

06

Ударно-волновой полиморфный переход в пористом графите

© С.А. Кинеловский

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: skineg41@gmail.com

Поступило в Редакцию 10 мая 2021 г.
В окончательной редакции 10 мая 2021 г.
Принято к публикации 23 мая 2021 г.

Для полиморфного превращения пористого графита в ударной волне апробирована ранее предложенная модель, связывающая процесс фазового перехода графита с изменением упругой энергии вещества. Показано, что модель правдоподобно описывает экспериментальные результаты вне зоны перехода в достаточно широком диапазоне изменения пористости образцов при их различной исходной структуре. Обсуждено, как рассматриваемая модель изменяет существующие на сегодняшний день представления о термодинамике полиморфного перехода вещества в ударной волне.

Ключевые слова: полиморфизм, ударная волна, пористость, графит, алмаз, фазовый переход.

DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51532.139-21

Введение

Распространение ударной волны по кристаллическому веществу может приводить к полиморфному переходу — перестройке атомной структуры вещества. В [1] отмечается, что „образование за короткие промежутки времени $\sim 10^{-7}$ с новых кристаллических модификаций представляет один из наиболее интересных вопросов физики ударных волн и физики высоких давлений“.

Исследование полиморфного перехода графит–алмаз интенсивно проводится более шестидесяти лет. Обзоры результатов этих исследований, в частности, можно найти в работах [2–7]. За прошедшие годы накоплено большое количество экспериментальных данных по воздействию ударных волн на образцы графита различного типа и различной пористости, но при этом до сих пор не существует общепризнанной модели полиморфного перехода вещества в ударной волне, модели, которая бы в едином ключе описывала имеющийся набор экспериментальных данных.

В работе [8] на примере графита была предложена модель, связывающая процесс полиморфного перехода в ударной волне с изменением упругой энергии вещества. Там эта модель была апробирована для случая почти непористого пиролитического графита, поскольку экспериментальных данных для сплошного графита не существует. В настоящей работе рассматривается возможность ее применимости для прессованного пористого и других видов графита в достаточно широком диапазоне значений пористости образцов.

1. Постановка задачи

Для описания обеих фаз углерода здесь, как и в [8], используются уравнения состояния (УС) типа Ми-

Грюнайзена в виде

$$p(\rho, T) = p_e(\rho) + p_h(\rho, T), \quad p_h(\rho, T) = \Gamma_0 \rho E_{ih}(T),$$

$$E_{ih}(T) = c_v(T - T_0),$$

где удельная теплоемкость c_v и коэффициент Грюнайзена Γ_0 полагаются постоянными; температура T_0 при нормальных условиях принимается равной 300 К. Индексы e и h соответствуют упругой и тепловой составляющим, а индекс i — внутренней энергии.

Упругие составляющие давления и энергии берутся в виде

$$p_e = \frac{B_0}{n} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right), \quad (1)$$

$$E_{ioe} = \frac{B_0}{n\rho_0} \left\{ \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} - 1 \right] + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \right\}. \quad (2)$$

Входящие в уравнения (1), (2) параметры B_0 и n для графита и алмаза ниже будут иметь соответственно индексы g и d . Введем безразмерную температуру $\tau = T/T_0$, тогда тепловые составляющие давления и энергии принимают вид

$$p_h(\rho, \tau) = \Gamma_0 \rho \xi(\tau - 1), \quad E_{ih}(\tau) = \xi(\tau - 1), \quad (3)$$

где $\xi = c_v T_0$. При начальных условиях ($\rho = \rho_0$, $T = T_0$) все составляющие давления и энергии равны нулю. Для энтропии получаем выражение [9]

$$S = c_v \ln \left[\tau \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\Gamma_0} \right]. \quad (4)$$

Для значений введенных выше параметров приняты величины, близкие к применявшимся в работах [10,11]: $B_{0g} = 45$ GPa, $n_g = 5$, $\Gamma_{0g} = 0.3$, $B_{0d} = 420$ GPa, $n_d = 3.5$, $\Gamma_{0d} = 1$, $\rho_{0g} = 2.265$ g/cm³ и $\rho_{0d} = 3.515$ g/cm³, $c_{vg} = c_{vd} = 2$ kJ/(kg·K).

Результаты экспериментов будем использовать в виде „графитовой ветви“ ударной адиабаты (УА) Гюгонно для скоростей. Эти результаты будут аппроксимироваться линейными зависимостями в виде $U_1(D) = a + \lambda D$, где a и λ — эмпирические коэффициенты, D — скорость ударной волны (УВ), U_1 — массовая скорость за фронтом УВ. Как отмечалось в [8], аппроксимацию желательнее проводить на участке УА, вблизи начала фазового перехода.

С помощью стандартных уравнений динамической совместности на фронте ударной волны, распространяющейся со скоростью D по покоящемуся материалу, можно рассчитать состояние среды за фронтом:

$$\rho_1(D) = \frac{\rho_{0g}D}{D - U_1(D)}, \quad p_1(D) = \rho_{0g}DU_1(D), \quad (5)$$

$$E_{i1}(D) = \frac{p_1(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_{0g}} - \frac{1}{\rho_1(D)} \right), \quad (6)$$

где $U_1(D)$ определяется введенной выше аппроксимацией, а упругая составляющая внутренней энергии $E_{i1}(D)$ — формулой (2). В результате можно определить тепловую составляющую внутренней энергии, температуру, энтропию и любую другую термодинамическую характеристику. Оценка температуры графита на фронте УВ проводится согласно (3): $\tau_1(D) = 1 + E_{ihg1}/\xi$.

Далее, согласно [8], полагаем, что если в какой-то точке УА графита происходит фазовый переход, то плотность новой фазы определяется из условия равенства упругих составляющих давления для обеих фаз. Тогда плотность $\rho_2(D)$ фазы высокого давления находим из уравнения, следующего из (1):

$$\frac{B_{0g}}{n_g} \left(\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0g}} \right)^{n_g} - 1 \right) = \frac{B_{0d}}{n_d} \left(\left(\frac{\rho_2(D)}{\rho_{0d}} \right)^{n_d} - 1 \right). \quad (7)$$

С помощью уравнения (7) определяется только значение плотности $\rho_2(D)$ новой фазы. Итоговое давление отличается от $p_1(D)$ в силу того, что при перестройке кристаллической решетки сразу нарушаются условия сохранения потоков массы и импульса и, как следствие, возникает разрыв в значениях характеристик среды, т.е. появляется ударная волна. Поскольку вторая волна неразрывно связана с первой ударной волной, а процесс полагается стационарным, в лабораторной системе координат скорость движения второй волны также равна D , а в системе, связанной с фронтом первой ударной волны, эта волна неподвижна, что дает основание называть ее фазовым скачком. Время возникновения этой волны определяется длительностью фазового превращения и составляет, согласно экспериментальным данным, 10^{-7} – 10^{-8} с (см., например, [11–15]). Плотность $\rho_2(D)$ материала за этой волной находим из (7), остальные характеристики течения определяются из уравнений динамической совместности на этом скачке уплотнения:

$$\rho_2(D) = \rho_{0d} \left\{ \frac{B_{0g}n_d}{B_{0d}n_g} \left[\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0g}} \right)^{n_g} - 1 \right] + 1 \right\}^{1/n_d}, \quad (8)$$

$$U_2(D) = D \left(1 - \frac{\rho_{0g}}{\rho_2(D)} \right),$$

$$p_2(D) = p_1(D) + \rho_{0g}D(U_2(D) - U_1(D)), \quad (9)$$

$$E_{i2}(D) = E_{i1}(D) + \frac{p_1(D) + p_2(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right). \quad (10)$$

Таким образом, определены все интересующие нас характеристики фазы высокого давления. Температура на фронте второй УВ подобно τ_1 определяется выражением $\tau_2(D) = 1 + E_{ihd2}/\xi$. Надо сразу заметить, что, в силу сделанных в модели предположений о виде зависимости $E_i(T)$ и постоянстве величин c_{vd} и Γ_d , получаемое значение τ_2 в большей степени, чем τ_1 , следует рассматривать как оценочное.

При рассматриваемом фазовом превращении упругая составляющая энергии уменьшается. С помощью (2) находим, что уменьшение удельной упругой энергии в нашем случае определяется выражением $\Delta E_{e21}(D) = |E_{ied2}(D) - E_{ieg1}(D)|$. В [8] было сформулировано условие полного перехода графита в алмазоподобную фазу в УВ, заключающееся в том, что это изменение должно быть больше (или равно) удельной работы приложенного к среде давления p_1 по ее дополнительному сжатию:

$$\Delta E_{e21}(D) \geq \frac{1}{2} p_1(D) \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right) = A_{21}. \quad (11)$$

В настоящей работе рассмотренная модель адаптируется к случаю пористого вещества. Основная проблема, возникающая при этом, связана с тем, что для пористого вещества отсутствует УС, наличие которого предусматривается моделью. В связи с этим, чтобы оставаться в рамках рассматриваемого выше УС, которому соответствуют приведенные выше выкладки (в частности, формула (7)), будем использовать приближение, согласно которому образец считается сплошным с пониженной начальной плотностью (см., например, [9]). Таким образом, будем считать, что формулы (1)–(4) остаются в силе, а упругая составляющая давления пористого вещества описывается (1) с начальной плотностью $\rho_{00} = \rho_{0g}/m$ (т.е. пористость m задается как отношение плотности сплошного вещества к плотности пористого). Параметры B_0 и n можно рассматривать как подгоночные.

2. Результаты исследования

В настоящей работе используются данные из известных экспериментов с различной пористостью образцов. Все они приведены в базе экспериментальных данных [16], где также указаны их первоисточники. Некоторые из этих данных показаны на рис. 1; диапазон рассматриваемых пористостей ограничивается значениями $m = 1.03$ и 2.24 , причем напомним, что первое значение относится к пиролитическому графиту. Для

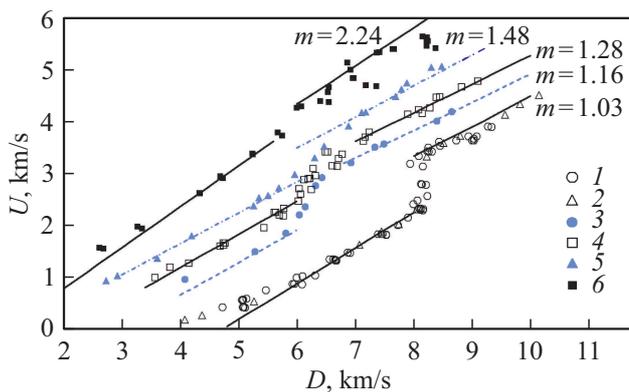


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные результаты для $(U-D)$ -ударной адиабаты графита и алмазоподобной фазы для различных значений пористости образцов. Расчет: УА графита (левые части линий) и алмаза (правые части) для каждого значения пористости. Точки — экспериментальные данные [16], m : 1 — 1.026, 2 — 1.029, 3 — 1.163, 4 — 1.28, 5 — 1.469, 6 — 2.24.

образцов графита с большей пористостью не акцентируется внимание на технологию их изготовления (прессованные, стекловидные и т.п.), т.е. делается попытка рассматривать их в общей группе. Из экспериментальных данных следует, что практически для всех находящихся внутри указанного диапазона пористостей при скорости УВ $D_1 \approx 6$ km/s начинается фазовое превращение графита, а при $D_2 \approx 7$ km/s можно считать, что весь графит, пересекающий фронт УВ, полностью переходит в новую фазу. Таким образом, представляет интерес определить, как зависят от пористости соответствующие давления p_{11} и p_{12} на фронте УВ, а также итоговое давление p_{22} на фронте фазового скачка, соответствующее скорости D_2 .

Остановимся на выборе значений параметров модели. Для алмазоподобной фазы значения параметров остаются без изменения, поскольку логично предполагать, что УС этой фазы не должно зависеть от начального состояния образца графита. Для пористого графита с целью уменьшения числа подгоночных параметров полагаем, что для всех пористостей $n = n_g$. Таким образом, в УС остается один подгоночный параметр B_0 — аналог модуля объемного сжатия для сплошного материала. Значения остальных введенных выше параметров для графита полагаем неизменными. Кроме того, в модели имеются еще два параметра, a и λ — коэффициенты в линейной аппроксимации УА графита, которая проводилась методом наименьших квадратов. В определенной степени эти коэффициенты тоже могут оказаться подгоночными, так как, с одной стороны, как отмечалось выше, нам следует аппроксимировать участок УА непосредственно перед началом фазового перехода, а с другой стороны, для некоторых серий экспериментов на указанном участке УА имеется очень мало экспериментальных точек (вплоть до двух), так что

прямая аппроксимация, например, по методу наименьших квадратов, может давать сомнительный результат. В итоге имеем три подгоночных параметра — B_0 , a и λ . Результаты подгонки должны удовлетворять следующим условиям:

1. Расчетная кривая $U_2(D)$ („алмазный“ участок УА) должна описывать экспериментальные данные.

2. Расчет момента, когда весь графит переходит в алмазоподобную фазу (т.е. условие (11) со знаком равенства), должен соответствовать эксперименту.

3. Получаемые зависимости параметров $B_0(m)$, $a(m)$ и $\lambda(m)$, а также некоторых характеристик процесса (например, давления начала фазового превращения и т.п.) являлись бы, по возможности, достаточно гладкими функциями от m .

Анализ проведенных расчетов показал, что значения параметров, обеспечивающие выполнение всех трех условий, лежат в достаточно узких диапазонах их изменения. Принятые в результате значения параметров пористых образцов графита приведены в табл. 1. Отметим, что данные, приведенные для $m = 1.03$, немного отличаются от [8]. С одной стороны, там они были получены при $B_0 = 45$ GPa. С другой стороны, мы здесь условно полагаем, что это значение должно соответствовать непористому графиту ($m = 1$), и поэтому было проведено моделирование с немного меньшим значением B_0 при условии выполнения трех сформулированных выше условий. Практически для всех вариантов m коррекции коэффициентов a и λ не потребовалось, так как имелось достаточное число точек для УА графита, но в отдельных случаях коррекция оказалась необходима. Например, на рис. 2 показан случай для $m = 1.06$, когда для графитовой ветви УА имеются всего две экспериментальные точки. На рис. 3 представлены полученные в результате расчетов с использованием подгоночной аппроксимации графитовой ветви УА зависимости $\Delta E_{e21}(D)$ и $A_{21}(D)$. В то же время если бы мы использовали аппроксимацию УА в виде прямой, проходящей через эти две точки

Таблица 1. Значения параметров модели

m [16]	Вид графита	ρ_{00} , g/cm ³	B_0 , GPa	$-a$, km/s	λ
1.026	Пиролитический	2.21	44	3.013	0.654
1.029	Пиролитический	2.2	43	2.72	0.62
~ 1.05	Цейлонский, прессованный	2.157	36	1.638	0.505
1.06	Прессованный	2.133	30	1.98	0.568
1.118	Прессованный	2.03	20	1.67	0.56
1.163	Марки ZTA	1.95	16.5	1.085	0.497
1.206	Прессованный	1.87	7.8	1.256	0.574
1.21	Реакторный				
1.280	Прессованный	1.77	6	1.125	0.584
1.48	3D-волокно	1.53	2.8	0.751	0.602
1.518	Стекловидный	1.492	2.2	1.594	0.742
2.240	Прессованный	1.01	0.2	0.541	0.752

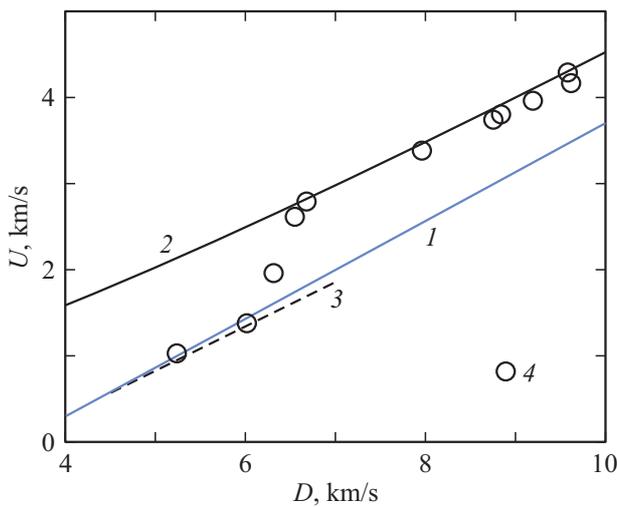


Рис. 2. Ударная адиабата для $m = 1.06$. Линии: 1 — графитовая ветвь, полученная в результате подгонки, 2 — расчетная алмазная ветвь, 3 — аппроксимация графитовой ветви по двум экспериментальным точкам. Точки: 4 — экспериментальные данные [16] для $m = 1.061$.

Таблица 2. Значения характеристических величин процесса полиморфного превращения пористого графита

m	D_1 , km/s	D_2 , km/s	p_{11} , GPa	τ_{11}	p_{12} , GPa	τ_{12}	p_{22} , GPa	τ_{22}
1.03	8	8.2	39.2	2.5	42.6	2.7	62.3	12.0
1.05	6.5	7	23.1	1.6	28.6	2.0	44.6	8.9
1.06	6.2	7	20.4	1.7	29.8	2.3	43.2	9.4
1.118	6	7	20.5	2.0	31.9	3.2	44.9	11.3
1.163	6	7	22.2	2.4	32.7	3.7	45.2	12.5
1.21	6	7	24.5	3.7	36.1	5.7	44.7	15.3
1.280	6	7	25.1	4.3	36.5	6.5	44.7	17.3
1.48	6	7	26.3	6.2	35.9	9.1	42.3	22.7
1.518	6	6.8	25.6	6.5	35.0	9.2	41.9	24.1
2.240	5.5	6	20	10.7	25.8	13	27.9	28.4

(линия 3 на рис. 2), то показанные на рис. 3 кривые вообще бы не пересекались. Также для $m = 1.518$ потребовалась заметная коррекция аппроксимации, обусловленная разбросом экспериментальных данных. Кроме того, еще в двух случаях ($m = 1.05$ и 1.118) потребовалась совсем небольшая коррекция этих параметров, чтобы обеспечить одновременное выполнение указанных выше условий подгонки.

Некоторые результаты расчетов по формулам (5)–(10) для $(U-D)$ –УА представлены на рис. 1 для указанных там значений пористости. Полные результаты расчетов для различных m в виде значений интересующих нас характеристик среды представлены в табл. 2. Здесь используются обозначения: D_1 — скорость УВ, при которой начинается фазовый переход; D_2 — скорость УВ, при которой весь графит, пересекающий фронт, переходит в новую фазу;

$$p_{11} = p_1(D_1), \tau_{11} = \tau_1(D_1), p_{12} = p_1(D_2), \tau_{12} = \tau_1(D_2), p_{22} = p_2(D_2), \tau_{22} = \tau_2(D_2).$$

Из данных табл. 1 видно, что вопреки условию 3 не удается обеспечить гладкость функций $a(m)$ и $\lambda(m)$. В основном это связано с чередованием типов графита, что и приводит к резким скачкам их величины, при этом для остальных характеристик такого не наблюдается.

На рис. 4 представлены наиболее интересные характеристические величины: полученные в результате моделирования зависимость коэффициента в УС $B_0(m)$ и зависимости $p_{11}(m)$ и $p_{12}(m)$, причем две последние получены из обработки использованных экспериментальных данных [16] и фактически с рассматриваемой моделью не связаны. Кроме того, на графике дополнительно представлены данные из работ [5,13,17,18]. В частности, точка [17] со значением пористости $m \approx 1.015$ чуть-чуть сдвинута вправо, чтобы она не обрезалась осью. В области локального минимума $p_{11}(m)$ ($m = 1.05-1.1$), помимо показанной точки [13], имеются практически совпадающие с ней данные из работ [7,17,19] (на графике не приведены).

На рис. 5 в сравнении с экспериментом представлены расчетные результаты по $(U-D)$ –УА для случая $m = 1.21$, где параметры аппроксимации a и λ точно соответствуют определенным по методу наименьших квадратов. Экспериментальные данные [16] относятся к двум вариантам графита с близкими значениями m .

На рис. 6 для того же значения пористости представлены расчетные графитовая и алмазная ветви $(p-V)$ –УА в сравнении с данными из базы [16]. Следует заметить, что это не совсем УА графита и алмаза, поскольку они получены на основе применявшейся линейной аппроксимации $U_1(D)$. На это, в частности, указывает небольшое отклонение кривой для графита от данных [16] при

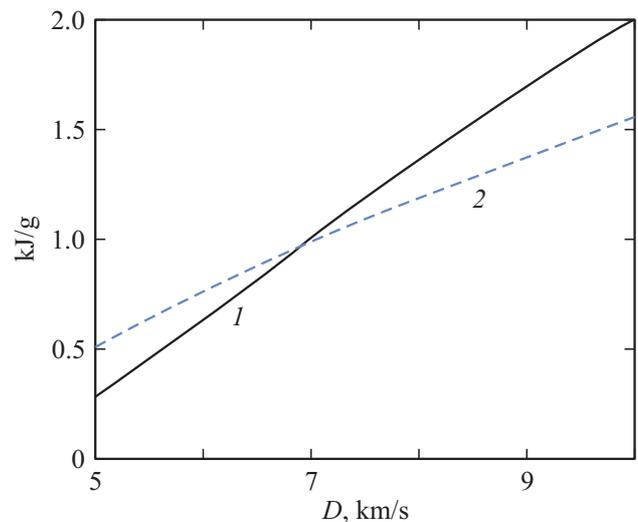


Рис. 3. Расчетные зависимости для $m = 1.06$: 1 — удельной упругой энергии, высвобождающейся при фазовом переходе, 2 — удельной работы, требуемой на дополнительное сжатие вещества при этом переходе.

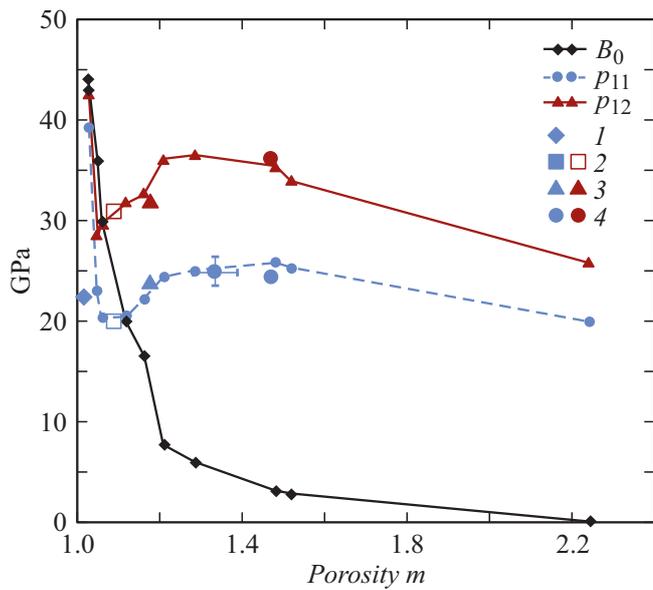


Рис. 4. Зависимости параметра УС B_0 и характеристических давлений p_{11} и p_{12} от пористости (линии). Экспериментальные данные: 1 — [17], 2 — [13], 3 — [5], 4 — [18].

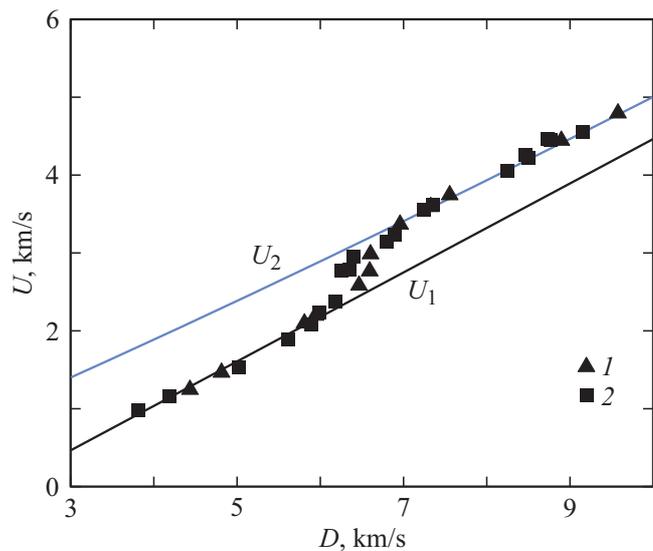


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные результаты для $(U-D)$ -YA графита и алмазоподобной фазы при $m = 1.21$. Линии: U_1 — графитовая и U_2 — алмазная ветви YA. Эксперимент [16]: 1 — $m = 1.21$, реакторный графит; 2 — $m = 1.206$, прессованный графит.

малом давлении. Кроме того, на графике показаны волновые лучи, выходящие из точки начального состояния материала образца и соответствующие скоростям УВ D_1 и D_2 из табл. 2.

На рис. 7 представлены расчетные $(p-\rho)$ -YA для двух значений пористости в сравнении с данными из базы [16]. Следует сразу отметить, что приведенные на двух последних графиках данные [16] эксперимен-

тальными можно назвать лишь условно, поскольку во всех базах данных они рассчитываются по формулам (5), где U измеряется в эксперименте, т.е. по сжатию в одной УВ. Дело в том, что для переходной области для алмазной ветви YA сжатие в действительности происходит последовательно в двух УВ и можно лишь только предполагать, что при достаточно больших скоростях УВ снова останется одна УВ. Следовательно, на некоторой части YA эти данные не соответствуют реальности и могут рассматриваться как оценочные.

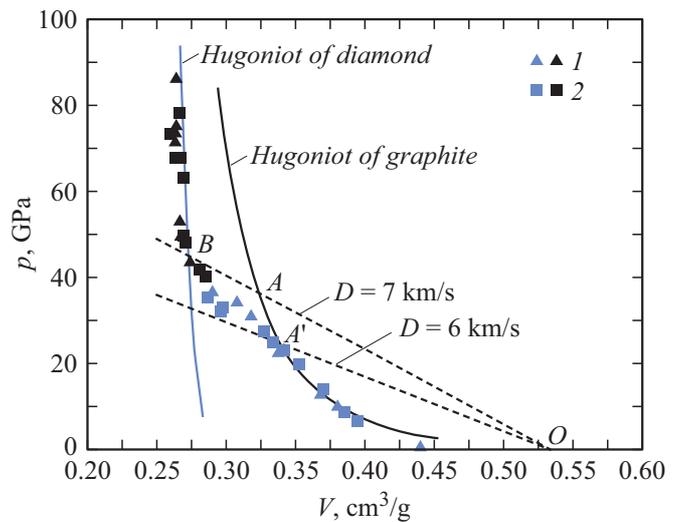


Рис. 6. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) результаты для $(p-V)$ -YA графита и алмазоподобной фазы при $m = 1.21$. Штриховые линии — волновые лучи для двух значений скорости УВ. Эксперимент [16]: 1 — $m = 1.21$, реакторный графит; 2 — $m = 1.206$, прессованный графит.

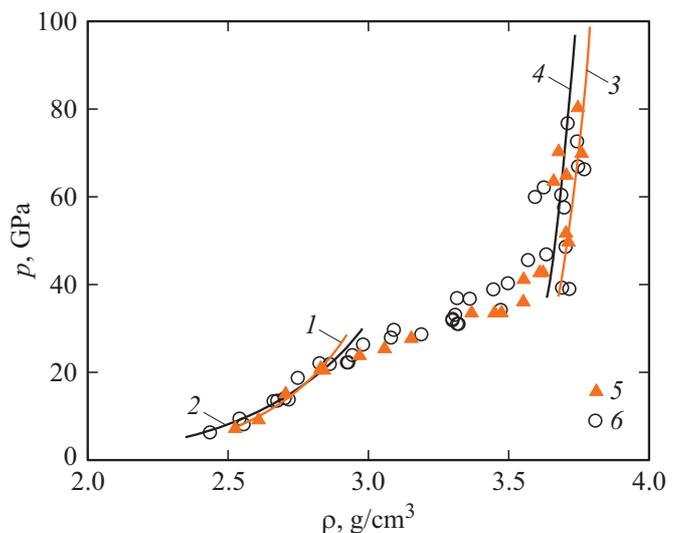


Рис. 7. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) результаты для $(p-\rho)$ -YA графита и алмазоподобной фазы. Расчет: 1, 2 — YA графита; 3, 4 — YA алмаза; 1, 3 — $m = 1.16$; 2, 4 — $m = 1.28$. Эксперимент: 5 — $m = 1.163$, 6 — $m = 1.280$.

3. Обсуждение результатов

Сначала остановимся на результатах, представленных в табл. 2. Важным, на взгляд автора, является то, что при одинаковом химическом составе, но разной структуре материала образцов, все результаты удалось описать в рамках одной модели. Это означает, что при том уровне нагрузки, который достигается при ударно-волновом воздействии, структура материала (напомним, что рассматривались прессованные материалы из порошков графита различного происхождения и различной степени измельчения, искусственного и стекловидного графита, а также прессованных волокон) оказывается не особенно важна, и моделирование можно проводить лишь по плотности материала. В частности, это представляет интерес для разработки оптимальных режимов ударно-волнового синтеза алмазных порошков.

Предельно допустимой пористостью является, по видимому, $m \approx 2$, поскольку для $m = 2.24$ (рис. 1) фазовый переход происходит при $D \approx 6$ km/s, а уже при $D > 6$ km/s происходит хаотичный разлет материала. Оценка температуры (табл. 2) при этом дает $T_2 > 8000^\circ\text{C}$, что достаточно для проявления различных эффектов (например, частичная графитизация, плавление материала и т.п.).

Согласно рис. 4, моделирование для $B_0(m)$ дало достаточно гладкую функцию, а обработка экспериментальных данных [16] для p_{11} показала, что функция $p_{11}(m)$ не является гладкой, причем это подтверждается и данными из других работ. Пока необъяснимыми с физической точки зрения являются резкое падение величины p_{11} при переходе от пиролитического графита ($m = 1.03$, $p_{11} \approx 42$ GPa) к пористому прессованному с $m = 1.05$ ($p_{11} \approx 20$ GPa) [8,16] и наличие локального минимума на участке $m = 1.06-1.10$. В частности, это падение не может быть полностью объяснено отмеченным в [7] „снижением давления превращения с увеличением степени упорядоченности графита“. Напомним, что этот вывод был сделан на основании экспериментов с образцами разного типа графита в диапазоне пористостей $m = 1.02-1.11$, в которых давление начала превращения изменялось в диапазоне $p_{11} \approx 23-19$ GPa. При этом там не комментируется, что при $m = 1.01-1.03$ для пиролитического графита $p_{11} > 40$ GPa.

Что касается указанного локального минимума, то последующее небольшое повышение p_{11} подтверждается, помимо [16], как было сказано выше, и результатами других исследований. Приведенные в табл. 2 значения температуры, которые дает расчетная модель на фронте первой УВ в начале фазового перехода в районе локального минимума $p_{11}(m)$, практически совпадают с результатами [7], где они были получены из расчетов по широкодиапазонному УС графита.

Можно отметить еще один момент, который следует из проведенного моделирования (табл. 2): на участке значений пористости $m = 1.06-1.50$ давление p_{22} после

фазового перехода меняется слабо и близко к величине B_0 для пиролитического графита.

Результаты проведенного моделирования показывают (рис. 1, 2 и 5), что, как и в [8], модель достаточно хорошо описывает массовую скорость $U_2(D)$ среды после фазового перехода. При этом в предположении, что УА графита остается прямой линией, обе ветви УА с увеличением скорости УВ постепенно сближаются, т.е. интенсивность фазового скачка уменьшается. В пределе при очень больших значениях D ($\sim 30-50$ km/s) эти линии становятся параллельными. Это означает, что рассматриваемый фазовый переход никогда не происходит в одной УВ. Правда для $m = 2.24$ получено, что при $D \approx 25$ km/s обе линии сливаются в одну. Возможно, это следствие не очень хорошей аппроксимации УА графита.

Тот факт, что модель описывает массовую скорость $U_2(D)$, дает основания предполагать, что в рамках принятых УС правдоподобно описываются и остальные термодинамические характеристики среды, поскольку все они рассчитываются согласно законам сохранения. Ключевым фактором модели является уравнение (7), позволяющее сразу определить плотность ρ_2 новой фазы при фазовом превращении, соответствующую упругой составляющей давления на фронте первой УВ. С одной стороны, это оправдано для достаточно слабых УВ, поскольку тепловые эффекты в этом случае малы. Однако в [8] было показано, что для $m = 1.03$ модель довольно точно описывает и экспериментальные данные [20] для U_2 при очень больших значениях D (заметим, что U_2 и ρ_2 однозначно связаны уравнением сохранения потоков массы на фронте УВ), когда тепловые составляющие в характеристиках среды уже велики. Кроме того, для этого случая были проведены и расчеты, когда равенство, аналогичное (7), выписывается для полного давления. При этом оказалось, что в этом случае расчетные значения U_2 весьма существенно перестают соответствовать экспериментальным результатам (следует оговориться, что все это получено в рамках принятых УС).

Для малопористого ($m \leq 1.03$) графита модель полностью описывает состояние алмазоподобной фазы после фазового перехода. Для пористого вещества модель предсказывает скорость D_2 УВ, при которой весь пересекающий фронт УВ материал перейдет в новую фазу. При этом фазовое превращение всегда происходит в системе двух волн — первой УВ и фазового скачка, имеющего в лабораторной системе координат ту же скорость D , причем интенсивность этого скачка уменьшается с увеличением скорости УВ. При скорости УВ из диапазона значений $D_1 < D < D_2$, как следует из эксперимента, существует область неполного перехода вещества или, как ее часто называют, область смешения двух фаз. В такой области состояние вещества становится неравновесным, что делает невозможным использование рассматриваемой модели. Возможность описания процесса в этой области автор предполагает рассмотреть в следующей работе.

Тем не менее уже сейчас можно попытаться оценить, как рассматриваемая модель изменяет существующие на сегодняшний день представления о термодинамике полиморфного перехода в УВ. Напомним, что эти представления были основаны на концепции устойчивости системы в нашем случае двух УВ (см., например, [1,2]). Рассмотрение проведем, как принято, на плоскости (p, V) на примере рис. 6. Для случая сплошного материала (тогда на рис. 6 волновой луч, соответствующий меньшей скорости D_1 , отсутствует) состоянию на фронте первой УВ соответствует точка A . Согласно существующим представлениям, в точке A УВ распадается на две и переход в состояние $p_A < p < p_B$ на ударной адиабате второй фазы (это кривая, проходящая через экспериментальные точки) осуществляется с помощью второй УВ. Исходя из упомянутой выше концепции, эта конфигурация волн будет устойчива, если (см., например, [2]) выполняется неравенство

$$\frac{p_2 - p_1}{V_1 - V_2} < \frac{p_1}{V_0 - V_1}, \quad (12)$$

которое здесь записано в терминах настоящей работы. Поскольку в нашем случае оно выполняется, это оправдывает расслоение первой УВ. Для состояний на ударной адиабате второй фазы $p > p_B$ неравенство (12) меняет знак, и устойчивой будет только одна УВ. Отсюда делается вывод, что, начиная с точки B , конечное состояние достигается в одной УВ. Ничего принципиально не меняется в рассматриваемом в настоящей работе случае, когда фазовый переход начинается при $p < p_A$. Тогда на рис. 6 появляется второй волновой луч OA' , а все выводы остаются теми же самыми.

В рассматриваемой модели принципиальным отличием является то, что все состояния на УА новой фазы, лежащие выше точки B , достигаются в результате последовательного воздействия двух УВ для любых (в разумных пределах) значений D . Другое отличие заключается в том, что на любом волновом луче, проведенном из начального состояния O и идущим выше луча OAB (рис. 6), с помощью уравнения (7) можно указать точку, соответствующую состоянию новой фазы. При этом вопрос устойчивости волновой конфигурации не возникает, так как для всех точек УА выражение (12) является равенством (заметим, что это было ожидаемым, поскольку в системе УВ картина стационарна).

Заключение

В работе показано, что модель, связывающая процесс полиморфного превращения графита в УВ с изменением упругой энергии вещества, вполне успешно может использоваться и в случаях, когда нагружаемые образцы являются пористыми и имеют различную начальную структуру. Получены оценки основных термодинамических величин, характеризующих полиморфный переход, в зависимости от пористости образцов. Показано, что дополнительное сжатие вещества до плотности новой фазы

происходит в фазовом скачке, возникающем за фронтом УВ и имеющим в лабораторной системе координат ту же самую скорость.

Модель не описывает процесс в области неполного превращения вещества, но это не мешает получить некоторые оценки того, как она меняет существующие на сегодняшний день представления о термодинамике полиморфного перехода в УВ.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.В. Альтшулер. ПМТФ, **19** (4), 93 (1978). [L.V. Al'tshuler. J. Appl. Mech. Tech. Phys., **19** (4), 496 (1978).]
- [2] G.E. Duvall, R.A. Graham. Rev. Modern Phys., **49** (3), 523 (1977). DOI: 10.1103/RevModPhys.49.523
- [3] F.P. Bundy, W.A. Basset, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov. Carbon., **34** (2), 141 (1996). DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4
- [4] А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора* (Наукова думка, Киев, 1979)
- [5] А.З. Жук, А.В. Иванов, Г.И. Канель. ТВТ, **29** (3), 486 (1991). [A.Z. Zhuk, A.V. Ivanov, G.I. Kanel'. High Temperature, **29** (3), 380 (1991).]
- [6] А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритгун, Н.И. Боримерчук, В.В. Ярош. *Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии* (Изд-во Куприянова, Киев, 2005)
- [7] Г.И. Канель, Г.С. Безручко, А.С. Савиных, С.В. Разоренов, В.В. Милявский, К.В. Хищенко. ТВТ, **48** (6), 845 (2010). [G.I. Kanel', G.S. Bezruchko, A.S. Savinykh, S.V. Razorenov, V.V. Milyavskii, K.V. Khishchenko. High Temperature, **48** (6), 806 (2010).]
- [8] С.А. Кинеловский. ПМТФ, **61** (4), 141 (2020). DOI: 10.15372/PMTF20200416. [S.A. Kinelovskii. J. Appl. Mechan. Tech. Phys., **61** (4), 623 (2020).] DOI: 10.1134/S0021894420040161
- [9] Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (Наука, М., 1966)
- [10] В.Б. Розанов, М.А. Румянцева. В сб.: *Краткие сообщения по физике ФИАН*. **3/4**, 9 (1997).
- [11] В.В. Прут. ЖТФ, **87** (5), 700 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51532.139-21 [V.V. Prut. Tech. Phys., **62** (5), 720 (2017). DOI: 10.1134/S1063784217050231]
- [12] А.В. Ананьин, А.Н. Дремин, Г.И. Канель, С.В. Першин. ПМТФ, **3**, 112 (1978).
- [13] М.Ф. Гоголя, Д.Г. Батухтин, И.М. Воскобойников. Письма в ЖТФ, **13** (13), 786 (1987).
- [14] М.Н. Кравченко. В сб.: *Исследование свойств вещества в экстремальных условиях* (Ин-т высоких температур АН СССР, М., 1990)
- [15] D.J. Erskine, W.J. Nellis. J. Appl. Phys., **71** (10), 4882 (1992).
- [16] Электронная база данных ударно-волновых экспериментов. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/catsearch.php>

- [17] А.С. Савиных, Г.И. Канель, С.В. Разоренов. ФТТ, **49** (11), 2083 (2007). [A.S. Savinykh, G.I. Kanel, S.V. Razorenov. Physics Solid State, **49** (11), 2185 (2007).
- [18] W.H. Gust. Phys. Rev. B, **22** (10), 4744 (1980).
- [19] Г.С. Безручко, Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.С. Савиных, В.В. Милявский. Письма в ЖЭТФ, **88** (3), 254 (2008). [G.S. Bezruchko, G.I. Kanel, S.V. Razorenov, A.S. Savinykh, V.V. Milyavskii. JETP Lett., **88** (3), 220 (2008).]
- [20] W.J. Nellis, A.C. Mitchell, A.K. McMahan. J. Appl. Phys., **90** (2), 696 (2001).