

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНОМАЛЬНОЙ СЖИМАЕМОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

А. М. Молодец^{a*}, А. А. Голышев^a, А. С. Савиных^{a,b}, В. В. Ким^a

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

^b *Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 7 августа 2015 г.

Исследованы физико-механические свойства аморфного стеклообразного углерода (стеклоуглерода) в условиях ударного сжатия до 10 ГПа. Проведены эксперименты по непрерывной регистрации массовой скорости в импульсах сжатия, распространяющихся в образцах стеклоуглерода с начальными плотностями 1.502(5) г/см³ и 1.55(2) г/см³. Показано, что волна сжатия в стеклоуглероде в обоих случаях содержит лидирующий предвестник амплитудой 0.135(5) ГПа. Установлено, что в области давлений до 2 ГПа ударный скачок в стеклоуглероде трансформируется в размытую волну сжатия, а в волне разгрузки образуются ударные волны, что в целом означает аномальную сжимаемость материала как в волне сжатия, так и в волне разгрузки. Показано, что при давлениях, превышающих 3 ГПа происходит переход от аномального поведения к нормальному с образованием ударной волны сжатия. В исследованной области давлений возможные структурные изменения стеклоуглерода при ударном сжатии носят обратимый характер. Предложена физико-механическая модель стеклоуглерода, включающая уравнение состояния и определяющее соотношение для коэффициента Пуассона и позволяющая численно моделировать физико-механические и теплофизические свойства стеклоуглерода различной плотности в области его аномальной сжимаемости.

DOI: 10.7868/S0044451016020103

1. ВВЕДЕНИЕ

Стеклоуглерод является одной из аллотропных аморфных модификаций углерода. На макроскопическом уровне стеклоуглерод обладает типичными свойствами стекла — это хрупкий изотропный материал с высокой твердостью, непроницаемостью для газов и жидкостей и др. [1].

На микроуровне стеклоуглерод представляет собой наноструктурированный материал, субмикроструктура которого зависит от температуры получения образцов. Стеклоуглерод, полученный при температуре меньше 2500 К состоит главным образом из беспорядочно распределенных изогнутых графеновых слоев [2, 3]. Такой стеклоуглерод обозначают как стеклоуглерод-I. Стеклоуглерод, изготовленный при температуре около 3000 К, состоит из многослойных фуллереноподобных сфероидов нанометровых

размеров, размещенных в беспорядочной трехмерной графеновой слоистой матрице. Этот стеклоуглерод обозначают как стеклоуглерод-II. В работе [3] показано, что стеклоуглерода-II в изотермических условиях статического сжатия проявляет ряд необычных физико-механических свойств. Так, стеклоуглерод-II сохраняет обратимую упругость при больших деформациях, его упругие модули аномально уменьшаются при увеличении давления. Упругие модули достигают минимума при давлении 1–2 ГПа, при котором коэффициент Пуассона обращается в нуль. При этом отмечается, что концентрация, размер и форма фуллереноподобных сфероидов закономерно сказываются на свойствах этого материала, открывая возможность управлять своеобразными физико-механическими свойствами стеклоуглерода.

Исследованию стеклоуглерода при ударном сжатии посвящен ряд публикаций (см. работы [4–7] и ссылки в них). Главная цель подобных работ заключалась в выяснении возможности физико-химического превращения стеклоуглерод–алмаз, а также

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

sp^2 - sp^3 -гибридизации атомов стеклоуглерода при сжатии. Поскольку превращение углеродных материалов в алмазные формы ожидалось при больших давлениях, областям невысоких давлений ударного сжатия уделялось второстепенное внимание. Можно отметить лишь точку на ударной адиабате стеклоуглерода при 2.8 ГПа и двухволновую конфигурацию в области 1.8 ГПа из работы [5]. Вместе с этим особенности физико-механического поведения стеклоуглерода при невысоких статических давлениях [3] дают основания предполагать нетривиальный отклик стеклоуглерода на ударно-волновое нагружение. В связи с этим цель данной работы заключалась в обнаружении особенностей физико-механического поведения стеклоуглерода при ударном сжатии в области давлений до 10 ГПа.

2. МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовался стеклоуглерод марки СУ-2000, соответствующий ТУ 1916-027-27208846-01 и приобретенный в ООО «ЮгТехСнаб». Были выбраны два диска с различающимися начальными плотностями. Первый диск использовался для изготовления образцов ранее [7]. Его плотность составляла $\rho_0 = 1.55(2)$ г/см³. Материал этого диска в дальнейшем будем обозначать D1. Измеренная плотность второго диска равнялась $\rho_0 = 1.502(5)$ г/см³. Материал этого диска в дальнейшем будем обозначать D2. Для обоих дисков была измерена продольная скорость звука C_l при нормальных условиях.

Плотности материалов D1 и D2 были близки к плотности соответственно стеклоуглерода-I и стеклоуглерода-II из работы [3]. В связи с этим для коэффициента Пуассона ν_0 исследуемых материалов было принято значение $\nu_0 = 0.2$ [3]. Теплоемкость C_P при постоянном давлении обоих материалов при нормальных условиях принята равной величине, характерной для углеродных материалов. Коэффициент объемного теплового расширения β_0 был принят одинаковым для D1 и D2 и взят из работы [1]. Эти теплофизические свойства приведены в табл. 1. С использованием этих значений были вычислены следующие свойства: адиабатический модуль объемного сжатия

$$K_{0S} = \frac{1}{3} C_l^2 \left(\frac{1 + \nu_0}{1 - \nu_0} \right) \rho_0,$$

коэффициент Грюнайзена

$$\gamma_0 = \beta_0 K_{0S} V_0 / C_P,$$

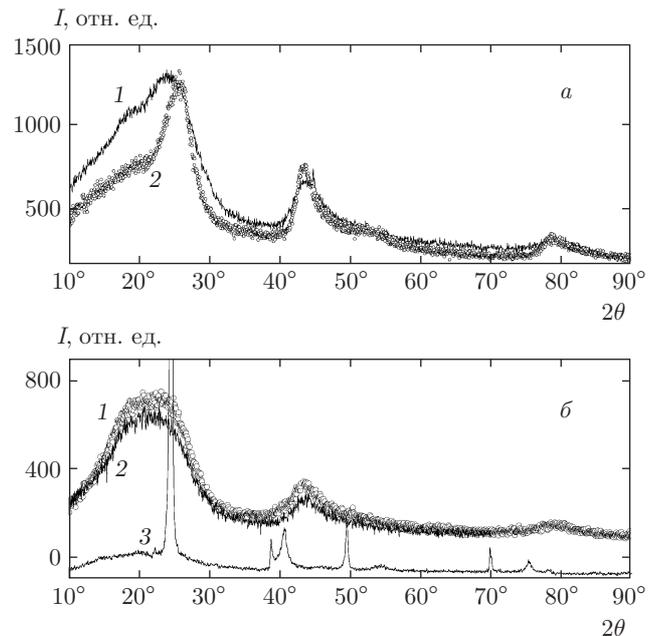


Рис. 1. Диффрактограммы исследуемых материалов: а) 1 — составная диффрактограмма исходного стеклоуглерода D1; 2 — составная диффрактограмма исходного стеклоуглерода D2; б) 1 — диффрактограмма стеклоуглерода D2 после ударного нагружения; 2 — диффрактограмма исходного стеклоуглерода D2; 3 — диффрактограмма графита порошкового особой чистоты. Диффрактограммы 1, 2, 3 на рис. 1б получены с использованием кварцевой кюветы во всем диапазоне углов

теплоемкость при постоянном объеме V_0

$$C_V = \frac{C_P}{1 + \beta_0 \gamma_0 T_0}$$

и изотермический модуль объемного сжатия

$$K_0 = K_{0S} C_V / C_P.$$

Величина характеристической температуры Θ_0 стеклоуглерода вычислялась в эйнштейновском приближении так, чтобы при нормальных условиях получалось значение C_V . Вычисленные величины для образцов стеклоуглерода D1 и D2, а также для стеклоуглерода-II из работы [3] вместе с молярной массой A_v приведены в табл. 1 и относятся к нормальным условиям.

Исходные материалы D1 и D2 представляли собой аморфный углерод, что подтверждается дифрактометрическими измерениями (рис. 1). Измерения проводились в АЦКП ИПХФ РАН на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Использовалось CuK_{α} -излучение с длиной волны 1.5406 Å.

Таблица 1. Теплофизические свойства стеклоглеродов при нормальных условиях

Материал	A_v , г/моль	ρ_0 , г/см ³	C_l , кМ/с	ν_0	C_P , Дж/моль·К	Θ_0 , К	β_0 , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	K_0 , ГПа	γ_0
D1	12.011	1.55(2)	4.638(5)	0.2	8.4	1064.6	15.6	16.67	0.240
D2	12.011	1.502(5)	4.611(5)	0.2	8.4	1064.6	15.6	15.95	0.237
П	12.011	1.42(5)	4.83	0.2	8.4	1064.6	15.6	16.54	0.260

Дифрактограммы 1 и 2 на рис. 1а представляют собой составную кривую. В диапазоне углов $2\theta \approx 10^\circ-30^\circ$ запись получена с использованием медной кюветы, которая обеспечивает постоянный фон в этом диапазоне углов. В диапазоне углов $2\theta \approx 30^\circ-90^\circ$ запись получена с использованием кварцевой кюветы, которая обеспечивает постоянный фон в этом втором диапазоне углов. Использование медной кюветы обусловлено тем обстоятельством, что кварцевая кювета имеет свое гало в области $2\theta \approx 15^\circ-30^\circ$ и тем самым маскирует истинную форму дифрактограммы стеклоглерода. Так, на рис. 1б кривой 2 показана дифрактограмма стеклоглерода D2, полученная с использованием кварцевой кюветы во всем диапазоне углов рассеяния. Как видно, в диапазоне $2\theta \approx 15^\circ-30^\circ$ эта дифрактограмма, в отличие от дифрактограммы 2 на рис. 1а, представляет собой монопиковое гало.

На рис. 1б приведена также дифрактограмма 3 графита. Сопоставление дифрактограмм 2 и 3 на рис. 1б с дифрактограммами 1 и 2 на рис. 1а позволяет заключить, что, во-первых, дифрактограммы образцов стеклоглерода D1 и D2 в исходном состоянии не содержат пиков, характерных для кристаллов графита. Во-вторых, дифрактограммы исходных образцов состоят из четырех аморфных составляющих с максимумами $2\theta_{max}$ при 17.6° , 24.6° , 44° и 80° .

Для характеристики поверхности образцов стеклоглерода была использована электронная микроскопия высокого разрешения в АЦКП ИПХФ РАН. Для получения чистых поверхностей стеклоглерода пластина материала вручную дробилась на мелкие частицы. Поверхности излома этих частиц рассматривались под микроскопом. На рис. 2а показаны частицы и их поверхности в микрометровом диапазоне размеров. На рис. 2б приведена типичная структура поверхности этих частиц в нанометровом диапазоне размеров.

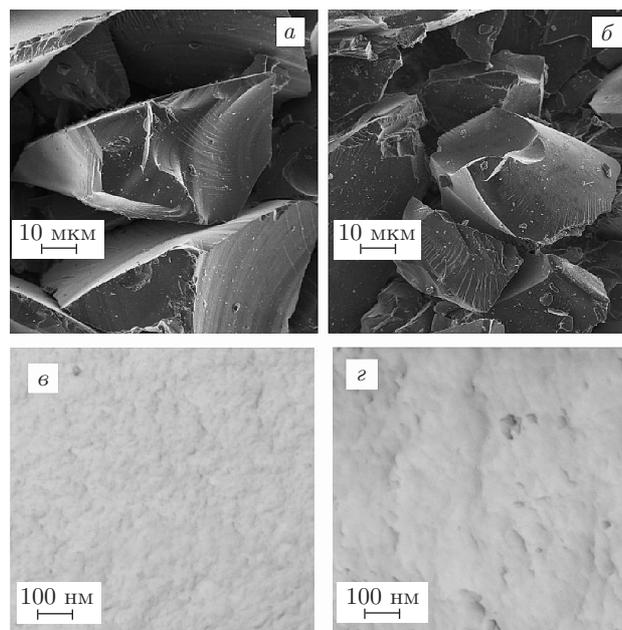


Рис. 2. Морфология поверхностей разрушения стеклоглерода D2: а, б) — частицы и их поверхности механически раздробленного стеклоглерода; в, г) — частицы и их поверхности, образовавшиеся в результате воздействия на стеклоглерод ударной волны. На всех рисунках представлены типичные изображения

3. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичной экспериментальной информацией о физико-механических свойствах стеклоглерода в условиях одномерного ударного сжатия служила эволюция скорости движения границы образец-«мягкая» преграда. Схема экспериментов представлена на рис. 3. Здесь плоский ударник 1, разогнанный до скорости W_0 , генерирует в исследуемом пластинчатом образце 2 импульс напряжения, состоящий из волны сжатия и последующей волны разгрузки. На границе образца расположена тонкая алюминиевая фольга 3, контактирующая с пласти-

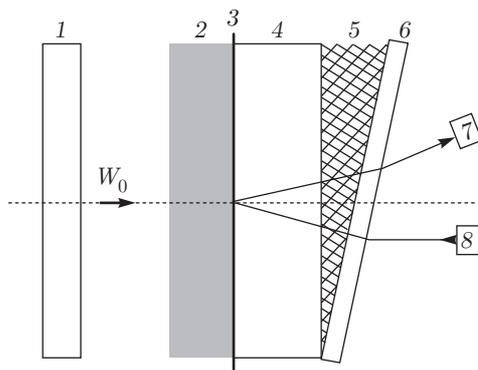


Рис. 3. Схема эксперимента: 1 — алюминиевый ударник в форме диска толщиной 3 мм, летящий со скоростью $W_0 = 0.60(1)$ км/с; 2 — образец стеклоглерида в форме пластины размерами 15×15 мм² и толщиной $h_0 = 3.46$ мм для D1 и $h_0 = 3.36$ мм для D2; 3 — алюминиевая фольга толщиной 0.07 мм; 4 — плексигласовая пластина («мягкая» преграда) толщиной 5–8 мм; 5 — клин из отвердевшей эпоксидной смолы; 6 — плексигласовая пластина толщиной 2 мм; 7 — измеритель скорости VISAR; 8 — лазер

ной «мягкой» преграды 4. Преграда 4 изготовлена из прозрачного плексигласа.

Поверхность фольги 3, примыкающая к пластине 4, приобретает зависящую от времени t скорость $U(t)$ по мере прохождения волны напряжения через границы 2–3–4. Для регистрации профиля скорости $U(t)$ использовался лазерный интерферометрический измеритель скорости VISAR [8]. Для исключения паразитного отражения зондирующего лазерного луча от границы раздела плексиглас–воздух применялся эпоксидно-плексигласовый клин, состоящий из отвержденного эпоксидного клина 5 и тонкой плексигласовой пластины 6. Поскольку коэффициенты преломления материалов 5 и 6 практически одинаковы, зондирующий и отраженный лучи лазера при прохождении границ раздела 4–5–6 не испытывают преломления, что оптимизирует применение методики VISAR в используемой схеме ударно-волнового эксперимента. Значения скорости $U(t)$ движущейся поверхности фольги 3 в каждый момент времени определялись с погрешностью не хуже $\Delta U = \pm 5$ м/с независимо от абсолютного значения скорости поверхности. Время определялось с точностью $\Delta t = \pm 0.02$ мкс.

Толщина используемой фольги 3 была гораздо меньше длины импульса напряжения, что позволяло считать измеряемый профиль скорости $U(t)$ совпадающим с профилем массовой скорости исследуемого материала на границе образец–мягкая преграда

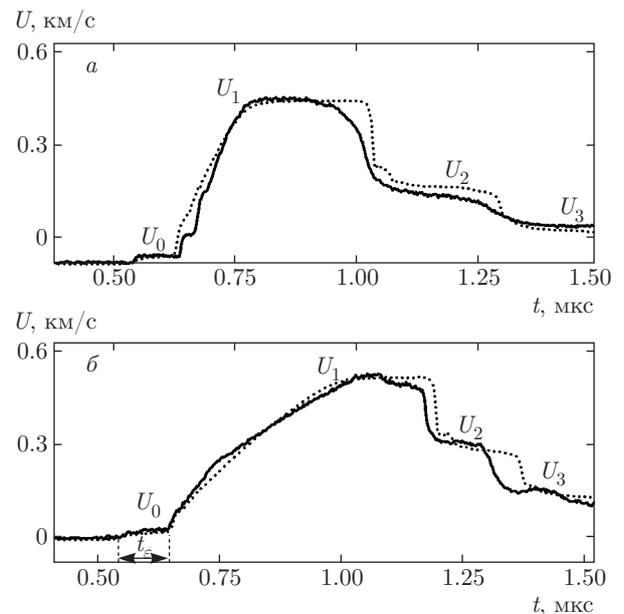


Рис. 4. Экспериментальные профили скорости $U(t)$ и их интерпретация в рамках физико-механической модели стеклоглерида, состоящей из уравнения состояния согласно (1) и определяющего соотношения (7): а — стеклоглериод D1; б — стеклоглериод D2. Сплошные линии — эксперимент, пунктирные — моделирование; t_ϵ — длительность предвестника U_0

да в отсутствие фольги. Типичные профили $U(t)$ для образцов стеклоглериода D1 и D2 представлены на рис. 4.

Видно, что формы профилей скорости $U(t)$ для материалов D1 и D2 существенно различаются количественно и вместе с этим качественно подобны. В качественном отношении подобие заключается в том, что в обоих случаях волна сжатия состоит из предвестника U_0 длительностью t_ϵ и последующей размытой волны сжатия с амплитудой $U_1 - U_0$, а волна разгрузки имеет ступенчатый характер.

Обсудим характеристики предвестника U_0 на рис. 4. Амплитуда этого предвестника для обоих материалов составляет величину $U_0 = 0.025(5)$ км/с, что после учета распада разрыва на границе с плексигласом позволяет вычислить скачок массовой скорости в предвестнике стеклоглериода, $U_\epsilon = 0.0188(2)$ км/с, скачок напряжения $\sigma_\epsilon = U_\epsilon C_l \rho_0 = 0.135(3)$ ГПа при максимальном сдвиговом напряжении $\tau_{max} = 0.5\sigma_\epsilon(1 - 2\nu_0)/(1 - \nu_0)$, а также объем за фронтом предвестника, $V_\epsilon = V_0(C_l - U_\epsilon)/C_l$. В этих соотношениях для стеклоглериода D1 и D2 используются значения из табл. 1.

Существование предвестника свидетельствует о том, что в волне сжатия происходит изменение начальных реологических свойств материала. Это приводит к тому, что за фронтом предвестника распространяется волна сжатия со скоростью $C_\varepsilon < C_l$. Величина отношения C_ε/C_l определяется длительностью t_ε предвестника:

$$\frac{C_\varepsilon}{C_l} = \frac{2h_0 - t_\varepsilon C_l}{2h_0 + t_\varepsilon C_l}.$$

Для обоих материалов величина этого отношения составила $C_\varepsilon/C_l \approx 0.83$.

Обсудим теперь размытый характер волны сжатия с амплитудой U_1-U_0 и ступенчатый характер волны разгрузки. Заметим, что в момент соударения ударника с образцом в последний входила ударная волна сжатия с разрывным фронтом. Однако к моменту прихода этой волны на плексигласовую преграду фронт «размывался», и его длительность составляла около 0.5 мкс. Но как хорошо известно, размытие ударной волны является свидетельством аномального характера сжатия материала, заключающегося в том, что скорость звука в материале уменьшается с увеличением давления. Волна разгрузки содержит ступени U_2 и U_3 . Ступенчатый характер волны разгрузки обусловлен тем обстоятельством, что в исследуемом диапазоне давлений динамическая жесткость алюминиевого ударника больше динамической жесткости стеклоглериода. Поэтому в ударнике происходит реверберация волн разгрузки между образцом и тыльной свободной поверхностью ударника, что и обуславливает появление ступеней U_2 и U_3 на профилях скорости $U(t)$. Важным обстоятельством является тот факт, что крутизна этих ступеней больше крутизны фронта волны сжатия, что особенно ярко выражено для стеклоглериода D2. Фактически волны разгрузки в стеклоглериоде являются ударными волнами разрежения, что, как известно, является свидетельством аномального характера сжимаемости материала при разгрузке.

Таким образом, экспериментальные данные на рис. 4 позволяют сделать вывод о том, что стеклоглериоды D1 и D2 обладают аномальной сжимаемостью как в волне сжатия, так и в волне разгрузки. При этом волна сжатия содержит в обоих материалах лидирующий предвестник.

Сопоставим полученный вывод об аномальной сжимаемости стеклоглериода в условиях ударного сжатия с результатами исследования ударной сжимаемости стеклоглериода при высоких давлениях из работ [5, 6]. Заметим, что начальная плот-

ность стеклоглериода 1.54–1.56 г/см³ [5] близка к $\rho_0 = 1.55$ г/см³, что позволяет соотнести стеклоглериод из работы [5] со стеклоглериодом D1. Начальная плотность стеклоглериода в работе [6] составляла 1.492 г/см³, что близко к $\rho_0 = 1.502$ г/см³ и позволяет соотнести его с нашим стеклоглериодом D2. В работах [5, 6] при давлениях больше 3 ГПа кривые ударного сжатия стеклоглериода обеих начальных плотностей в координатах объем–давление вогнуты к оси объемов. Это означает, что при повышенных давлениях скорость звука в материале растет с увеличением давления, т.е., в отличие от наших результатов, сжимаемость стеклоглериода в области давлений, исследованных в работах [5, 6], имеет обычный, нормальный характер.

Таким образом, можно предположить, что для стеклоглериодов D1 и D2 аналогично стеклоглериоду II в работе [3] существует область давлений, где происходит смена физико-механического поведения материала от аномального к нормальному.

Для проверки этого предположения были проведены измерения профилей скорости $U(t)$ с использованием устройств, генерирующих в образце D2 одномерные плоские ударные волны сжатия с амплитудой U_1 до 1.3 км/с. Ожидалось, что по мере увеличения U_1 конечные состояния стеклоглериода будут попадать в область давлений, где стеклоглериод обладает нормальной сжимаемостью. Если это имеет место, то на участке профиля $U(t)$, соответствующем размытой волне сжатия, появится двухволновая конфигурация, которая при дальнейшем увеличении U_1 превратится в одиночную ударную волну.

Результаты этих экспериментов представлены на рис. 5 для стеклоглериода D2. Последовательность профилей 1–2–3–4 подтверждает сделанное предположение. Действительно, как видно, волна сжатия профиля 1 имеет размытый характер, на профиле 2 зарождается двухволновая конфигурация при $U \approx 0.49$ км/с, на профиле 3 сформировался резкий скачок при $U \approx 0.45$ км/с, а на профиле 4 при $U_1 \approx 1.2$ км/с фиксируется вторая ударная волна с амплитудой U_1-U_0 . С учетом справочных данных по ударной сжимаемости плексигласа [6] можно оценить давление перехода от аномальной к нормальной сжимаемости стеклоглериода. Эта оценка составляет величину 2.5(5) ГПа и показана звездой на приведенном ниже рис. 6.

Полученные экспериментальные результаты и выводы позволяют сформулировать адекватную модель физико-механического поведения стеклоглериода в области его аномальной сжимаемости и тем самым объяснить количественную разницу экспери-

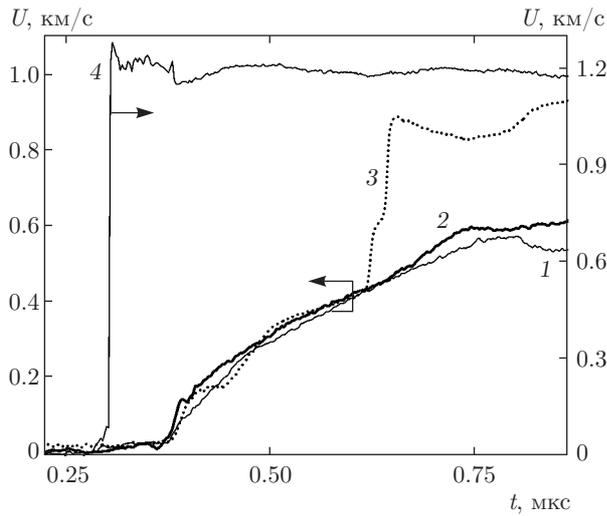


Рис. 5. Эволюция профиля скорости $U(t)$ волны сжатия в образцах стеклоглерида D2 толщиной 2.36 мм по мере увеличения максимальных значений U_1 : 1 — $U_1 = 0.52$ км/с; 2 — $U_1 = 0.60$ км/с; 3 — $U_1 = 0.93$ км/с; 4 — $U_1 = 1.27$ км/с

ментальных профилей $U(t)$ для образцов стеклоглерида D1 и D2.

4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

4.1. Уравнение состояния стеклоглерида

Для области нормальной сжимаемости стеклоглерида в работе [7] было предложено полуэмпирическое соотношение для фоновой части свободной энергии твердого тела с нормальной сжимаемостью, $F = F(V, T)$, где V — удельный объем материала, T — его температура, базирующееся на модели эйнштейновских осцилляторов:

$$F = 3R \left\{ \frac{\Theta}{2} + T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right] \right\} + E_x, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, E_x — потенциальная энергия.

Воспользуемся соотношением (1) для области аномальной сжимаемости стеклоглерида. Как и ранее [7], будем полагать, что объемная зависимость характеристической температуры $\Theta = \Theta(V)$ в (1) определяется соотношениями

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right), \quad (3)$$

где начальная характеристическая температура $\Theta_0 = \Theta(V_0, T_0)$, коэффициент Грюнаизена $\gamma_0 = \gamma(V_0, T_0)$, V_0 — начальный удельный объем, T_0 — начальная температура при начальном давлении P_0 . Здесь, как и прежде, под начальными условиями (V_0, T_0, P_0) подразумеваются нормальные условия.

Для построения объемной зависимости потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ в уравнении (1) воспользуемся приемом [7, 9], согласно которому функция $E_x(V)$ получается как результат трехкратного интегрирования формулы Слэтера [10],

$$-\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{d^3 E_x / dV^3}{d^2 E_x / dV^2} = \gamma_x(V), \quad (4)$$

где правая часть уравнения представляет собой «потенциальный» коэффициент Грюнаизена с известной зависимостью от объема. Для веществ с нормальной сжимаемостью в работе [9] предложена функция

$$\gamma_x = \gamma_x(V) = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_x - V},$$

где v_x является положительным подгоночным параметром. Что же касается веществ с аномальной сжимаемостью, то оказывается, что выражение $E_x = E_x(V)$ для таких веществ может быть получено в технике работы [9] с тем лишь отличием, что в качестве «потенциального» коэффициента Грюнаизена принимается выражение

$$\gamma_x = -\frac{2}{3} + \frac{2V}{v_g - V}, \quad (5)$$

где v_g , как и ранее, представляет собой подгоночный, но отрицательный параметр.

Трехкратное интегрирование уравнения (4) с правой частью в форме (5) задает потенциальную энергию из (1) для веществ с аномальной сжимаемостью в виде

$$E_x = \frac{G_1}{30} (1 - x)^6 + G_2 x + G_3, \quad x = \frac{V}{v_g}, \quad (6)$$

где величины G_1, G_2, G_3 представляют собой коэффициенты интегрирования, являющиеся постоянными параметрами модели.

Три коэффициента G_1, G_2 и G_3 могут быть выражены через подгоночный параметр v_g и справочные теплофизические свойства материала — Θ_0, v_0 и модуль объемного сжатия K_0 при начальных условиях (P_0, V_0, T_0) . Условием для нахождения G_1 , служит равенство изотермического модуля объемного сжатия $K = V \partial^2 F / \partial V^2$ экспериментальному значению K_0 . Условием для нахождения G_2 является равенство модельного давления $P = -\partial F / \partial V$ в точке

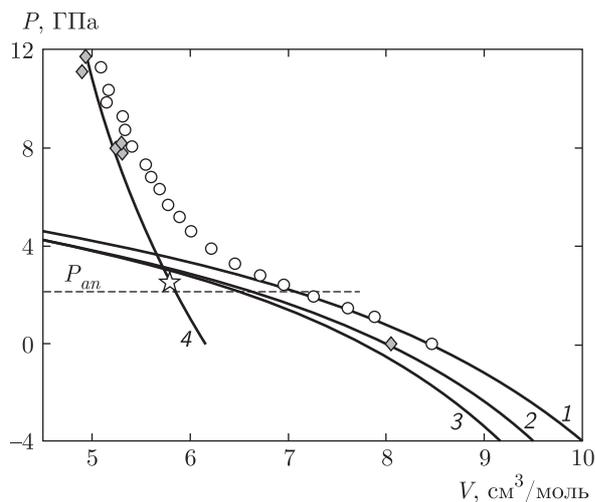


Рис. 6. Сжатие образцов стеклоглерида II, D1 и D2: 1 — расчетная комнатная изотерма стеклоглерида II, кружки — экспериментальная изотерма стеклоглерида II из [3], P_{an} — давление перехода от аномальной к нормальной сжимаемости стеклоглерида II; 2 и 3 — расчетные изотермы образцов стеклоглерида соответственно D2 и D1 при комнатной температуре; 4 — расчетная ударная адиабата стеклоглерида D2 с использованием уравнения состояния стеклоглерида из работы [7]; ромбы — экспериментальные точки ударной адиабаты стеклоглерида из [6], звезда — оценка давления перехода от аномальной к нормальной сжимаемости образцов стеклоглерида D1 и D2 по результатам измерения $U(t)$

(V_0, T_0) начальному давлению P_0 . Третий коэффициент G_3 определяется условием равенства нулю потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ (6) при значении удельного объема, при котором $P_x = -dE_x/dV = 0$.

Таким образом, коэффициенты G_1, G_2, G_3 и вместе с ними и полуэмпирическое выражение для свободной энергии $F(V, T)$ (1) для аномально сжимающихся материалов могут быть выражены через начальные теплофизические свойства Θ_0, v_0, K_0 и единственный подгоночный параметр v_g для таких материалов.

Подбор оптимального значения v_g можно осуществить исходя из требования совпадения какой-либо расчетной кривой с соответствующей экспериментальной зависимостью.

В качестве тестового варианта были определены коэффициенты полуэмпирического выражения (1) для стеклоглерида II путем подгонки v_g расчетной изотермы $P(V, T_0)$ под участок экспериментальной изотермы [3] стеклоглерида II с аномальной сжимаемостью. На рис. 6 показана окончательная расчетная изотерма 1. Как видно, участок экспери-

ментальной изотермы [3] с аномальной сжимаемостью воспроизводится в расчетах в пределах экспериментальной погрешности. Соответствующий комплект параметров для стеклоглерида II представлен в табл. 2. Отметим, что давление перехода от аномальной сжимаемости к нормальной, определяемое по началу отклонения кривой 1 от эксперимента [3], составляет $P_{an} = 2.1(2)$ ГПа.

Комплекты параметров для образцов стеклоглерида D1 и D2 также представлены в табл. 2, а на рис. 6 кривыми 2 и 3 показаны расчетные изотермы для стеклоглерида D1 и D2 при комнатной температуре. Для оценок давления перехода от аномальной к нормальной сжимаемости стеклоглерида D1 и D2 можно привлечь расчетные и экспериментальные данные по ударной сжимаемости стеклоглерида в области нормальной сжимаемости при больших давлениях. Так, на рис. 6 представлены экспериментальные точки [6] и рассчитанная по модели работы [7] ударная адиабата 4 стеклоглерида D2. Как видно, величина P_{an} для исследуемого стеклоглерида, определенная в предыдущем разделе по профилям скорости $U(t)$, находится в области пересечения кривых 2, 3 с кривой 4. Таким образом, можно сказать, что давление перехода от аномальной сжимаемости к нормальной при сжатии образцов стеклоглерида II, D1, D2 составляет примерно одинаковую величину $P_{an} \approx 3$ ГПа.

Очевидно, что области аномальной сжимаемости и применимости предложенных соотношений ограничены и при растяжении. На рис. 6 представлен ход расчетных изотерм стеклоглерида II, D1, D2 (соответственно кривые 1, 2, 3) при комнатной температуре при растяжении до -4 ГПа. Однако указать границу перехода от аномальной к нормальной сжимаемости веществ при растяжении (если такая существует) в настоящее время затруднительно.

4.2. Определяющее соотношение

Как уже упоминалось, в работе [3] показано, что коэффициент Пуассона стеклоглерида II изменяется с увеличением статического давления, уменьшаясь практически до нуля в диапазоне давлений 0–2 ГПа. Что же касается ударного сжатия, то об изменении коэффициента Пуассона стеклоглерида D1 и D2 может свидетельствовать существование предвестника U_0 на экспериментальных профилях скорости $U(t)$. Чтобы объяснить наличие и закономерность изменения коэффициента Пуассона стеклоглерида при ударном сжатии, был опробован ряд модельных определяющих соотношений (в том числе

Таблица 2. Коэффициенты полуэмпирического выражения (1) для свободной энергии образцов стеклоглериода D1, D2 и II в области аномальной сжимаемости

Материал	$V_0,$ см ³ /моль	$v_0,$ см ³ /моль	$v_g,$ см ³ /моль	$G_1,$ Дж/г	$G_2,$ Дж/г	$G_3,$ Дж/г
D1	7.749	-28.567	-1.740	0.5702	487.587	1675.463
D2	7.997	-29.237	-1.795	0.5633	481.616	1654.912
II	8.458	-33.160	-1.899	0.6207	531.049	1825.038

и упругопластическая модель), которые в комплексе с разработанным уравнением состояния позволили проводить математическое моделирование измеренных профилей $U(t)$ в рамках гидродинамического одномерного кода. Из этого ряда выбирались те соотношения, с помощью которых наилучшим образом удавалось моделировать экспериментальные профили $U(t)$ границы раздела алюминиевая фольга 3 — плексиглас 4 в экспериментах по схеме рис. 3.

Оказалось, что приемлемые результаты в этом направлении удается получить в предположении, что коэффициент Пуассона ν стеклоглериодов D1, D2 при ударно-волновом сжатии не уменьшается, как при статическом сжатии стеклоглериода II в работе [3], а увеличивается. При этом увеличение ν происходит скачком до значения ν_ϵ в момент достижения сдвиговыми напряжениями величины τ_{max} . В дальнейшем величина ν растет по мере уменьшения объема $V < V_\epsilon$, не превышая предельно возможного значения 0.5. Изменение ν при разгрузке обратимо. В области растяжения $\nu = const = \nu_0$. Такое поведение коэффициента Пуассона в случае одномерного плоского нагружения можно выразить эмпирическим определяющим соотношением

$$\nu = \nu_0, \quad V > V_\epsilon,$$

$$\nu = \nu_\epsilon + (0.5 - \nu_\epsilon) \left[1 - \exp\left(-\frac{V - V_\epsilon}{Y}\right) \right], \quad V \leq V_\epsilon, \quad (7)$$

где $\nu_\epsilon, V_\epsilon, Y$ — подгоночные коэффициенты, V — объем. Первое приближение для ν_ϵ определяется следующим образом. Заметим, что продольные скорости звука C_l и C_ϵ выражаются через модули объемного сжатия K_0, K_ϵ , удельные объемы V_0, V_ϵ и ν_0, ν_ϵ как

$$C_l = \sqrt{3K_0V_0 \frac{1 - \nu_0}{1 + \nu_0}}, \quad C_\epsilon = \sqrt{3K_\epsilon V_\epsilon \frac{1 - \nu_\epsilon}{1 + \nu_\epsilon}}.$$

Полагая в этих соотношениях $K_\epsilon \approx K_0$ и $V_\epsilon \approx V_0$, получим с учетом определенной выше величины

Таблица 3. Коэффициенты определяющего соотношения (7) для образцов стеклоглериода D1 и D2

Материал	ν_0	ν_ϵ	$V_\epsilon,$ см ³ /моль	$Y,$ см ³ /моль
D1	0.2	0.3	7.717	5.0
D2	0.2	0.3	7.964	1.0

$C_\epsilon/C_l \approx 0.83$ приблизительное значение $\nu_\epsilon \approx 0.35$. Таким образом, с учетом ранее найденной величины V_ϵ , из трех коэффициентов в (7) наибольшей неопределенностью обладает подгоночный коэффициент Y .

В табл. 3 приведены оптимальные комплекты параметров $\nu_\epsilon, V_\epsilon, Y$ для образцов стеклоглериода D1 и D2, полученные после подгонки модельных профилей скорости $U(t)$ под экспериментальные. Выше на рис. 4 показаны модельные профили границы раздела алюминиевой фольги и плексигласовой пластины, рассчитанные с помощью специально разработанного гидрокода. Расчетные профили были получены в результате моделирования всех ревербераций волн сжатия и разгрузки во всех пластинах сборки (см. рис. 3), включая алюминиевую фольгу. Как видно, модельные профили качественно и количественно соответствуют экспериментальным профилям $U(t)$. При этом соответствие имеет место для волн как сжатия, так и разгрузки стеклоглериода обеих начальных плотностей D1 и D2.

Отметим, что разработанная модель правильно воспроизводит как предвестник, так и размытие волны сжатия наряду с крутыми ступенями волны разгрузки. Это означает, что моделирование численно подтверждает преобразование ударного скачка в волну сжатия с размывающимся фронтом и возникновение ударных волн разрежения в плавной волне

разгрузки. Кроме того, полученные численные результаты объясняют количественную разницу экспериментальных профилей скорости $U(t)$ для стеклоуглерода образцов D1 и D2 различием зависимостей коэффициента Пуассона от объема при сжатии.

Отметим также, что в научной литературе имеются соотношения для описания аномальной сжимаемости стеклообразных материалов, наиболее известное из которых представлено в работе [11]. Предлагаемые соотношения (1) и (7) дополняют приведенные в [11] в том отношении, что учитывают зависимость теплофизических свойств материала от температуры. В частности, предлагаемая модель позволяет сделать оценку максимальной температуры ударно-сжатых образцов стеклоуглерода D1 и D2 в экспериментах, соответствующих рис. 4, которая составила 340(5) К.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОХРАНЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Приведенные выше экспериментальные результаты и выводы получены в рамках представлений механики сплошных сред. Наблюдать за структурными превращениями стеклоуглерода непосредственно в течение микросекундных времен нашего эксперимента, как это делается для длительных испытаний в статических условиях алмазных наковален, например в работе [3], в настоящее время практически невозможно. Поэтому информация о микроструктурных изменениях образца непосредственно во время ударно-волнового нагружения отсутствует. Однако дефицит такой информации частично может быть восполнен исследованиями сохраненных после ударного сжатия образцов. В этом разделе представлены результаты рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии сохраненных образцов исследуемого стеклоуглерода.

Сохранение образцов стеклоуглерода проводилось с использованием техники и ампул сохранения, в которых давления достигали 42 ГПа [12]. Изначально в металлическую ампулу сохранения помещались цельные пластинчатые образцы стеклоуглерода. После ударного нагружения в ампулах обнаруживался порошок, который исследовался на рентгеновском дифрактометре. Поверхности частиц этого порошка рассматривались под электронным микроскопом.

На приведенном выше рис. 1б представлена дифрактограмма 1 сохраненного образца в сравнении с дифрактограммой 2 исходного материала и с дифрактограммой 3 порошкового графита особой чистоты. Как видно, графики 1 и 2 практически совпадают между собой и кардинально отличаются от дифрактограммы 3 графита. Это означает, что сохраненные образцы представляют собой стеклоуглерод, который не содержит кристаллического графита. Таким образом, если допустить, что стеклоуглерод непосредственно во время ударного сжатия в наших экспериментах превращался, например, в графит, то это превращение обратимо.

Аналогичный вывод можно сделать и в отношении структурно-морфологических изменений стеклоуглерода. Действительно, выше на рис. 2б показаны форма и структура поверхностей частиц, извлеченных из ампулы сохранения. Как видно, обе эти характеристики практически идентичны начальным характеристикам, показанным на рис. 2а. Не наблюдается также качественных различий структуры поверхностей, представленных на рис. 2в,г и в нанометровом диапазоне размеров.

Здесь следует отметить, что методика сохраненных образцов выявляет суммарные эффекты, включающие как изменения непосредственно во время микросекундных времен нагружения, так и пост-эффекты, возникающие на более поздних миллисекундных и секундных временах. Тем не менее результаты представленные на рис. 1 и 2 позволяют заключить, что если изменения наноструктуры стеклоуглерода в наших экспериментах и имели место, то эти изменения обратимы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, углерод в аморфной стеклообразной форме обладает аномальными физико-механическими свойствами при ударном сжатии и последующей разгрузке, которые обуславливают размытие ударной волны и образование ударных волн разрежения. Волна сжатия в образцах стеклоуглерода D1 и D2 с различной плотностью содержит лидирующий предвестник амплитудой $\sigma_\varepsilon = 0.135(5)$ ГПа. Аномальная область физико-механического поведения стеклоуглерода при ударном сжатии ограничена сверху давлением около 3 ГПа.

В исследованной области давлений возможные структурные изменения стеклоуглерода при ударном сжатии носят обратимый характер.

Разработана физико-механическая модель стеклоглерода, которая включает уравнение состояния и определяющее соотношение для коэффициента Пуассона. Математически подтверждается преобразование ударного скачка в волну сжатия с разрывающимся фронтом и возникновение ударных волн разрежения в волне разгрузки. Количественное различие газодинамического поведения образцов стеклоглерода D1 и D2 различной начальной плотности объясняется различием зависимостей коэффициента Пуассона от объема при сжатии.

Исследование выполнено по плану Научной школы (НШ-4082.2014.1) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00237.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Чеканова, А. С. Фиалков, *Успехи химии* **XL**, 777 (1971).
2. J. F. Harris, *J. Mater. Sci.* **48**, 565 (2013).
3. Z. Zhao, E. F. Wang, H. Yan et al., *Nature Comm.* **6**, 1 (2015).
4. T. Sekine and T. J. Ahrens, in *Shock Compression of Condensed Matter*, ed. by S. C. Schmidt, R. D. Dick, J. W. Forbes, and D. G. Tasker, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1992), p. 57.
5. W. H. Gust, *Phys. Rev. B* **22**, 4744 (1980).
6. S. P. Marsh, *Shock Hugoniot Data*, ed. by S. P. Marsh, Univ. California LASL Press, Berkeley (1980).
7. А. М. Молодец, А. А. Голышев, А. Н. Емельянов, Ю. М. Шульга, В. Е. Фортов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 263 (2014).
8. L. M. Barker and R. E. Hollenbach, *J. Appl. Phys.* **43**, 4669 (1972).
9. А. М. Молодец, *ЖЭТФ* **107**, 824 (1995).
10. J. S. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw Book Company, New York (1939).
11. T. J. Holmquist and G. R. Johnson, *J. Appl. Mech.* **78**, 051003 (2011).
12. А. М. Молодец, А. С. Лобач, А. Н. Жуков, Ю. М. Шульга, В. Е. Фортов, *ДАН* **423**, № 2, 181 (2008).