

Глава седьмая

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УДАРНОВОЛНОВОГО СПЕКАНИЯ АЛМАЗА

Для осуществления быстрого спекания (в течение микросекунд) давление в образце должно быть больше динамического предела упругости сжимаемого вещества, т.е. выше давлений термобарической пластичности (при которых даже хрупкие вещества деформируются пластически).

Очевидно, для алмаза требуемое ударное давление очень высокое (более 30 ГПа). Отсюда возникают большие градиенты давления и температур при разгрузке образца. В совокупности с большой энергией сжатого образца это вызывает его растрескивание.

Быстрая пластическая деформация частиц при схлопывании пор вызывает в момент сжатия сильный местный разогрев вещества с последующим процессом выравнивания температур по объему образца.

Сложность проблемы ударноволнового спекания алмаза заключается в трудности разрешения противоречия между большой температурой спекания под давлением и температурой образца после разгрузки, достаточно малой, чтобы предотвратить графитизацию. Таким образом, необходимо преодолеть две трудности: растрескивание и графитизацию получаемого алмазного поликристалла.

Специфика ударного сжатия затрудняет проведение каких-либо измерений в процессе спекания алмаза.

Остается возможность лишь проводить исследования сохраненных образцов (твердость, прочность, микроструктура, фазовый состав), что недостаточно для понимания процессов, проходящих за очень короткие времена ударноволнового сжатия.

Поэтому необходимо компьютерное моделирование этих процессов. Кроме того, проводить математические эксперименты с моделью намного быстрее и дешевле, чем физические. Они помогают глубже понять процессы спекания, быстрее найти оптимальные условия спекания.

Моделированием всегда занимаются математики вместе с физиками и технологами. Такие исследования ударноволнового спекания ведутся во многих научных центрах мира, например, в ряде институтов России и Украины, в Токийском технологическом институте, Калифорнийском технологическом институте, лабораториях Лос-Аламоса и Ливермора.

По нашему мнению, наиболее полную информацию по всему комплексу вопросов ударноволнового прессования можно получить, если проводить моделирование на трех уровнях:

- макроуровне (расчеты зарядов ВВ и ампул сохранения);
- микроуровне (расчеты ударного сжатия порошков);
- атомарном уровне (расчеты с использованием молекулярно-кинетической модели).

Ниже излагаются результаты решения четырех задач разного уровня: расчет напряженного состояния ампулы с алмазом сразу после снятия динамического давления; выравнивание температур в ударносжатых порошках алмаза (охлаждение более холодными внутренними объемами частиц алмаза); охлаждение алмазной гранулы окружающим ее металлом и молекулярно-кинетическая модель спекания алмаза в ударной волне.

Все модели предполагают мгновенное установление механического равновесия и тепловую неравновесность.

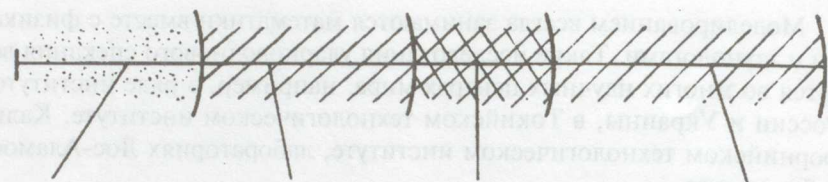
7.1. Давления и температуры алмаза в ударносжатой многослойной ампуле

7.1.1. Постановка задачи

Нами не рассматриваются процессы детонации заряда ВВ и ударного сжатия ампулы. Предполагается, что ударноволновые процессы в ампуле прошли, и продукты взрыва вокруг ампулы полностью расширились, динамическое давление полностью снято. Остается один источник давления — сжатый и нагретый алмаз. За счет прочности стенок ампулы давление в алмазе полностью не снимается, что важно для подавления графитизации и предотвращения растрескивания алмазного спека.

Цель расчетов — исследовать изменение во времени давления и температуры алмаза внутри ампулы после снятия динамического давления на ампулу, в частности, найти условия с максимальными давлениями в ампуле и временем охлаждения образца алмаза для подавления его графитизации и растрескивания.

Все расчеты проводились в одномерной постановке (рис. 7.1). Были рассмотрены следующие две задачи:



Сжатый алмазный порошок
 $\rho_{00} = 2,02 \text{ г/см}^3$;
 $\rho_0 = 3,54 \text{ г/см}^3$;
 $p_0 = 30 \text{ ГПа}$; $T_0 = 2000^\circ\text{C}$

Термитная смесь (Al + Fe₃O₄)

Керамика-теплоизолятор (I – фарфор, ZrO₂, II – Al₂O₃, MgO)

Сталь

Рис. 7.1. Постановка одномерной сферической задачи по исследованию давления и температуры в ударножатой многослойной ампуле

Задача 1. Ампула сферическая двухслойная (наружная оболочка – стальная, внутренняя – керамическая) содержит внутри порошок алмаза плотностью $\rho_{00} = 2,02 \text{ г/см}^3$. Под действием внешнего импульсного давления ампула деформируется, сжимает порошок до $\rho_m = 3,54 \text{ г/см}^3$ и нагревает его до $T = 2000^\circ\text{C}$.

Необходимо рассчитать состояние ампулы после сжатия порошка, считая, что оболочки при этом нагреваются до 200°C .

Задача 2. Порошок алмаза окружен слоем термитной смеси, реакция которой начинается сразу же после сжатия порошка и протекает мгновенно.

Необходимо рассчитать зависимости $p(t)$ и $T(t)$ в образце, используя данные задачи 1 и считая, что ампула после сжатия омывается водой с $T = 20^\circ\text{C}$.

7.1.2. Расчет первоначального давления в алмазе

Расчет давления проводился по методике, учитывающей прочность оболочек и образца алмаза при заданных температурах. Параметрами процесса являлись:

- марка стали;
- толщина стальной оболочки;
- толщина керамической оболочки.

В результате расчетов определялись изменения во времени давления и температуры алмаза в ампуле.

1. Варьирование марки стали. Сравнивались две марки стали: 1X18H10T и X15H5MBФБ. Были получены следующие результаты: давление для первой марки стали в 6 раз ниже (35 кг/мм^2), чем для второй (186 кг/мм^2) при прочих равных условиях. Соотношение давлений соответствует различию в прочности этих сталей.

Отсюда следует очевидный вывод, что для изготовления ампулы необходимо использовать сталь с высокими прочностными характеристиками.

Все дальнейшие расчеты проводились для стали X15H5MBФБ ($\sigma_s = 91 \text{ кг/мм}^2$, $\sigma_b = 112 \text{ кг/мм}^2$).

2. Варьирование толщины оболочек.

Выбирался следующий диапазон значений параметров:

радиус образца алмаза, мм	8–15
толщина стальной оболочки, мм	20–50
толщина керамической оболочки, мм	2–10

Переменными являлись отношения объемов оболочек к объему порошка: $v_{ст} = 40 \div 80$, $v_{кер} = 0,4 \div 2,0$.

На рис. 7.2 показана зависимость давления в образце алмаза от объема керамики для трех значений объемов стали: 80, 58, 40. Из графиков видно, что давление растет с утолщением стальной оболочки и уменьшением керамической и что можно получить остаточное давление в алмазе около 2 ГПа.

7.1.3. Расчет состояния ампулы в процессе ее охлаждения

Исходными данными для исследований изменения температуры и давления в ампуле в процессе ее охлаждения являлись результаты расчетов геометрии ампулы и первоначального давления, полученные в предыдущей задаче.

Расчет давления проводился по методике, учитывающей прочность материалов, изменение их температур и коэффициенты термического расширения.

Рассчитывалась температура в ампуле, была предложена математическая модель процесса теплопереноса, численный метод решения системы дифференциальных уравнений, заданы граничные и начальные условия.

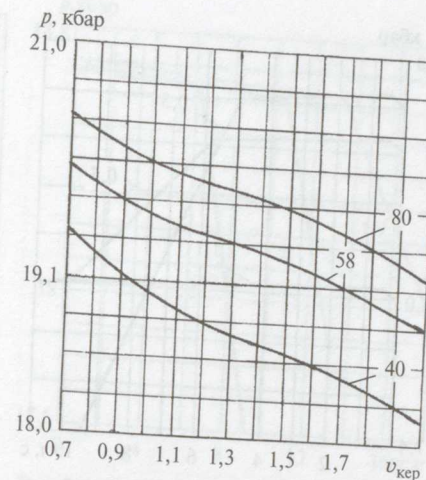


Рис. 7.2. Давление в ампуле сразу после ударного сжатия в зависимости от объема керамического слоя для $v_{ст} = 40; 58; 80$

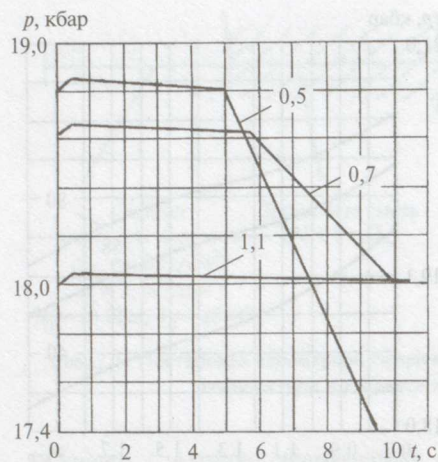


Рис. 7.3. Зависимость давления от времени для $v_{\text{кер}} = 0,5; 0,7; 1,1$; $v_{\text{ст}} = 40$; $v_{\text{тер}} = 1,1$

Рис. 7.3. Зависимость давления от времени для $v_{\text{кер}} = 0,5; 0,7; 1,1$; $v_{\text{ст}} = 40$; $v_{\text{тер}} = 1,1$

Параметрами процесса охлаждения являлись:

материал теплоизолятора (теплопроводность, температуропроводность, коэффициент термического расширения);

толщина термитного слоя;
толщина керамической оболочки;

толщина стальной оболочки.

1. Варьирование толщины стальной оболочки.

Расчеты показали, что толщина стальной оболочки на процесс теплопереноса и разгрузку практически не влияет (в исследуемом диапазоне $v_{\text{ст}} = 40 \div 80$), так как сказывается присутствие теплоизолятора. Все последующие вычисления проводились для $v_{\text{ст}} = 40$.

2. Варьирование толщины керамической оболочки.

Этот параметр существенно влияет на процесс охлаждения, что иллюстрирует рис. 7.3, где показаны зависимости $p(t)$ для трех значений $v_{\text{кер}}$: 0,5; 0,7; 1,1, причем был рассмотрен процесс охлаждения только до $T = 1500^\circ\text{C}$ (графитизация).

За счет действия термита сначала в ампуле быстро возрастают давление и температура, затем в течение первых 6–13 с давление медленно падает до начального значения, после этого следует резкое падение давления. Увеличивая толщину керамики, можно добиться того, что это падение давления будет происходить за отметкой $T = 1500^\circ\text{C}$.

Таким образом, рост толщины керамической оболочки дает желаемый эффект: давление падает более плавно. Но влияние этого параметра на состояние ампулы неоднозначно: нужно выбирать оптимум, чтобы первоначальное давление было не слишком низким, а падение этого давления не слишком резким. Таким оптимумом является $v_{\text{кер}} = 0,7$ (рис. 7.3). Поэтому все последующие вычисления проводились для $v_{\text{кер}} = 0,7$.

3. Варьирование толщины термитного слоя.

Параметром являлось отношение объема термита к объему порошка: $v_{\text{тер}} = 0 \div 2$.

Влияние этого параметра на состояние ампулы иллюстрируют рис. 7.4 и 7.5, где показаны зависимости $T(t)$ и $p(t)$ для трех значений $v_{\text{тер}}$: 0,7; 1,1; 1,9 при фиксировании остальных параметров (охлажде-

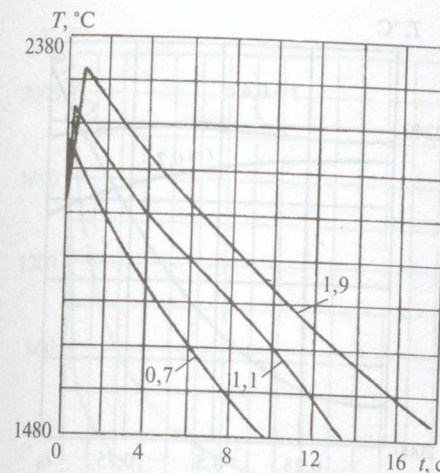


Рис. 7.4. Снижение температуры алмаза во времени для $v_{\text{тер}} = 0,7; 1,1; 1,9$; $v_{\text{ст}} = 40$; $v_{\text{кер}} = 0,7$

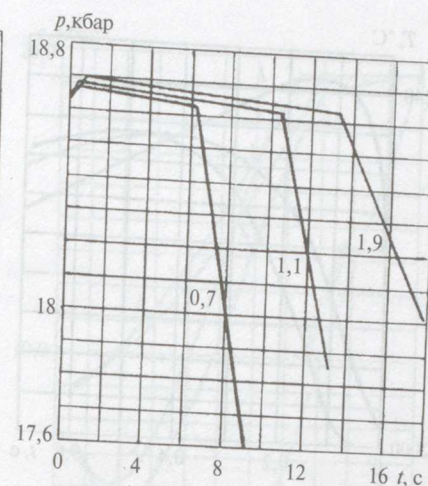


Рис. 7.5. Зависимость $p(t)$ для $v_{\text{тер}} = 0,7; 1,1; 1,9$; $v_{\text{ст}} = 40$; $v_{\text{кер}} = 0,7$

ние только до 1500°C). Из графиков видно, что рост толщины термита дает желаемый эффект — давление падает медленнее. Но, к сожалению, при этом алмаз дополнительно нагревается.

На рис. 7.6 показаны зависимости $T(t)$, а на рис. 7.7 — распределение температуры по радиусу (относительному) в разные моменты времени: 0,1; 0,4; 0,7 с ($v_{\text{тер}} = 1,1$). Очевидно, что возникающий сильный неравномерный нагрев в первые доли секунды нежелателен. Уже через 0,7 с температура выравнивается по всему объему алмаза.

Таким образом, влияние и этого фактора неоднозначно. Приходится выбирать оптимальную толщину термита, чтобы, с одной стороны, сильный нагрев поверхности алмаза не привел бы к его графитизации, а с другой — спад давления не был бы очень резким и быстрым.

Для $v_{\text{кер}} = 0,7$ подходящим значением $v_{\text{тер}}$ будет 1,1. На рис. 7.8 и 7.9 показаны зависимости $T(t)$ и $p(t)$ при охлаждении алмаза до 100°C за более длительное время — в течение 200 с, после которых в алмазе устанавливаются давление 10 кбар и температура 100°C . Без термита охлаждение алмаза очень быстрое — со средней скоростью $10^\circ\text{C}/\text{с}$, а с термитом — только $1^\circ\text{C}/\text{с}$.

4. Варьирование материала теплоизолятора.

Из всех свойств керамики нас интересуют два: теплопроводность (температуропроводность) и коэффициент термического расширения.

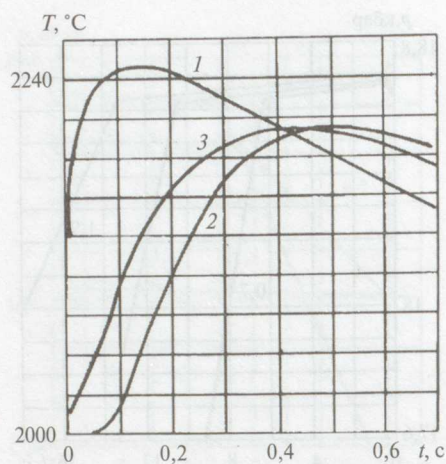


Рис. 7.6. Изменение температуры алмаза со временем:

1 — на границе алмаз — термит; 2 — в центре образца; 3 — среднее значение температуры

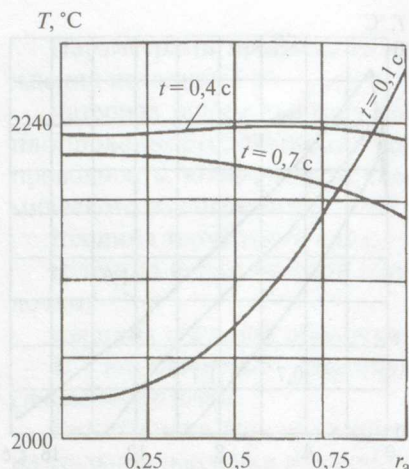


Рис. 7.7. Распределение температуры по объему алмаза в моменты времени 0,1; 0,4; 0,7 с после сжатия

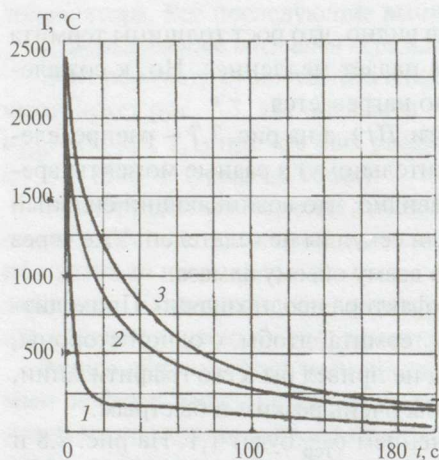


Рис. 7.8. Процесс охлаждения алмаза до 100 °C ($v_{ст} = 40$, $v_{кер} = 0,7$):

1 — без термита; 2 — $v_{тер} = 0,7$; 3 — $v_{тер} = 1,9$

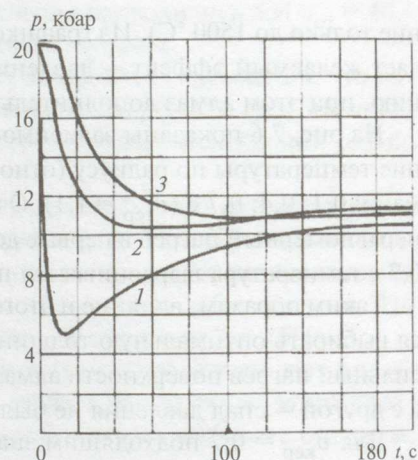


Рис. 7.9. Изменение давления в алмазе в процессе охлаждения его до 100 °C:

1 — без термита; 2 — $v_{тер} = 0,7$; 3 — $v_{тер} = 1,9$

В соответствии с этим были выбраны четыре керамических материала, разделенных на две группы: 1-я — фарфор и ZrO_2 ; 2-я — Al_2O_3 и MgO . Результаты расчетов представлены на рис. 7.10–7.12. Показано, что преобладающее влияние оказывают теплоизоляционные свойства

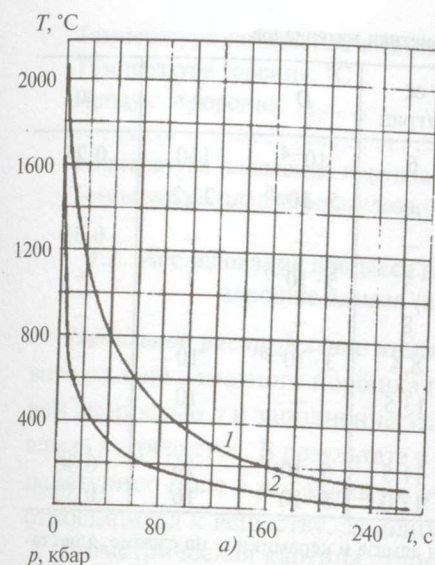


Рис. 7.10. Изменение со временем температуры (а) и давления (б) в алмазе:

1 — фарфор, ZrO_2 ; 2 — Al_2O_3 , MgO

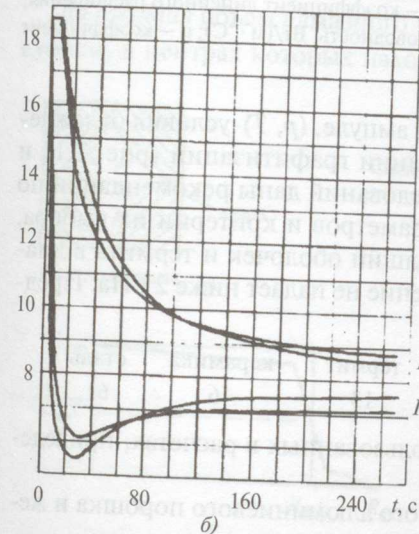


Рис. 7.10. Изменение со временем температуры (а) и давления (б) в алмазе:

1 — фарфор, ZrO_2 ; 2 — Al_2O_3 , MgO

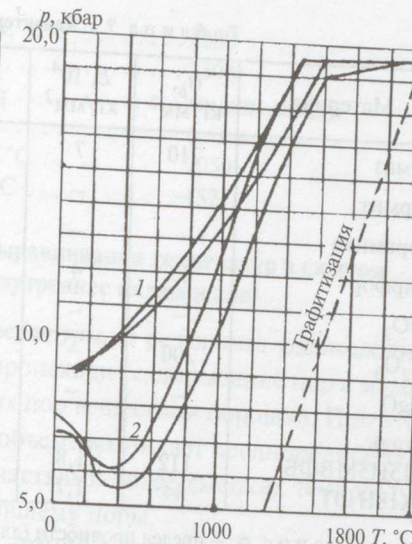


Рис. 7.11. Зависимость $p(T)$ для двух групп керамики

1 — фарфор, ZrO_2 ; 2 — Al_2O_3 , MgO

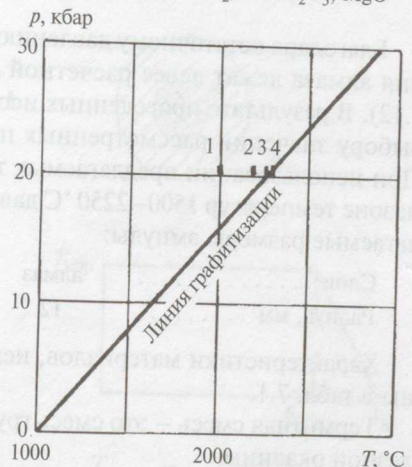


Рис. 7.12. Условия на поверхности алмаза для различных толщин термического слоя:

1 — без термита; 2 — $v_{тер} = 0,7$; 3 — $v_{тер} = 1,6$; 4 — $v_{тер} = 2$

керамики, а не ее коэффициент термического расширения (табл. 7.1). Поэтому был выбран фарфор с низкой теплопроводностью ($\lambda = 1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$).

Таблица 7.1. Характеристики материалов

Материал	σ_b , кг/мм ²	E , 10 ⁴ кг/мм ²	α , 1/град	D	λ	μ
Алмаз	210	7	6	10 ⁻⁴	130	0,25
Термит	—	—	—	5 · 10 ⁻⁶	22,2	—
Керамика	—	—	—	—	—	0,33
Фарфор	40	4	5	5 · 10 ⁻⁷	1	—
ZrO ₂	—	—	8	—	1	—
Al ₂ O ₃	200	—	8,4	3 · 10 ⁻⁶	10	—
MgO	—	—	13,5	—	10	—
Сталь						
X15H5MBФБ	112	1,8	11,5	5 · 10 ⁻⁶	16	0,30
1X18H10T	44	1,7	17,0	5 · 10 ⁻⁶	16	0,30

Примечание. σ_b — предел прочности (для алмаза и керамики — на сжатие, для сталей — на растяжение); E — модуль упругости; α — коэффициент линейного расширения; D — температуропроводность, м²/с; λ — теплопроводность, Вт/(м · °С); μ — коэффициент Пуассона.

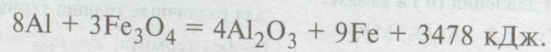
Благодаря остаточному давлению в ампуле, (p , T)-условия охлаждения алмаза лежат левее расчетной линии графитизации (рис. 7.11 и 7.12). В результате проведенных исследований даны рекомендации по выбору значений рассмотренных параметров и критерии их выбора. При использовании предлагаемых толщин оболочек и термита в диапазоне температур 1500–2250 °С давление не падает ниже 2 ГПа. Предлагаемые размеры ампулы:

Слой	алмаз	термит	керамика	сталь
Радиус, мм	12	13	16	61

Характеристики материалов, использованных в расчетах, приведены в табл. 7.1.

Термитная смесь — это смесь грубого алюминиевого порошка и железной окалины.

Уравнение химической реакции смеси:



Массовое содержание, %:

Al	24
Fe ₃ O ₄	76
Al ₂ O ₃	45
Fe	55

Температура самовоспламенения, °С	1300
Температура горения, °С	2500
Продукты горения	жидкие шлаки
.....	(газов нет)
Температура плавления корунда, °С	2050
Температура плавления железа, °С	1527.

7.2. Исследование процесса выравнивания температур в сжатом порошке алмаза (внутреннее охлаждение)

Начальное распределение температуры. В результате ударно-волнового сжатия алмазного порошка происходит схлопывание пор с массовой скоростью u и заполнение этих пор веществом порошка. При этом алмаз нагревается. В результате в объеме возникает неоднородное температурное поле с локальными участками более высоких температур, относящихся к веществу, заполнившему поры.

Геометрическая картина схлопывания пор показана на рис. 7.13.

До сжатия объем алмазного порошка разбивался на элементарные кубики, в центрах которых находились центры пор, а вершины кубики

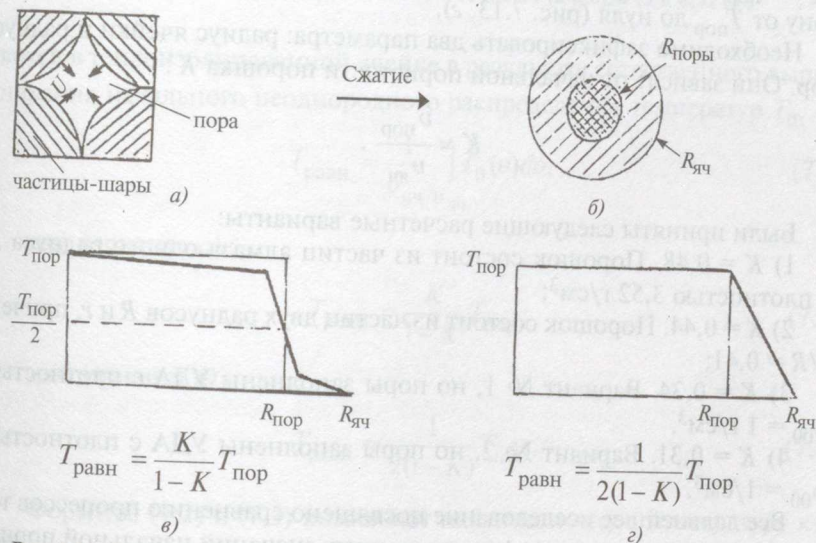


Рис. 7.13. Исходные параметры одномерной сферической модели для исследования процесса выравнивания температуры в ударносжатых порошках алмаза:

a — реальная конфигурация элементарной кубической ячейки с порой и шаровидными частицами; b — одномерная сферическая модель ячейки; $в, з$ — принятые в расчетах варианты начального распределения температур по радиусу ячейки в ударносжатом порошке

ков являлись центрами окружающих каждую пору шаровидных частиц алмаза радиусом R .

После сжатия для упрощения задачи было принято:

ячейки имеют сферическую форму с объемом, равным объему сжатого кубика;

алмаз, заполнивший поры, имеет форму шара с центром в центре ячейки.

При таких допущениях пространственная модель сводится к одномерной сферической.

Из-за отсутствия экспериментальных и теоретических данных о зависимости температуры ударносжатого алмаза от степени его упругой деформации принято следующее начальное распределение температуры по радиусу ячейки.

Вариант *a*): вещество, заполнившее поры, нагревается до температуры $T_{\text{пор}}$, остальная часть не нагревается, чтобы сохранить непрерывность температурного поля, допускается наличие переходного слоя (рис. 7.13, *в*).

Вариант *б*): вещество, заполнившее поры, нагревается до температуры $T_{\text{пор}}$, в остальной части температура меняется по линейному закону от $T_{\text{пор}}$ до нуля (рис. 7.13, *г*).

Необходимо зафиксировать два параметра: радиус ячейки и радиус пор. Они зависят от начальной пористости порошка K :

$$K = \frac{v_{\text{пор}}}{v_{\text{яч}}}$$

Были приняты следующие расчетные варианты:

1) $K = 0,48$. Порошок состоит из частиц алмаза одного радиуса R с плотностью $3,52 \text{ г/см}^3$;

2) $K = 0,44$. Порошок состоит из частиц двух радиусов R и r , причем $r/R = 0,41$;

3) $K = 0,34$. Вариант № 1, но поры заполнены УДА с плотностью $\rho_{00} = 1 \text{ г/см}^3$.

4) $K = 0,31$. Вариант № 2, но поры заполнены УДА с плотностью $\rho_{00} = 1/\text{см}^3$.

Все дальнейшее исследование посвящено сравнению процессов теплопроводности для этих фиксированных значений начальной пористости (отдельно для случаев *a*) и *б*).

Равновесная температура. В результате сведения пространственной модели к одномерной сферической и определения начального распределения температуры по радиусу ячейки находим значение конечной температуры. Это средняя по объему температура, которая устано-

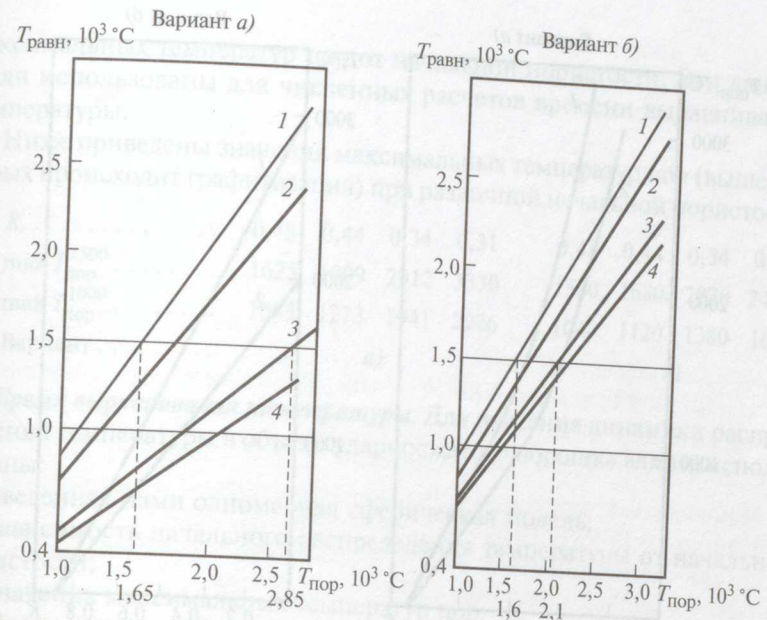


Рис. 7.14. Зависимость равновесной температуры от температуры пор для различных значений начальной пористости: 0,48 (1); 0,44 (2); 0,34 (3); 0,31 (4)

вится в теплоизолированной ячейке в результате естественного выравнивания начального неоднородного распределения температур T_0 .

$$T_{\text{равн}} = \frac{1}{v_{\text{яч}}} \int T_0(v) dv; \quad (7.1)$$

для варианта *a*):

$$T_{\text{равн}} = \frac{K}{1-K} T_{\text{пор}}; \quad (7.2)$$

для варианта *б*):

$$T_{\text{равн}} = \frac{1}{2(1-K)} T_{\text{пор}}. \quad (7.3)$$

Формулы (7.2) и (7.3) позволяют найти конечную температуру как функцию начальной пористости и температуры пор (рис. 7.14).

Из рис. 7.14 видно, как с уменьшением начальной пористости падает равновесная температура при фиксированной температуре пор.

Можно получить зависимости $T_{\text{равн}}$ от массовой скорости схлопывания пор u .

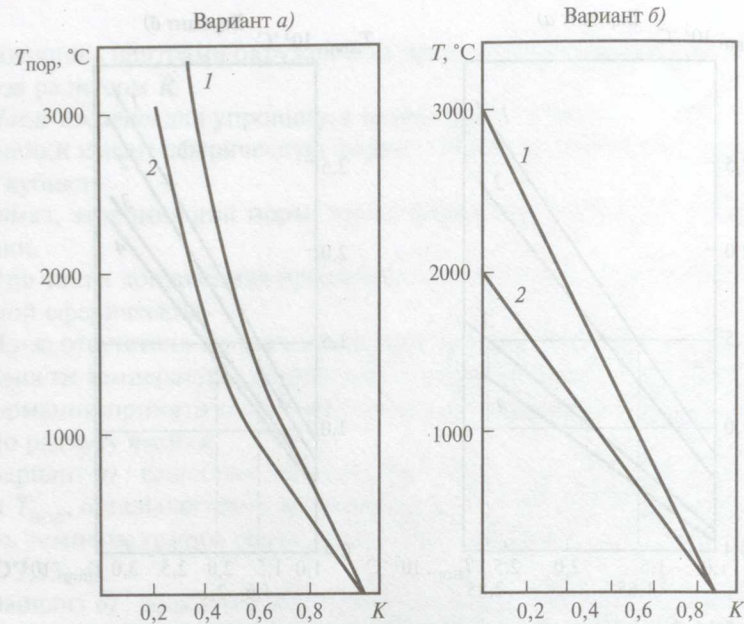


Рис. 7.15. Зависимости максимально допустимой температуры пор в алмазном порошке от пористости для температур графитизации алмаза, равной 1500 °С (1) и 1000 °С (2), получаемых после усреднения температуры по всему объему алмазного порошка

Из закона сохранения энергии, считая, что до сжатия температура порошка равна 0 °С:

$$mu^2/2 = mc_p(T)T_{пор}, \quad (7.4)$$

откуда

$$T_{пор} = \frac{u^2}{2c_p(T)}. \quad (7.5)$$

Подставив это соотношение в (7.2) и (7.3), получим аналитическое выражение для равновесной температуры как функции начальной пористости и скорости схлопывания пор u .

Введем обозначения:

$\max T_{пор}^{1500}$ — температура пор, которой соответствует равновесная температура алмаза, равная 1500 °С;

$\max T_{пор}^{1000}$ — то же, но для равновесной температуры, равной 1000 °С.

Иными словами, $\max T_{пор}$ — это предел, за которым происходит графитизация (быстрая при 1500 °С). На рис. 7.15 показаны зависимости

максимальных температур пор от начальной пористости. Эти данные были использованы для численных расчетов времени выравнивания температуры.

Ниже приведены значения максимальных температур пор (выше которых происходит графитизация) при различной начальной пористости:

K	0,48	0,44	0,34	0,31	0,48	0,44	0,34	0,31
$\max T_{пор}^{1500}$	1625	1909	2912	3330	1560	1680	2070	2400
$\max T_{пор}^{1000}$	1083	1273	1941	2226	1040	1120	1380	1600
Вариант	a)				б)			

Время выравнивания температуры. Для изучения динамики распределения температуры в объеме ударносжатого порошка алмаза использованы:

введенная нами одномерная сферическая модель;

зависимость начального распределения температуры от начальной пористости;

значения максимальных температур пор.

Процесс теплопереноса моделировался методом конечных разностей. Поставленная задача — это нелинейная нестационарная задача теплопроводности с граничными условиями третьего рода. В сферических координатах краевая задача имеет вид [136]:

$$\left. \begin{aligned} c_p(T)\rho_0 \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha(T)r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right); 0 < r < R_{яч}, t > 0; \\ \frac{\partial T(0,t)}{\partial r} &= \frac{\partial T(R_{яч},t)}{\partial r} = 0; \\ T(r,0) &= T_0(r); \end{aligned} \right\} (7.6)$$

$$\text{для варианта а) } T_0(r) = \begin{cases} T_{пор} & \text{для } r \leq R_{пор} \\ 0 & \text{для } r > R_{пор} \end{cases}$$

$$\text{для варианта б) } T_0(r) = \begin{cases} T_{пор} & \text{для } r \leq R_{пор} \\ T_{пор} \frac{r - R_{пор}}{R_{яч} - R_{пор}} & \text{для } r > R_{пор}. \end{cases}$$

Задача решалась численно методом конечных разностей. Объем ячейки разбивался на конечные элементы с заданными теплофизическими и геометрическими параметрами, зависящими от температуры данного участка.

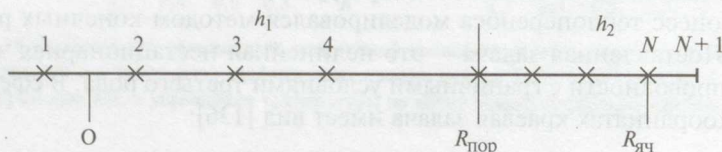
Температура в каждом элементе рассчитывалась по явной четырехточечной схеме с переменным шагом [283]:

$$T_i^{j+1} = \frac{\tau}{c_p \rho_0} \left\{ \left[\frac{T_{i+1}^j - T_i^j}{h_i} \right] \left[\frac{\alpha_{i+1}^j - \alpha_i^j}{h_i} \right] + \frac{\alpha_i^j}{h_i} \left[\frac{T_{i+1}^j - 2T_i^j + T_{i-1}^j}{h_i} + \frac{1}{r_i} (T_{i+1}^j - T_{i-1}^j) \right] \right\} + T_i^j, \quad (7.7)$$

где τ – шаг счета по времени; h – шаг разбиения ячейки по радиусу; c_p – теплоемкость (взята из [272]); $\rho_0 = 3,52 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – плотность алмаза; $\alpha = 2,6 \cdot 10^5 / (T - 175)$ – коэффициент теплопроводности.

Начальными условиями являлись температуры T_0 для каждого элемента при $t = 0$. Граничные условия задавались:

на оси симметрии $O - T_1^j = T_2^j$; на поверхности – $T_N = T_{N+1}$. Сетка по радиусу ячейки показана ниже:



Было принято, что теплопроводность ударносжатого УДА в 2 раза меньше теплопроводности алмаза.

С помощью этой модели было получены зависимости:

температуры пор от начальной пористости порошка;

максимальные допустимые температуры пор, не вызывающие графитизацию после усреднения температуры (для допустимых средних температур, равных 1500 и 1000 °С, см. рис. 7.15);

времени усреднения температуры (выравнивания по объему) от размера частиц спекаемого порошка алмаза (в модели – от радиуса шаров) и от получаемой в результате ударного сжатия начальной температуры пор для различной пористости порошка (рис. 7.16–7.18);

Результаты временных расчетов позволяют сделать следующие выводы:

1) для исключения графитизации алмаза при спекании порошков большой пористости необходимо снижать температуру пор до значений, не достаточных для осуществления спекания. Например, для малой пористости $K = 0,31$ допустимая температура пор равна 3330 °С, а для $K = 0,48$ – только 1625 °С.

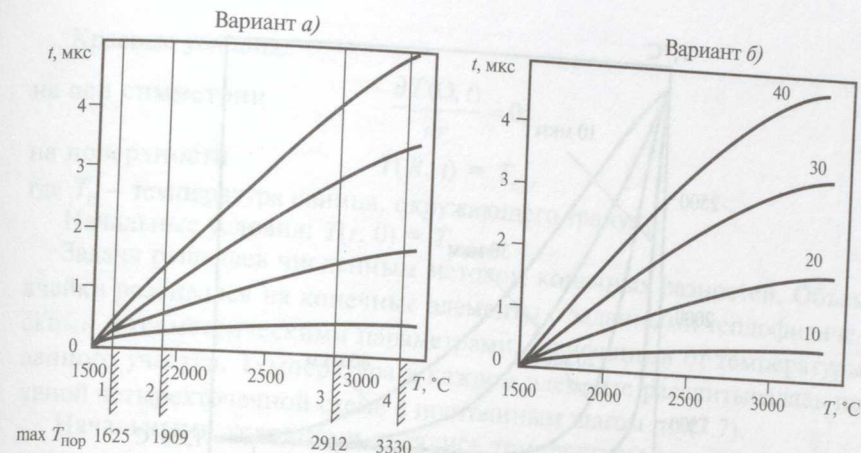


Рис. 7.16. Зависимость времени выравнивания температуры до 1500 °С от температуры пор для радиусов частиц алмаза R : 10, 20, 30, 40 мкм: 1, 2, 3, 4 – допустимые температуры пор для начальной пористости, равной соответственно 0,48; 0,44; 0,34; 0,31

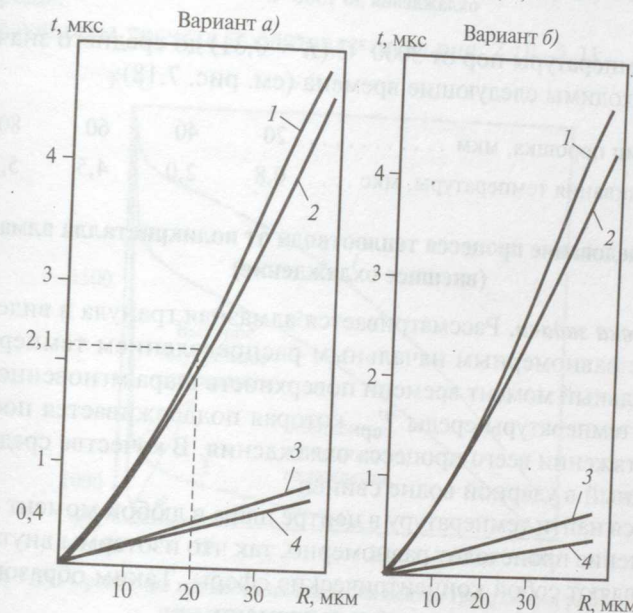


Рис. 7.17. Зависимость времени выравнивания температуры до 1500 °С от радиуса частиц алмаза для значений начальной пористости: 0,48(1), 0,44(2), 0,34(3), 0,31(4)

2) время выравнивания температуры до 1000–1500 °С растет с увеличением температуры пор и размера частиц порошка. Например, для

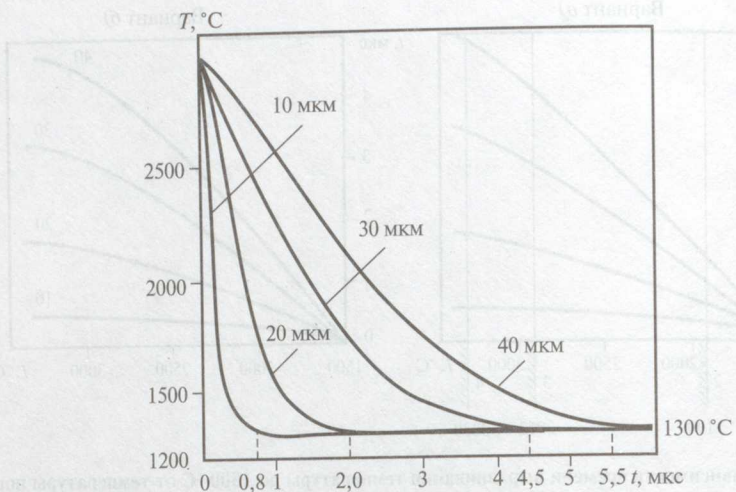


Рис. 7.18. Уменьшение со временем температуры в центре расчетной ячейки. Условия расчета: $K = 0,31$; $T_{\text{пор}} = 3000^\circ\text{C}$; радиусы частиц – 10, 20, 30, 40 мкм. Указаны времена охлаждения до 1300°C

снижения температуры пор от 3000°C ($K = 0,31$) до среднего значения 1300°C необходимы следующие времена (см. рис. 7.18):

Диаметр частиц порошка, мкм	20	40	60	80
Время выравнивания температуры, мкс	0,8	2,0	4,5	5,5

7.3. Исследование процесса теплоотвода от поликристалла алмаза (внешнее охлаждение)

Постановка задачи. Рассматривается алмазная гранула в виде шара радиуса R с равномерным начальным распределением температуры $T(r)$. В начальный момент времени поверхность шара мгновенно охлаждается до температуры среды $T_{\text{ср}}$, которая поддерживается постоянной на протяжении всего процесса охлаждения. В качестве среды взят расплавленный в ударной волне свинец.

Требуется найти температуру в центре шара в любой момент времени. Охлаждение происходит равномерно, так что изотермы внутри шара представляют собой концентрические сферы. Таким образом, температура зависит только от радиуса и времени.

Моделирование процесса методом конечных разностей. Дифференциальное уравнение этой задачи имеет вид:

$$c_p(T) \rho_0 \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha(T) r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_{\text{гран}}, \quad t > 0. \quad (7.8)$$

Краевые условия:

на оси симметрии $\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0;$

на поверхности $T(R, t) = T_c,$

где T_c – температура свинца, окружающего гранулу.

Начальные условия: $T(r, 0) = T_{\text{равн}}$

Задача решалась численным методом конечных разностей. Объем ячейки разбивался на конечные элементы с заданными теплофизическими и геометрическими параметрами, зависящими от температуры данного участка. Температура в каждом элементе рассчитывалась по явной четырехточечной схеме с постоянным шагом по (7.7).

Начальными условиями являлись температуры для каждого элемента, аппроксимировались граничные условия, в модель вводились функциональные зависимости теплоемкости $c_p(T)$ для алмаза [272].

С помощью этой модели получены зависимости времени охлаждения от начальной температуры гранулы, радиуса гранулы и температуры среды.

Результаты расчета представлены на рис. 7.19–7.21.

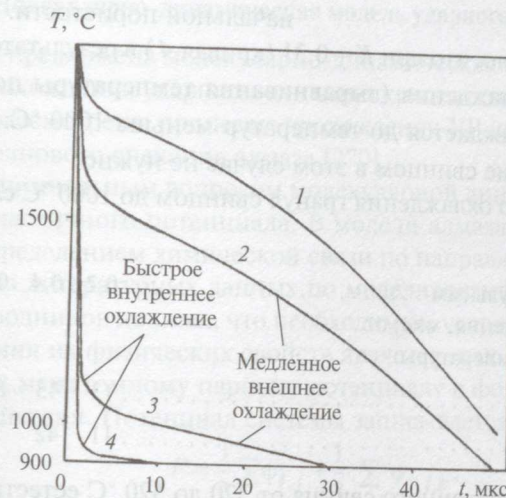


Рис. 7.19. Сравнение процесса охлаждения центра гранулы для разных значений начальной пористости. Условия расчета:

Начальная температура гранулы, °C	2000;
Диаметр частиц алмаза, мкм	40;
Диаметр гранулы, мм	0,4;
Температура свинца, окружающего гранулу, °C	320;
Начальная пористость	0,48 (1); 0,44 (2); 0,34 (3); 0,31 (4)

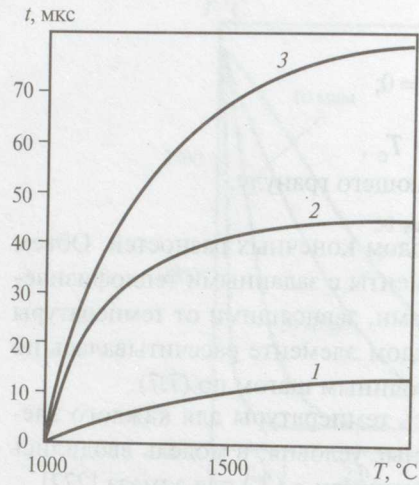


Рис. 7.20. Зависимость времени охлаждения центра гранулы до 1000 °С от начальной равновесной температуры сжатия для диаметра гранулы, мм: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3)

Решения задач §§7.2 и 7.3 были объединены, и на рис. 7.19 показаны процессы быстрого внутреннего охлаждения за счет выравнивания температур пор и частиц порошка и более медленного внешнего охлаждения в целом гранулы за счет теплообмена с окружающим расплавленным в ударной волне свинцом ($T = 320\text{ °C}$).

Для этих условий времена охлаждения гранулы (полученного спеканием поликристалла) до 1000 °С следующие: 6 мкс ($K = 0,48$), 14 мкс ($K = 0,44$), 44 мкс ($K = 0,34$), 50 мкс ($K = 0,31$). Как видно, время охлаждения гранул заметно растет с увеличением начальной пористости.

Из рис. 7.19 видно, что при $K = 0,31$ (кривая 4) в результате быстрого внутреннего охлаждения (выравнивания температуры по объему) поликристалл охлаждается до температур меньше 1000 °С. Поэтому внешнее охлаждение свинцом в этом случае не нужно.

Время внешнего охлаждения гранул свинцом до 1000 °С следующее (рис. 7.20):

Диаметр гранулы, мм	0,2	0,4	0,6
Время охлаждения, мкс, от начальной температуры:			
2000 °С	13	45	80
1500 °С	11	42	71

Перегрев расплавленного свинца от 320 до 520 °С естественно увеличивает время охлаждения гранулы диаметром 0,4 мкм от 1500 до 1000 °С с 42 до 62 мкс (рис. 7.21).

Таким образом, расчеты показали, что применение обычно используемых в экспериментах зарядов иборок с длительностью давления порядка 1 мкс малопригодно для спекания порошков. Нужны значительно более масштабные взрывные устройства.

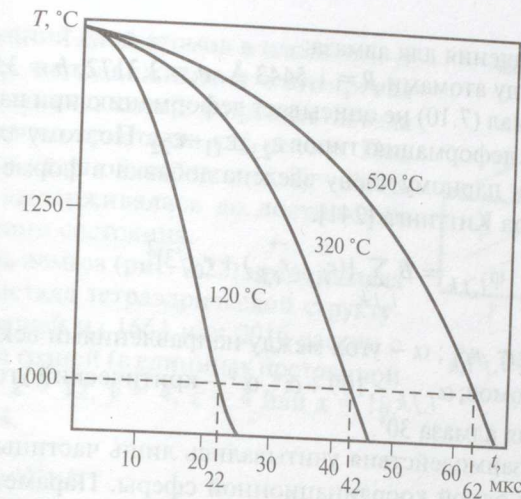


Рис. 7.21. Зависимость температуры в центре гранулы от времени. Условия расчета: Начальная температура гранулы, °С 1500; Диаметр гранулы, мм 0,4; Температура свинца, окружающего гранулу, °С 120, 320, 520

7.4. Молекулярно-динамическая модель ударного спекания алмаза

Нами предложена молекулярно-динамическая модель для исследования прохождения ударных волн через кристаллы. На основании этой модели рассмотрены процессы прохождения УВ, а также особенности ударноволнового спекания алмаза [270].

Принципиальным вопросом молекулярной динамики является выбор межчастичного потенциала. В модели алмаза нельзя пренебречь перераспределением химической связи по направлениям.

Анализ литературных данных по моделированию алмазоподобных полупроводников показал, что необходимым условием для правильного описания их физических свойств является, как минимум, введение добавки к межатомному парному потенциалу в форме трехчастичного взаимодействия. Потенциал системы записывается в виде:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_{i,j} + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} \varphi_{i,j,k}, \quad (7.9)$$

где i, j, k – номера атомов.

Парный член в уравнении (7.19) был выбран нами в виде потенциала $(a - b)$ Ленард-Джонса [295]. Данный потенциал хорошо описывает свойства алмаза, связанные с изменением объема:

$$\varphi_{i,j} = [A/(a - b)] [a(r_0/r_{i,j})^b - b(r_0/r_{i,j})^a], \quad (7.10)$$

Постоянные значения для алмаза:

расстояние между атомами $R = 1,5443 \text{ \AA}$, $a = 2,3172$, $b = 3,807$.

Однако потенциал (7.10) не описывает деформацию при изменении формы, например, деформацию типов ϵ_{23} , $\epsilon_{11}-\epsilon_{22}$. Поэтому для описания этих свойств к парному члену введена добавка в форме трехчастичного потенциала Киттинга [241].

$$\Phi_{i,j,k} = B \sum_{i,j,k} [(r_{i,j}^{\rightarrow} \cdot r_{i,k}^{\rightarrow}) + r_0/3]^2 \quad (7.11)$$

где $r_{i,j}^{\rightarrow}, r_{i,k}^{\rightarrow} = \alpha_{i,j,k} r_{i,j}^{\rightarrow} r_{i,k}^{\rightarrow}$; α — угол между направлениями векторов соответствующих атомов; $\alpha_{i,j,k} < 109 + \alpha^*$, α^* — критический угол обрыва связей, равный для алмаза 30° .

При расчете взаимодействия учитывались лишь частицы, находящиеся в пределах одной координационной сферы. Параметры A и B подбирались по экспериментальным модулям упругости алмаза C_{11} , C_{12} , C_{44} [291].

Для проверки применимости потенциала для описания упругих свойств алмаза кристалл сжимался по оси x на 1%. Определенные в молекулярно-динамическом (МД) эксперименте значения напряжения F_x лишь на 1% меньше рассчитанного по модулю упругости C_{11} . При сжатии кристалла по оси x и растяжении по оси y (деформация $\epsilon_{11}-\epsilon_{12}$) отличие соответствующих значений составило 5%.

Определение температуры плавления алмаза на МД модели при давлениях 15 и 150 ГПа дало постоянное значение температуры $T = 4200 \text{ К}$. Следовательно, на фазовой диаграмме углерода в указанном диапазоне давлений расчетная линия плавления алмаза вертикальна.

Для создания ударной волны к граничному слою атомов кристалла прикладывали постоянное давление по оси x , задавая силы каждому атому в слое толщиной $1/2a$ на каждом временном шаге.

За прохождением УВ следили по распределению индивидуальных скоростей атомов и атомной плотности, усредненных по слоям толщиной $1/2a$. Контроль за процессом ударного сжатия осуществлялся по расчету функции радиального распределения атомов (ФРРА), тензора напряжений, температуры: через 50 временных шагов на печать выводился графический рисунок положений атомов. Для граней кристалла, нормальных к плоскости yz , были использованы периодические граничные условия. Размеры этих граней по осям y и z варьировались в ходе МД эксперимента согласно значениям возникающих напряжений.

Последний слой атомов в плоскости yz оставался неподвижным и имитировал жесткую стенку, которая препятствовала перемещению кристалла как целого. При генерации ударной волны при $T = 300 \text{ К}$ система выдерживалась до достижения равновесного состояния.

Модель алмаза (рис. 7.22) представляла собой кристалл тетраэдрической структуры, состоящей из 1664 или 2916 частиц с размерами граней (в единицах постоянной решетки): $x = 12$, $y = 4$, $z = 4$ или $x = 18$, $y = 5$, $z = 4$.



Рис. 7.22. Расчетная модель алмаза

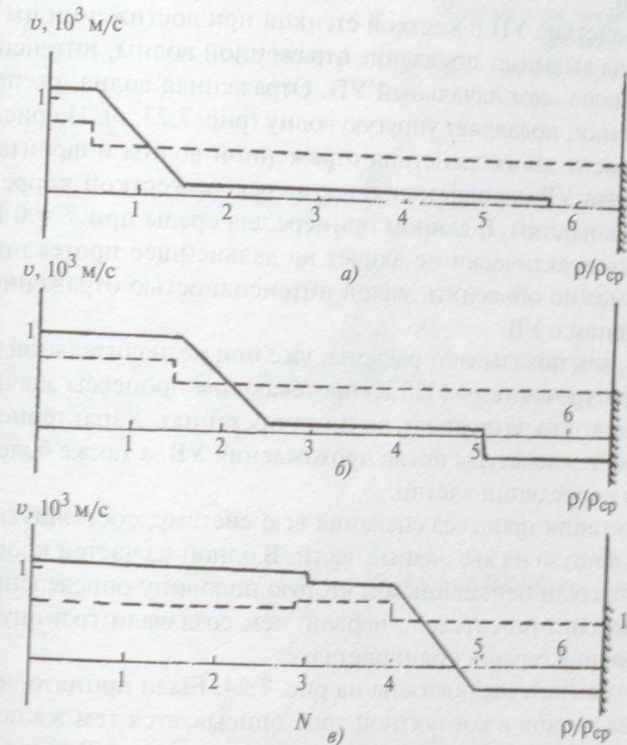


Рис. 7.23. Прохождение УВ в идеальном кристалле алмаза в присутствии жесткой стенки ($T = 0$):
 — средняя скорость атомов в слое толщиной, равной половине постоянной решетки; - - - относительная атомная плотность в том же слое; N — число постоянных решеток; начальное давление УВ — 100 ГПа; промежутки времени ($\times 10^{-14} \text{ с}$): 5(а); 8(б); 12(в)

На рис. 7.23 приведены результаты компьютерного моделирования прохождения УВ в идеальном монокристалле алмаза при начальном давлении 100 ГПа и $T = 0$ К. Аналогичные данные получены для УВ при давлениях 50 и 150 ГПа.

Из рис. 7.23, а видно, что впереди фронта УВ распространяется упругий предвестник (УП), для которого характерно меньшее значение атомной плотности. Ширина границы фронта УВ примерно равна постоянной решетки.

Ударная волна перемещается в идеальном кристалле со скоростью 18 км/с, что согласуется с экспериментальными данными [39]. За фронтом УВ плотность среды существенно увеличивается и является неоднородной с хорошо выраженным пиком непосредственно за фронтом УВ.

Взаимодействие УП с жесткой стенкой при достижении им границы кристалла вызывает появление отраженной волны, интенсивность которой больше, чем начальный УП. Отраженная волна, распространяясь от стенки, подавляет упругую волну (рис. 7.23, б). На рис. 7.23, в показан момент взаимодействия отраженной волны и фронта УВ. С этого момента УВ распространяется в среде с жесткой корреляцией атомов по скоростям. В данном примере для среды при $T = 0$ К такая особенность практически не влияет на дальнейшее протекание процесса, что можно объяснить малой интенсивностью отраженной волны в сравнении с УВ.

Однако, как показывают расчеты, уже при незначительной начальной температуре системы (300 К) протекающие процессы значительно усложняются, что затрудняет их интерпретацию. Характерно резкое возрастание температуры после прохождения УВ, а также более сложная форма корреляции частиц.

Для имитации процесса спекания всю систему, состоящую из 2916 частиц, разбивали на две равные части. В одной из частей координаты атомов оставляли неизменными, вторую половину определенным образом сдвигали относительно первой, чем создавали границу, аналогичную границе зерен в поликристалле.

Структура системы показана на рис. 7.24. Было принято, что взаимодействие атомов в контактной зоне описывается тем же потенциалом. На рис. 7.25 показаны схемы распространения УВ через границу кристаллов для случая, когда второй кристалл ограничен жесткой стенкой ($T = 300$ К).

Поведение УП легче анализировать по функции распределения скоростей атомов по слоям (рис. 7.23) из-за малого изменения плотности, а поведение УВ — по функции плотности.

Из рис. 7.25 видно, что когда УП достигает границы зерен, наблюдается резкий скачок скоростей атомов в области контакта.

Приведенные схемы поведения УВ при прохождении границы при наличии жесткой стенки согласуются с данными, полученными при свободных граничных условиях, и при давлениях 100–150 ГПа не зависят от начальной амплитуды УВ.

При достижении УВ границы зерен происходит интенсивное уп-

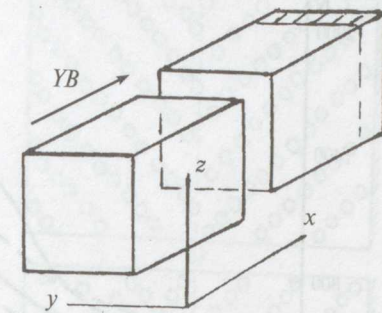


Рис. 7.24. Схема расположения кристаллов алмаза при моделировании процесса ударноволнового спекания. Относительное смещение половин кристалла:

по оси x — на $0,1a$, по оси y — на $0,25a$, по оси z — на $0,5a$

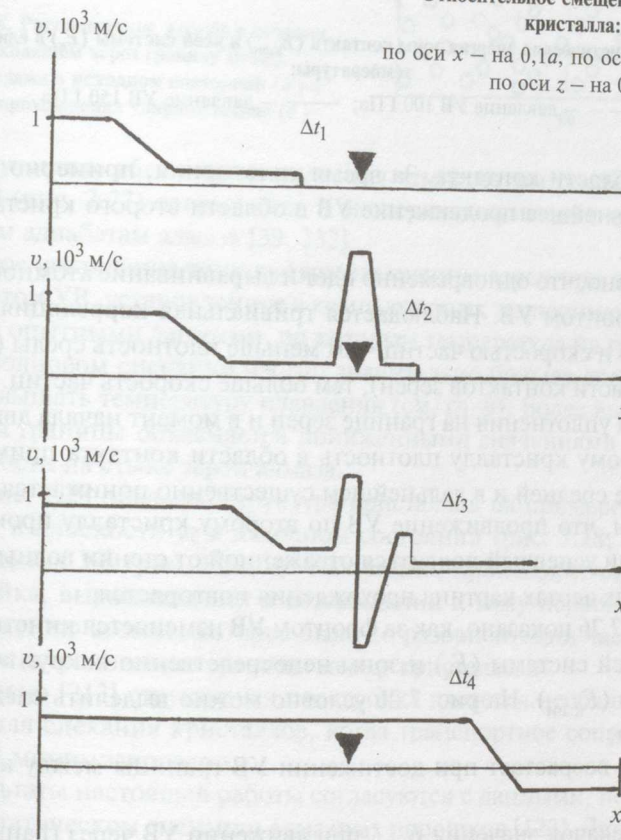


Рис. 7.25. Схема распространения УВ через границу зерен в поликристалле при $T = 300$ К в различные промежутки времени Δt ; \blacktriangle — положение границы

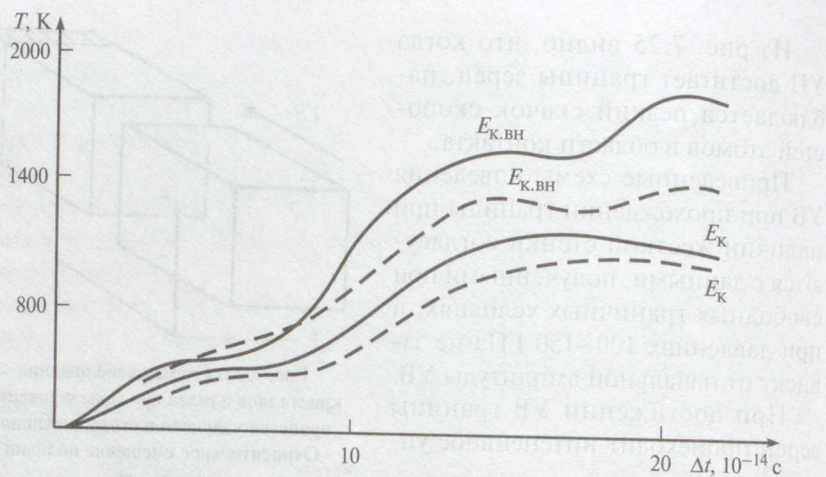


Рис. 7.26. Кинетическая энергия зоны контакта ($E_{к.вн}$) и всей системы ($E_{к}$) в единицах температуры:
 - - - - давление УВ 100 ГПа; — — — — давление УВ 150 ГПа

лотнение области контакта. За время уплотнения, примерно равное 10^{-13} с, дальнейшее продвижение УВ в области второго кристалла не происходит.

Характерно, что одновременно идет и выравнивание атомной плотности за фронтом УВ. Наблюдается тривиальная корреляция между плотностью и скоростью частиц: чем меньше плотность среды (в частности в области контактов зерен), тем больше скорость частиц. К концу процесса уплотнения на границе зерен и в момент начала движения УВ по второму кристаллу плотность в области контакта примерно в 2 раза выше средней и в дальнейшем существенно понижается.

Отметим, что продвижение УВ по второму кристаллу происходит при наличии успевающей появиться отраженной от стенки волны. Однако в главных чертах картина прохождения повторяется.

На рис. 7.26 показано, как за фронтом УВ изменяется кинетическая энергия всей системы ($E_{к}$) и зоны непосредственно вокруг контакта кристаллов ($E_{к.вн}$). На рис. 7.26 условно можно выделить следующие три участка:

энергия возрастает при достижении УВ границы между кристаллами;

резкий скачок значения $E_{к.вн}$ при движении УВ через границу; при снятии давления (разгрузке) кинетическая энергия сначала возрастает, а затем падает.

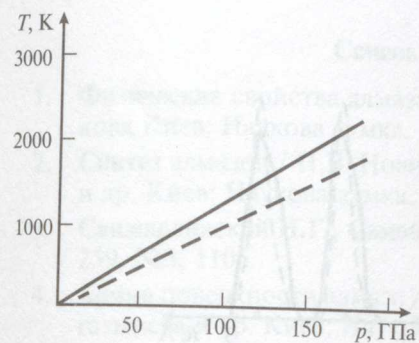


Рис. 7.27. Температура, установившаяся в системе после прохождения УВ:
 — — — — зона контакта между кристаллами;
 - - - - для всей системы

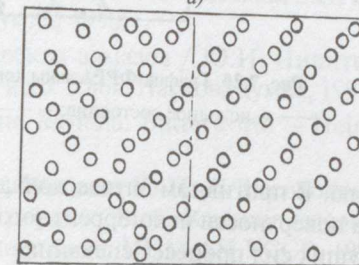
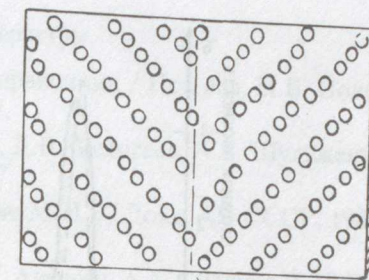


Рис. 7.28. Расположение атомов в сечении, проходящем через границу между кристаллами в исходном состоянии (а) и после прохождения ударной волны (б)

Полученные абсолютные значения температуры после прохождения УВ (рис. 7.27) согласуются с экспериментальными данными по ударным адиабатам алмаза [39, 232].

Резкое увеличение температуры на границе зерен при достижении ее фронтом УВ, установленное в компьютерных экспериментах, согласуется с опытными данными, по которым температура на границе при ударноволновом спекании частиц значительно больше средней и может превышать температуру плавления (см. гл. 6). Более высокая температура границы объясняется пониженными значениями плотности и прочности на стыке зерен алмаза.

На рис. 7.28 показана структура кристаллов на примере одного из сечений в плоскости yz в исходном состоянии (рис. 7.28, а) и после прохождения УВ (рис. 7.28, б). Как видно, происходит структурная подстройка, выражающаяся в возвращении к тому первоначальному расположению атомов, которое было до разориентации частей системы, т.е. к исчезновению границы между кристаллами.

Согласно [213] структурная подстройка является необходимым условием для спекания кристаллов, когда транспортное сопротивление процесса минимизировано.

Результаты настоящей работы согласуются с данными, полученными при статическом спекании алмазных порошков [123]. Для создания прочного компактного спека необходимо, чтобы большинство частиц в пределах любого выбранного объема имело согласованную ориента-

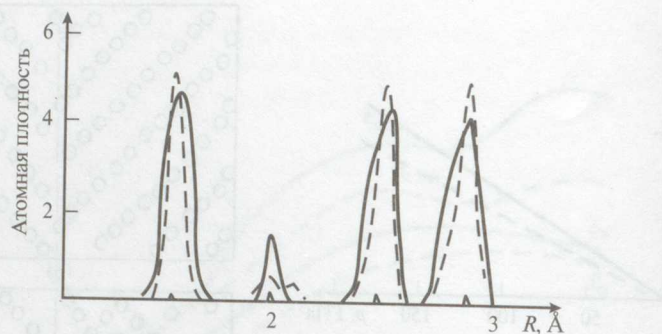


Рис. 7.29. График ФРРА зоны контакта между кристаллами ($T_0 = 300$ К):
 — исходное состояние; - - - - после прохождения УВ с $p = 100$ ГПа

цию. В противном случае появление избыточной свободной энергии на поверхности некогерентного срастания приведет к снижению движущих сил процесса спекания.

Данные, приведенные на рис. 7.29, соответствуют расчетам ФРРА при давлениях 100 и 1500 ГПа: когда фронт охватывает контактную зону, происходит упорядочение в расположении атомов — пики ФРРА растут. Однако при давлении более 150 ГПа основные пики ФРРА размываются.

Можно предположить, что за фронтом опять начинается разрушение структуры, связанное уже с сильным ударноволновым воздействием. При слабой УВ с амплитудой менее 50 ГПа спекания не происходит. Вероятно, оптимальный диапазон давлений для спекания алмазных порошков находится в пределах 100–1500 ГПа.

Список литературы

1. **Физические свойства алмаза:** Справочник / Под ред. Н.В. Новикова Киев: Наукова думка, 1987.
2. **Синтез алмазов** / Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев, А.А. Шульженко и др. Киев: Наукова думка, 1987.
3. **Санжарлинский Н.Г., Самойлович М.И.** // Докл. АН СССР, 1981, 259, №5, 1106.
4. **Химия поверхности алмаза** / В.Г. Алешин, А.А. Смехнов, Г.П. Богатырева и др. Киев: Наукова думка, 1990.
5. **Порошки и пасты из синтетических алмазов** / Ю.И. Никитин, С.М. Уман, Л.В. Коберниченко и др. Киев: Наукова думка, 1992.
6. **Amanda S. Barnard.** The diamond formula. Butterworth – Heinemann. Oxford 2000.
7. **Новиков Н.В., Боримский Ф.И., Никитин Ю.И.** // Высокопрочные алмазные порошки новых марок. / В сб. Влияние высоких давлений на свойства материалов. Киев: ИПМ АН УССР, 1990. С. 92–95.
8. **New Diamond : Abstracts of Conference reports.** First Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology. Tokyo, Oct. 1988, p. 80.
9. **Properties of Diamond.** Ed. I. Field. Lnd, N -Y.: Academ. Press., 1979.
10. **Алмаз в электронной технике:** Сб. статей / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990.
11. **Оситинская Т.Д., Подоба А.П.** Поверхностные и теплофизические свойства алмазов. Киев: ИСМ АН Украины, 1985.
12. **Поликристаллические материалы на основе алмаза** / А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, В.А. Шишкин и др. Киев: Наукова думка, 1989.
13. **Ивсен В.А.** Феноменология спекания. М.: Металлургия, 1985.
14. **Скороход В.В., Солонин С.М.** Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Металлургия, 1984.
15. **Борисенко В.А., Григорьев О.Н., Мильман Ю.В. и др.** // Синтетические алмазы. 1973. № 6. С. 12–13.
16. **Gridneva V., Milman Yu.V., Trefilov V.I.** // Phys. Status Solid. 1969. V.36. P. 59.
17. **Трещиностойкость материалов и элементов конструкций** / О.Н. Григорьев, И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман и др. Киев: Наукова думка. 1980.
18. **Мильман Ю.В.** // Порошковая металлургия. 1991. №1. С. 34–45.
19. **Пилянкевич А.Н., Олейник Г.С.** // Изменение свойств материалов под действием высоких давлений. Сб. трудов ИПМ. Киев. 1986. С. 4–12.