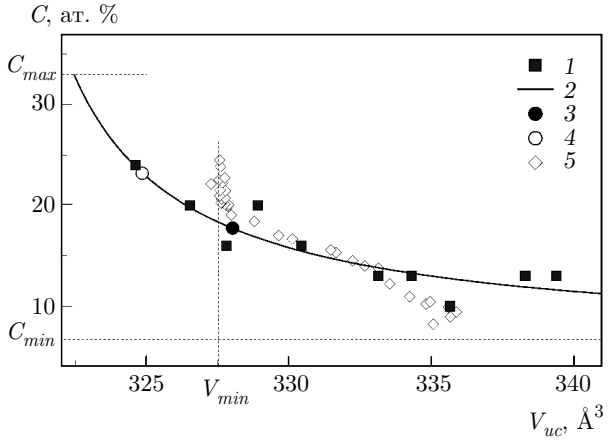

Рис. 8. Связь между содержанием C углерода и объемом V_{uc} элементарной ячейки гексагонального карбида бора. *1* — массив данных из сводной табл. 2 работы [13], *2* — график функции (4), *3* и *4* — оценка содержания углерода в исследуемых кристаллических образцах карбида бора соответственно до и после взрывной обработки, *5* — данные [12]. $C_{max} = 33$ ат. % — оценка из [17] верхнего предела концентрации углерода в кристаллах карбида бора со стехиометрией $B_{10}C_5$, $C_{min} = 6.7$ ат. % — оценка нижнего предела концентрации углерода в кристаллах карбида бора со стехиометрией $B_{14}C$

Как видно, в отличие от наших результатов параметр c в [4] увеличивается. И в целом объем элементарной ячейки для сохраненных образцов в [4] превышает исходную величину, т. е. в отличие от наших данных карбид бора при ударном сжатии не уплотняется, а разуплотняется. Отчасти это увеличение объема элементарной ячейки карбида бора можно отнести на счет малых времен нагружения и на счет теплового расширения разогретого и не остывшего образца в экспериментах [4]. Однако можно назвать еще одну причину отличия наших результатов, которая заключается в различном характере температурно-силовых историй ударно-волнового нагружения. Действительно, как отмечалось выше, по сравнению с фазовой траекторией наших экспериментов (см. *1* на рис. 3*б*) история однократного ударно-волнового нагружения монолитного образца в [4] (см. *3*, *4* на рис. 3*б*) не содержит циклического нагружения и квазиизэнтропического ступенчатого ударного сжатия. Поэтому можно предположить, что уплотнение карбида бора в наших экспериментах происходит при циклическом ударно-волновом нагружении и последующем квазиизэнтропическом ступенчатом сжатии, во время которого происходит перегруппировка примесного углерода в кристаллическом карбиде бора.

В развитие этого предположения оценим содержание углерода в карбиде бора после взрывной обработки. Для этого аппроксимируем сводные литературные данные из [13] по зависимости процентного содержания C углерода от объема элементарной ячейки V_{uc} гексагонального карбида бора участком гиперболы:

$$C = C_0 + \frac{m}{V_{uc} - n}, \tag{4}$$

где C_0, m, n — подгоночные коэффициенты. На рис. 8 квадратами *1* представлены сводные данные табл. 2 из работы [13]. Здесь же представлен график *2* функции (4) с коэффициентами $C_0 = 6.4$ ат. %, $m = 110.0$ ат. % Å^3, $n = 318.3$ Å^3, подогнанными методом наименьших квадратов так, чтобы гипербола (4) проходила оптимальным образом через массив *1*. Отметим, что эмпирическому коэффициенту $C_0 = 6.4$ ат. % можно придать физический смысл нижнего предела концентрации углерода $C_{min} \approx 6.7$ ат. % $\approx C_0$ в кристаллах карбида бора с минимальным содержанием углерода, соответствующим стехиометрии $B_{14}C$.

Рассматривая график *2* на рис. 8 как калибровочную зависимость $C(V_{uc})$ и подставляя в нее значения V_{uc} из таблицы, получим оценку содержания углерода в исследуемых кристаллических образцах карбида бора в виде точек *3* и *4* соответственно до и после взрывной обработки. Заметим, что полученная оценка *3* содержания углерода для исходных образцов составляет величину 18(2) ат. %, что согласуется с оценкой 20 ат. %, полученной на основании совпадения рентгенограмм на рис. 4. Это согласие для исходного образца обосновывает использование графика *2* для оценки содержания углерода в образцах после взрывной обработки в виде точки *4*, которая соответствует концентрации 23 ат. %. Таким образом, опираясь на график *2* и данные таблицы, можно предположить, что содержание углерода в кристаллах карбида бора в результате его ударно-волновой обработки увеличивается на 5 ат. %, что сравнимо с возможным содержанием примесного углерода в исходном образце.

Отметим, что местоположение крайней левой точки массива *1* находится в стадии обсуждения [18]. В частности, согласно данным [12], которые представлены на рис. 8 в форме массива *5*, изменения объема элементарной ячейки гексагонального карбида бора при увеличении содержания углерода ограничены минимальным объемом $V_{min} \approx$ ≈ 327.5 Å^3. Поскольку объем элементарной ячейки уплотненного взрывом кристаллического карби-

да бора $V_{uc} = 324.84\,\text{Å}^3$ оказывается существенно меньше V_{min}, то рассмотренный механизм уплотнения и стехиометрический состав обработанного взрывом кристаллического карбида бора нуждаются в уточнении.

В заключение обсудим увеличение ширины рефлексов рентгенограммы *3* на рис. 4. Для этого вновь обратимся к работе [4], где установлено измельчение зерен по мере увеличения давлений ударного сжатия, и будем полагать, что и в наших экспериментах происходило измельчение зерен вместе с сопутствующим уменьшением области когерентного рассеяния (ОКР, CSR). Чтобы оценить области когерентного рассеяния в кристаллах карбида бора после их ударно-волнового нагружения, воспользуемся соотношением из [19]

$$B^2 = b^2 + \beta_D^2 + \beta_d^2, \tag{5}$$

где B — полуширина линии (HKL), b — инструментальное уширение, β_D^2 и β_d^2 — уширения, вызванные соответственно дисперсностью кристаллитов и микродеформацией их решетки.

Предположим далее, что при амплитудах ударных волн до 40 ГПа ширина рефлекса (HKL) зависит только от размера области когерентного рассеяния в направлении нормали к плоскости (hkl) для рентгенограммы как исходного *2* (см. рис. 4), так и обработанного взрывом *3* образцов. Кроме того, будем считать, что уширение рефлексов рентгенограммы *2* исходного образца обусловлено только инструментальным уширением. В таком приближении уширение, вызванное дисперсностью кристаллитов в обработанном взрывом карбиде бора, определится в согласии с (5) как $\beta_D = \sqrt{B_S^2 - B_P^2}$, где B_S и B_P — ширины рефлекса B_{021} рентгенограмм *3* и *2* соответственно из таблицы. Подставляя найденное таким способом значение $\beta_D = \beta_{021} = 0.396°$ в формулу Селякова – Шерера

$$D_{CSR} = \frac{\lambda}{\beta_{021}\cos\theta_{021}}, \tag{6}$$

получим оценку размера кристаллитов, образовавшихся в результате ударно-волнового измельчения ОКР кристаллического карбида бора, в виде $D_{CSR} = 236\,\text{Å}$. Учитывая, что оценка размера ОКР по уширению рентгеновских рефлексов может быть сделана лишь по порядку величины, примем размер ОКР равным $D_{CSR} \approx 200\,\text{Å}$. Значение D_{CSR} представлено в последнем столбце таблицы.

Таким образом, оценка области когерентного рассеяния в кристаллическом карбиде бора после его ударно-волнового нагружения в проведенных экспериментах составляет приблизительно 200 Å.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по взрывному нагружению и последующему сохранению порошкообразных образцов кристаллического карбида бора ударными волнами длительностью около 2 мкс, амплитудой до 38 ГПа и ударным разогревом до температуры 700 K.

Исследованы эффекты высокоскоростного воздействия, включающего ударно-волновое циклическое нагружение, квазиизэнтропическое ступенчатое сжатие и изэнтропическую разгрузку, на кристаллографические характеристики карбида бора.

Показано, что используемая взрывная обработка приводит к сдвигу рефлексов рентгенограммы исходного карбида бора в сторону больших углов на величину $0.13(2)°$ и уширению рефлексов на $0.28(2)°$. В предположении сохранности гексагональной сингонии кристаллов карбида бора при взрывном нагружении определены изменения параметров a и c элементарной ячейки гексагонального карбида бора. Эти изменения заключаются в том, что размеры a и c элементарной ячейки уменьшаются примерно на 0.3 % и 0.45 % соответственно, а суммарное уплотнение (уменьшение объема элементарной ячейки кристалла) составляет приблизительно 1 %.

Разуплотнение кристаллического карбида бора, имевшее место в работах других авторов при однократном ударно-волновом воздействии до 45 ГПа, истолковано различием термодинамических историй однократного ударного сжатия и высокоскоростного воздействия, включающего циклическое и ступенчатое ударно-волновое сжатие.

Оценка области когерентного рассеяния в кристаллическом карбиде бора после его ударно-волнового нагружения в проведенных экспериментах составляет примерно 200 Å.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук «Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии» с использованием оборудования уникальной научной установки «Экспериментальный взрывной стенд», а также Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Андриевский, Успехи химии **81**, 549 (2012).

2. P. Dera, M. H. Manghnani, A. Hushur et al., J. Sol. St. Chem. **215**, 85 (2014).

3. E. Grady, J. Appl. Phys. **117**, 165904 (2015).

4. T. Duffy, *High-Pressure Polymorphism of Two High-Strength Ceramics: Boron Carbide (B4C) and Silicon Carbide (SiC)*, USA: N. p. (2017), Web. doi: 10.2172/1406133, https://www.osti.gov/servlets/purl/1406133.

5. S. Zhao, B. Kad, B. A. Remington et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113**(43), 12088 (2016).

6. R. S. Kumar, D. Dandekar, A. Leithe-Jasper et al., Diamond and Related Materials **19**, 530 (2010).

7. А. М. Молодец, А. А. Голышев, Письма в ЖЭТФ **108**, 430 (2018).

8. В. В. Ким, А. А. Голышев, Д. В. Шахрай, А. М. Молодец, *Забабахинские научные чтения: сборник материалов XI Междунар. конф. 2012*, Снежинск, изд-во РФЯЦ—ВНИИТФ (2012), ISBN 978-5-902278-59-7.

9. А. М. Молодец, А. А. Голышев, Д. В. Шахрай, ЖЭТФ **151**, 550 (2017).

10. А. А. Голышев, В. В. Ким, А. Н. Емельянов и др., Прикл. мех. техн. физ. **56**, 92 (2015).

11. А. М. Молодец, ФТТ **57**, 1992 (2015).

12. D. Gosset and M. Colin, J. Nucl. Mat. **183**, 161 (1991).

13. С. В. Коновалихин, В. И. Пономарев, Ж. неорганич. химии **54**(2), 229 (2009).

14. С. В. Коновалихин, В. И. Пономарев, Г. В. Шилов и др., Ж. структур. химии **58**, 1699 (2017).

15. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронографический анализ*, Металлургия, Москва (1970), с. 80.

16. V. A. Mukhanov, P. S. Sokolov, and V. L. Solozhenko, J. Superhard Mater. **34**, 211 (2012).

17. С. В. Коновалихин, В. И. Пономарев, Ж. физ. химии **84**, 1586 (2010).

18. H. Werheit, Russian J. Phys. Chem. A **90**, 1501 (2016).

19. Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин, Заводская лаборатория. Диагностика материалов **73**(1), 38 (2007).