

в резонансной частоте ( $\Theta_p = 0,25$ ) рассматриваемой выше системы (см. рис. 1—5).

Таким образом, наличие в проточной камере энтропийных волн большой амплитуды приводит к тому, что камера (с форсунками) проявляет резонансные свойства на низких частотах ( $\omega L/\bar{a} < 1$ ), обусловленные взаимодействием динамических свойств камеры как емкости и эффектов, вызываемых волнами энтропии, а при увеличении амплитуды энтропийных волн или при уменьшении потерь давления на форсунках система может потерять устойчивость. В случае, если  $\psi_r \neq -1$ , соотношение для первой собственной частоты оказывается не таким простым как формула (20), однако при достаточно большом значении (по модулю)  $\psi_r$  все эффекты сохраняются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Раушенбах. Вибрационное горение. М.: Физматгиз, 1961.
2. К. И. Артамонов. Термогидроакустическая устойчивость. М.: Машиностроение, 1982.
3. В. Е. Дорошенко, В. М. Сильверстов. ФГВ, 1982, 18, 1, 27.
4. Б. Ф. Гликман. Нестационарные течения в пневмогидравлических цепях. М.: Машиностроение, 1979.
5. Б. Ф. Гликман, В. А. Гурьев. Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, 1979, 1, 149.
6. Н. Э. Хоскин.— В кн.: Вычислительные методы в гидродинамике. М.: Мир, 1967.

Поступила в редакцию 22/VII 1985

### ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ УДАРНО-ИНИЦИИРОВАННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТ — АЛМАЗ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ГРАФИТА И ЛИНИЯ ГИСТЕРЕЗИСА ДАННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. В. Пятернев, С. В. Першин, А. Н. Дремин  
(Черноголовка)

В работе [1] приведены данные ударной сжимаемости цейлонского графита до давлений  $p = 80$  ГПа. При  $p = 18 \div 40$  ГПа зафиксирована зависимость скорости свободной поверхности от толщины образца, которая, как считают авторы [1], обусловлена протеканием полиморфного превращения графит — алмаз при ударном сжатии. Исследование ударной сжимаемости пиролитического графита [2] не выявило превращения до  $p = 50$  ГПа. Более поздние работы показали наличие излома ударной адиабаты пиролитического графита при  $p = 42$  [3] и 34 ГПа [4]. Ударные адиабаты других видов графита имели изломы при  $p = 18 \div 25$  ГПа [3—5].

Ударная адиабата аморфного углерода имеет излом при 22,3 ГПа [4]. Регистрация ударных волн манганиновыми датчиками [6—8] выявила зависимость давления превращения от начальной температуры образца. Разброс значений  $p$  начала превращения значительно превышает экспериментальную ошибку. Обычно различия в величине  $p$  начала перехода объясняют влиянием структуры использованных в эксперименте образцов графита. В [9] показано, что превращение графита в алмаз при высоких давлениях может протекать как мартенситным, так и диффузионным путем. Считается, что в условиях ударного сжатия мартенситный механизм превращения должен быть преобладающим [10] и диффузионное превращение графит — алмаз не успевает осуществиться за чрезвычайно короткое время ударного сжатия [11]. Интервал давлений между началом прямого и обратного превращений характеризует гистерезис превращения [10].

Вопросы кинетики полиморфных превращений твердых тел под давлением рассмотрены в работах [12, 13], где показано, что положение ли-

ний гистерезиса (а не линий фазового равновесия) определяет область синтеза модификаций высокого давления и область ее метастабильного существования. Линия гистерезиса находится как линия в плоскости  $p-T$ , вдоль которой скорость превращения постоянна, т. е. линия гистерезиса есть изовелта полиморфного превращения.

При динамических исследованиях критерием начала фазового превращения вещества является излом ударной адиабаты или появление двухволновой конфигурации при непрерывных методах регистрации. Методики динамических исследований имеют примерно одинаковое разрешение, поэтому можно предположить, что фиксируемое давление начала полиморфного превращения соответствует одной и той же скорости перехода, т. е. давление начала перехода при ударно-волновом сжатии определяется линией гистерезиса ударно-иницированного полиморфного превращения.

Цель настоящей работы — получение линии гистерезиса ударно-иницированного превращения графит — алмаз в рамках положений Эстрина [12, 13] для кинетики фазовых превращений твердых тел под давлением по экспериментальным данным ударной сжимаемости графита различной начальной плотности.

В аналитическом виде линии гистерезиса диффузионного (термически активируемого) и мартенситного (атермического) превращений приведены в [13]. Для диффузионного превращения линия гистерезиса имеет вид

$$T = E^*/a + p \cdot V^*/b + c/(p - p_0)^2, \quad (1)$$

где  $p_0$  — давление равновесия фаз при температуре  $T$ ;  $p$  — давление начала превращения при скорости перехода  $v$ ;  $a = b$ ,  $c$  — константы. В выражение для  $c$  входит декремент объема полиморфного превращения, который слабо зависит от давления, поэтому этой зависимостью пренебрегаем. Уравнение (1) вытекает из выражения для скорости превращения при условии ее постоянства. Согласно классической теории термически активируемых превращений, начальная скорость превращения дается выражением

$$v = A e^{-[B/(\Delta G)^2 \cdot RT] - [(E^* + pV^*)/RT]},$$

где  $\Delta G = \Delta p \cdot \Delta V$ ,  $E^*$  — термодинамический стимул и энергия активации превращения;  $V^*$  — активационный объем;  $A$  и  $B$  — константы.

Для мартенситного превращения линия гистерезиса в первом приближении имеет вид

$$p - p_0 = \Delta p_a + c/V^* \cdot T. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta p_a = p - p_0$  — пересжатие, необходимое для начала превращения при  $T \rightarrow 0$ ;  $V^* < 0$  — активационный объем атермического превращения;  $c$  — константа, определяемая скоростью перехода. Так как знак второго

слагаемого противоположен знаку  $\Delta p_a$ , гистерезис превращения линейно уменьшается при повышении температуры.

Рассмотрим расположение ударной адиабаты графита на фазовой диаграмме углерода, на которой показано положение линий гистерезиса (по аналогии с рис. 4 из [12]). Ударная адиабата в  $p, T$ -координатах есть совокупность состояний, в которые можно попасть с помощью однократного сжатия.

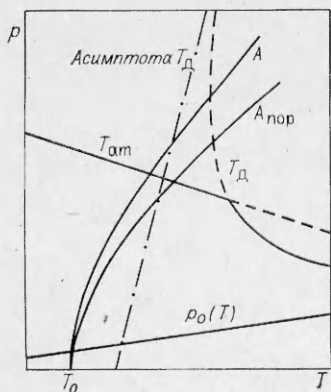


Рис. 1.  $p, T$ -диаграмма ( $p_0(T)$  — линия фазового равновесия), линии начала диффузионного  $T_d$  и атермического  $T_{ат}$  прямого превращения.

Состояние ударного сжатия определяется параметрами ударной волны (УВ) в веществе и его уравнением состояния. Линия гистерезиса должна соответствовать скорости превращения, достаточной для реализации перехода в УВ. На рис. 1 приведено взаимное расположение линий гистерезиса и ударных адиабат монолита  $A$  и пористого образца  $A_{\text{пор}}$ . Нагружение пористых образцов приводит к дополнительному нагреву вещества по сравнению с монолитом при том же давлении. Это следует из выражения для приращения внутренней энергии при ударном сжатии

$$\Delta E = \frac{p(V_{00} - V)}{2} = \frac{p(V_0 - V)}{2} + \frac{p(V_{00} - V_0)}{2}, \quad (3)$$

где  $V_0, V_{00}$  — начальные удельные объемы монолита и пористого образца;  $V$  — удельный объем при давлении  $p$ . Температуру ударного сжатия пористого образца можно оценить по формуле, следующей из (3):

$$T = T_M(p) + \frac{p(V_{00} - V_0)}{2c_V}. \quad (4)$$

Здесь  $T_M(p)$  — температура ударного сжатия монолита, которая является некой функцией давления;  $c_V$  — теплоемкость графита, при высоких температурах ее значение близко к предельному.

Рассмотрим зависимость давления перехода графит — алмаз в УВ от начальной плотности (удельного объема) графита в предположении, что давление начала превращения определяется пересечением ударной адиабаты графита с линией гистерезиса. Известно, что условия равновесия и скорость превращения зависят от дефектности структуры графита. С наибольшей скоростью в алмаз превращается графит с трехмерно упорядоченной структурой, увеличение дефектности графитной решетки уменьшает скорость перехода [9]. При рассмотрении зависимости давления начала перехода от начальной плотности будем использовать данные по ударной сжимаемости различных видов графита, а возможное влияние структуры оговорим позднее.

Возможны два варианта пересечения ударной адиабаты  $A$  (или  $A_{\text{пор}}$ ) с линией гистерезиса: атермического или диффузионного превращения. Подставим значение температуры ударного сжатия (4) последовательно в выражение для линии гистерезиса мартенситного (2) и диффузионного превращений (1). Если зависимость давления перехода от условий нагружения определяется линией гистерезиса прямого мартенситного превращения, то влияние начального удельного объема графита на давление перехода выражается формулой

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_M} - \frac{1}{p_M} \left( \frac{c}{V^*} + n \right) \frac{(V_{00} - V_0)}{2c_V}. \quad (5)$$

Давление равновесия фаз предполагалось линейно зависящим от температуры:  $p = p_{00} + nT$ , параметры линии фазового равновесия взяты из [14]. За исключением случая пиролитического графита результаты, представленные на рис. 2, а, достаточно хорошо описываются соотношением (5). Началу мартенситного превращения монолитного графита соответствует  $p = 24,4$  ГПа, а  $p_a \approx 27$  ГПа. В статических условиях мартенситный переход графит — алмаз зафиксирован при 13 ГПа и температуре 1300 К [15]. Используя для начальной скорости превращения данные [6], можно оценить предэкспоненту в выражении для скорости превращения. Ее значение составляет  $10^7$  с<sup>-1</sup>, что соответствует скорости роста единичных зерен новой фазы [10].

Подстановка (4) в (1) дает зависимость давления перехода от начального удельного объема в предположении, что адиабата имеет излом при пересечении ее с линией гистерезиса диффузионного превращения:

$$\frac{1}{p^3} \cong \frac{1}{c} \frac{(T_M(p) - E^*/a - pV^*/b)}{p} + \frac{1}{c} \frac{V_{00} - V_0}{2c_V}. \quad (6)$$

Если использовать температуру асимптоты линии гистерезиса диффузионного превращения, выражение (6) преобразуется к виду

$$\frac{1}{p^3} \approx \frac{1}{c} \frac{T_m(p) - T_{ac}(p)}{p} + \frac{1}{c} \frac{V_{00} - V_0}{2c_V}. \quad (7)$$

На рис. 2,б видно удовлетворительное согласие данных с формулой (7), при этом значения для пирографита значительно меньше отклоняются от прямой, чем в первом случае. Из полученных значений для прямой рис. 2,б можно заключить, что  $T_m(p) > T_{ac}(p)$ , т. е. ударная адиабата лежит правее по оси температур, чем асимптота линии гистерезиса. Неопределенность первого члена (7) не позволяет сделать конкретных оценок величин, входящих в (1).

Для определения констант линии гистерезиса диффузионного превращения необходимо знание температур ударного сжатия. Воспользуемся предложенной в [16, 17] методикой ее расчета по остаточной температуре. Последняя определяется уравнением

$$\int_{T_0}^{T_{ост}} c_V dT = \frac{p(V_{00} - V)}{2} - \left( \int_V^{V_0'} p dV \right)_S. \quad (8)$$

которое является записью закона сохранения энергии для цикла ударного нагружения. Интегрирование изоэнтропы заменялось интегрированием ударной адиабаты графита наибольшей начальной плотности. Тепловым расширением графита пренебрегали из-за малой величины коэффициента теплового расширения. Температура ударного сжатия связана с остаточной температурой:

$$T_{уд} = T_{ост} \exp \left( \int_V^{V_0'} -\frac{\dot{V}}{V} dV \right). \quad (9)$$

Вычисление интеграла в показателе экспоненты (9) предполагает знание зависимости параметра Грюнайзена от объема. Наиболее простой ее вид, применяемый в расчетах, — линейный. По данным [3, 18]  $\rho\gamma = 1,71 \text{ г/см}^3$ . Интеграл в левой части (8) определяется в предположении, что внутренняя энергия графита зависит от температуры по дебаевскому закону со значениями характеристических температур из [19].

На рис. 3 представлены результаты расчета температур ударного сжатия графита с различной начальной плотностью [3—5] и при различных начальных температурах образца [6—8]. На графике приведена ударная адиабата из [2]. Как уже отмечалось, асимптота линии гистерезиса лежит левее ударной адиабаты по оси температур. Такое положение асимптоты возможно лишь при отрицательных величинах  $E^*$ . Для диффузионного механизма превращения  $E^*$  определяется энергией активации диффузии. В [20] показано, что коэффициенты диффузии при ударном сжатии оказываются выше частотных факторов, что формально соответствует отрицательным значениям энергии активации диффузии при ударном сжатии. В этом проявляется специфичность ударного сжатия, состоящая в ускорении различных процессов при подобном воздействии.

По-видимому, полиморфное превращение в пирографите протекает только по диффузионному механизму — давление перехода определяется пересечением ударной адиабаты с верхней ветвью линии гистерезиса диффузионного превращения. Согласно [10], превращение развивается вначале по мартенситному механизму, а вторая стадия определяется кинетикой термически активируемого перехода. Поскольку линии гистерезиса атермического и термически активируемых превращений, соответствующих скорости перехода при ударном сжатии, пересекаются, то при низких исходных плотностях графита и соответственно при значительных температурах ударного сжатия, кинетика превращения будет опре-

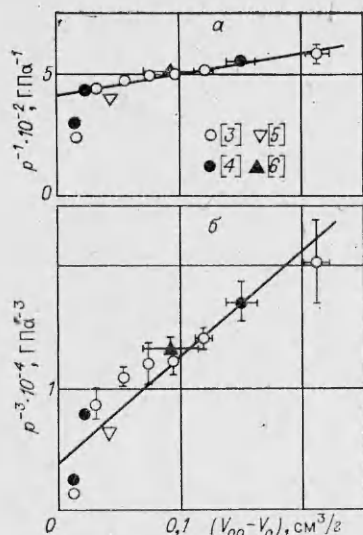


Рис. 2. Зависимость давления начала перехода от начального удельного объема графита в координатах  $(V_{00} - V_0)$ ,  $1/p$  (а) и  $(V_{00} - V_0)$ ,  $1/p^3$  (б).

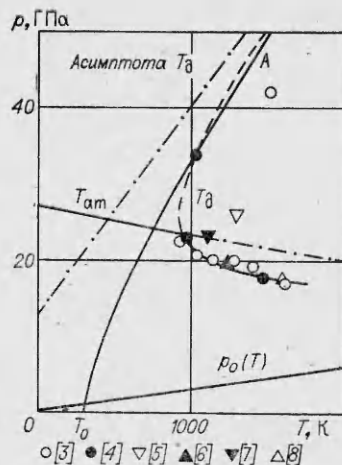


Рис. 3. Зависимость  $p(T)$  графита.

деляться диффузионным механизмом. Излом адиабаты аморфного углерода [4], для которого мартенситный механизм развития невозможен, также свидетельствует в пользу диффузионного превращения графит — алмаз при ударном сжатии.

Используя полученные значения температур ударного сжатия графита, определим константы линии гистерезиса (1). Для вычисления привлечены данные [4], так как другие результаты имеют большую неопределенность в параметрах нагружения. Линия равновесия взята из [14]. Обработка данных [4] дала следующие значения.  $E^*/a = -450$  К;  $V^*/b = 36$  К/ГПа;  $c = 2,22 \cdot 10^5$  К · (ГПа)<sup>2</sup>. Асимптота линии гистерезиса  $p = 12,3 + 0,028T$ . Из равенства  $dT/dp = 0$  можно найти точку экстремума линии гистерезиса; для любой скорости превращения давление в ней определяется выражением

$$p - p_0 = \sqrt[3]{\frac{2cb}{V^*}} = 23 \text{ ГПа.}$$

По оси температуры ее положение зависит от скорости превращения, для больших скоростей точка экстремума смещается в сторону большей температуры. Построенная линия гистерезиса приведена на рис. 3. Видно, что практически все данные по ударной сжимаемости хорошо аппроксимируются полученной кривой.

Согласно [13], тепловой эффект полиморфного превращения со значительным гистерезисом и большим объемным декрементом положителен. Выделение тепла при протекании превращения дополнительно стимулирует его, т. е. процесс автокатализируется. Кинетика полиморфного превращения может быть описана математической моделью теплового взрыва.

Полученные результаты позволяют объяснить, почему в [2] не было зарегистрировано особенностей на ударной адиабате пиролитического графита. Необходимое условие обнаружения полиморфного превращения в ударно-сжатом веществе состоит в пересечении его ударной адиабаты с линией гистерезиса, соответствующей такой скорости превращения, которая обеспечивает его влияние на параметры ударной волны за характерное время их регистрации. Использование плотных образцов пирографита привело к тому, что при нагружении реализовывались состояния с медленной кинетикой полиморфного превращения и ограниченное время регистрации не позволило выявить его.

