

The phase diagram presented only for phenylene has a positive slope at pressures below  $\sim 2.5$  GPa, but at higher pressures the slope becomes negative. It is proposed that the other aromatic polymers have similar phase diagrams. This disagrees with our results. The disagreement could be resolved through the reliable determination of transition pressure in additional experiments with porous samples.

## Conclusion

We have proposed a semiempirical equation of state for two polystyrene phases. The equation is fit to data from static and dynamic experiments. The polystyrene Hugoniot from calculations agree well with experimental measurements in the entire range of studied pressures (up to  $\sim 1000$  GPa) and temperatures (up to  $\sim 10^5$  K), and with calculations by the TFKC model beyond the range. Good agreement is also obtained with shock compression data for porous polystyrene in a wide range of initial densities from 1.05 to 0.055 g/cm<sup>3</sup>. Proposed is a phase diagram which separates the regions where the low- and high-pressure phases exist.

## References

1. V.A. Kargina, Encyclopedia of polymers. Moscow, // Soviet Encyclopedia Publishers, 1972, V.1, 1224 p., V.2, 1032 p., V.3, 1152 p.
2. I.P. Dudoladov, V.I. Rakitin, Y.N. Sutulov, and G.S. Telegin, // J. Applied Mechanics and Engineering Physics, 1969, No. 4, P. 148-151.
3. S.P. Marsh, Shock Hugoniot Data. Los Alamos series on dynamic material properties //University of California Press, 1980, 658 p.
4. F.H. Ree // J. Chem. Phys. 70, 974 (1979).
5. B. Wunderlich, and H. Baur, Heat capacities of linear high polymers. // Moscow, MIR Publishers, 1972, 237 p.
6. K.V. Khishenko, I.V. Lomonosov, V.E. Fortov, and O.F. Shlensky, // Proceedings of Academy of Sciences, V.349, No.3, P.322-325 (1996).
7. A.V. Bushman, M.V. Zhernokletov, I.V. Lomonosov, Y.N. Sutulov, V.E. Fortov, and K.V. Khishenko, // J. Experimental and Theoretical Physics, V.109, Is. 5, P.1662-1670 (1996).
8. M.A. Barrios, D.G. Hicks, T.R. Boehly, D.E. Fratanduono, J.H. Eggert, P.M. Celliers, G.W. Collins, D.D. Meyerhofer // Phys. Plasmas 17, 056307 (2010).
9. V.P. Kopyshv, Preprint 59 of the Institute of Applied Mathematics of Academy of Sciences, Moscow, 1978.
10. V.P. Kopyshv, The theory of equations of state. RFNC-VNIIEF, Sarov, 2009.
11. S.X. Hu, T.R. Boehly, L.A. Collins // Phys. Rev. E 89, 063104(2014).
12. W.B. Holzapfel //Phys. Rev. B. V.67, 026102(2003); J.S. Tse, W.B. Holzapfel //J. Appl. Phys. V.104, 043525 (2008).
13. L.V. Altshuler, A.V. Bushman, M.V. Zhernokletov, V.N. Zubarev, A.A. Leontiev, and V.E. Fortov, // J. Experimental and Theoretical Physics, Is. 2, P.741-760 (1980).
14. V.N. Mikhaylov, V.M. Elkin, and T.Y. Mikhaylova, // RFNC-VNIITF Preprint 232, Snezhinsk, 2007.
15. K.V. Khishenko, V.E. Fortov, I.V. Lomonosov // Int. J. Thermophys. 23, No.1, P.211-219 (2002).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕСЕЙ С КОМПОНЕНТАМИ, ИСПЫТЫВАЮЩИМИ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*К.К. Маевский, С.А. Кинеловский*

Институт гидродинамики СО РАН им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск, Россия

Ударно-волновой синтез и компактирование с использованием порошковых смесей являются перспективным направлением создания новых материалов. Интенсивные исследования сжимаемости смесей для создания материалов с необходимыми свойствами, в частности

термостойкие и высокопрочные керамики, проводятся в этом направлении. Существенное изменение объема в области фазового перехода (ФП) компонентов, входящих в состав смесей, позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров смесей при ударно-волновом нагружении. Этот результат позволяет целенаправленно создавать необходимые условия для синтеза новых материалов. Проводятся активные исследования свойств и методов получения таких материалов, в частности нитридов [1 – 6]. Различные по своим составам смеси, включающие  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в качестве компонента, рассмотрены в [7 – 9].

### Методика расчета

Для описания термодинамических параметров смесей при ударно-волновом воздействии использовалась термодинамически равновесная модель ТЕС (thermodynamic equilibrium components), учитывающая наличие газа в порах [10 – 12]. Данная модель позволила описать термодинамические параметры в широком диапазоне давлений при ударно-волновом нагружении, в том числе и тех смесей, компоненты которых испытывают полиморфный ФП. Модель основана на предположении, что все компоненты смеси, включая газ в порах, при ударно-волновом нагружении находятся в термодинамическом равновесии, которое предполагает равенство скоростей, давлений и температур. Для описания поведения конденсированных фаз используются уравнение состояния типа Ми-Грюнайзена в следующем виде:

$$P(\rho, T) = P_C(\rho) + P_T(T), \quad P_T(\rho, T) = \Gamma \rho E_T(T), \quad E_T(T) = c_V(T - T_0) \quad (1)$$

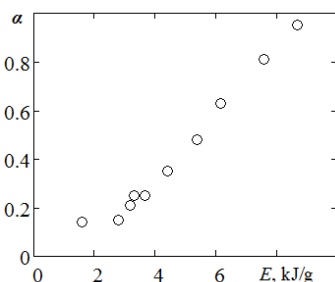
где  $P_C$  – потенциальная компонента давления;  $P_T$ ,  $E_T$  – тепловые компоненты давления и удельной энергии;  $c_V$  – теплоемкость;  $T_0$  – начальная температура. С учетом области применения данной модели по давлению больше 5 ГПа, начальной энергией  $E_0$  вещества при нормальных условиях пренебрегаем. Холодная составляющая давления  $P_C$  описывается уравнением типа уравнения Тэта. Для газа берется уравнение состояния идеального газа. Выписываются условия динамической совместности на фронте волны: условия сохранения потока массы для каждого компонента смеси и условия сохранения потоков импульса и энергии для смеси в целом. Для смеси, в состав которой входят  $n$  твердых компонентов, имеющих начальные объемные доли  $\mu_{i0}$ , можно получить:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} \left[ \left( h_i - \frac{k_i + 1}{k_i - 1} \right) \sigma_i^{k_i} + \frac{2k_i \sigma_i}{k_i - 1} - h_i - 1 \right]}{\sum_{i=1}^n \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} h_i + \left( \frac{h_g}{\sigma_g} \right) \left( 1 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0} \right) - 1} \quad \text{и} \quad h_i = \frac{2}{\Gamma_i} + 1, \quad h_g = \frac{2}{\gamma - 1} + 1 \quad \text{и} \quad \Gamma = \frac{P_T V}{E_T} \quad (2)$$

Здесь  $\rho$ ,  $\rho_0$  текущая и начальная плотность конденсированного компонента, а  $\sigma_i = Q_i/Q_{i0}$ ,  $\sigma_g = Q_g/Q_{g0}$  – степени сжатия соответствующего компонента  $i = 1 \dots n$ , а  $Q_g$ ,  $Q_{g0}$  – текущая и начальная плотности газа,  $\gamma = 1.41$  (показатель адиабаты). Для описания поведения порошковых материалов в рассматриваемой модели вводится функция  $\Gamma(T)$ , определяющая вклад тепловых компонентов, которая зависит в явном виде только от температуры [10 – 12]. С учетом равенства температур и уравнениями состояния каждого компонента находятся зависимости типа  $P(U)$  или  $D(U)$  ( $P$ ,  $U$ ,  $D$  – давление, массовая и волновая скорости,  $A$ ,  $k$  – коэффициенты в уравнениях состояния конденсированного компонента), которые можно трактовать как ударную адиабату многокомпонентной смеси.

Наличие возможности расчета поведения смеси по модели ТЕС позволило описать термодинамические параметры материалов в области полиморфного ФП. Исследуемый материал рассматривается в этой области как смесь фазы низкого давления и фазы высокого давления. Возможность моделирования свойств образцов графита в данной области как смеси фаз было показано ранее в [13]. Уравнения динамической совместности выписываются на фронте ударной волны с учетом ФП [14, 15]. В области ФП предполагается, что при фазовом переходе объемная доля  $\alpha$  фазы низкого давления перешла в фазу высокого давления. Начало процесса ФП определяется из соответствия данным, полученным на основании экспериментов. Зависимость доли фазы низкого

давления  $\alpha$ , перешедшего в фазу высокого давления в области ФП близка к линейной (рис. 1.) и может быть определена следующим выражением:  $\alpha = k\Delta E$ , где  $k = (E_f - E_b)^{-1}$ , а  $\Delta E = E - E_b$ , при этом  $E$  – текущая энергия. Здесь  $E_b$  внутренняя энергия в начале фазового перехода,  $E_f$  – внутренняя энергия в конце ФП, когда произошел полный переход фазы низкого давления в фазу высокого давления. Сравнение расчетов с экспериментом показало, что значение  $k$ , определенное для одной пористости, позволяет описать все значения пористости графита известные авторам [14]. В результате при расчетах ударной адиабаты для материалов, испытывающих ФП, задаются 3 участка в зависимости от значения  $\alpha$ :

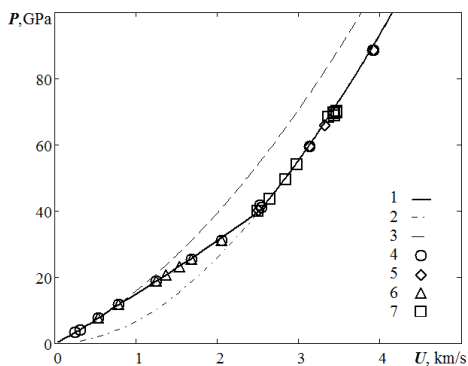


$$\begin{cases} E \leq E_b & \alpha = 0 \\ E_b \leq E \leq E_f & \alpha = k\Delta E \\ E \geq E_f & \alpha = 1 \end{cases}$$

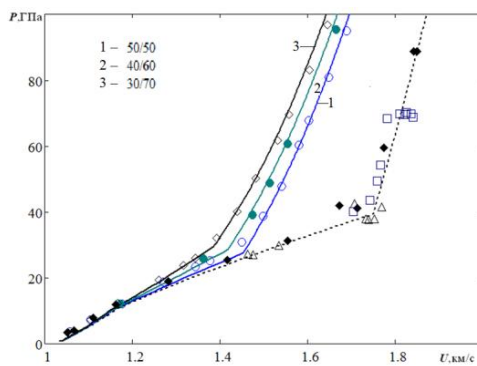
**Рисунок 1.** Доля графита плотность  $\rho_0=1.52$  г/см<sup>3</sup> перешедшего в алмаз в зависимости от внутренней энергии [14]

### Моделирование ударно-волнового нагружения

Расчет ударной адиабаты (УА) для кварца с учетом ФП в координатах давление – массовая скорость приведен на рис. 2 (а). До начала ФП при значении давления 11 ГПа расчет совпадает с УА кварца без учета ФП (фаза низкого давления). При давлении выше 40 ГПа считаем, что ФП закончен.



а)



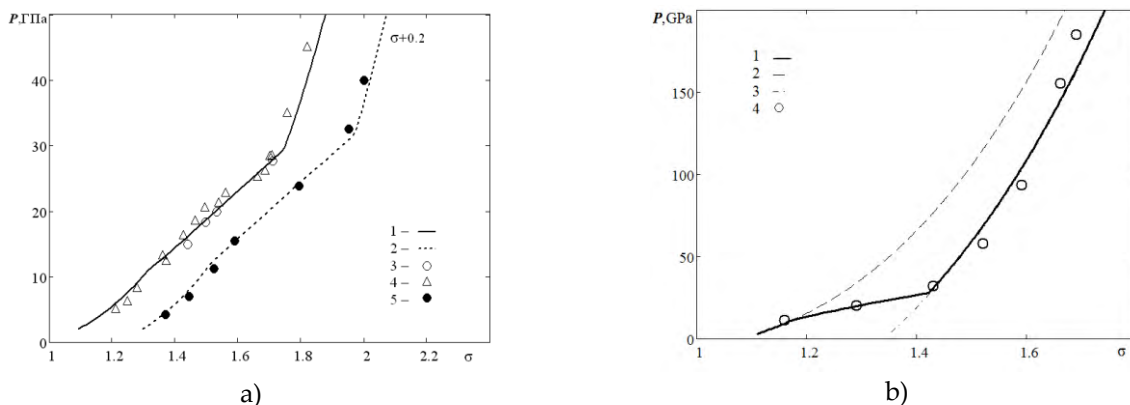
б)

**Рисунок 2.** Ударная адиабата (а) кварц  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>. Расчет: 1 – кварц с учетом ФП, 2 – кварц без учета ФП (пунктирная линия), 3 – штешовита  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup> (штрих пунктирная линия). [16] (б) смесь алюминия и кварца: [16]

Расчет для штешовита той же начальной плотности, что и у кварца, соответствует экспериментальным данным. В этом случае рассматриваем штешовит как фазу высокого давления кварца. Соответственно, значение пористости  $m$  (отношение плотности монолитного образца к плотности пористого) для штешовита будет 1.63. В первом приближении считаем, что кварц переходит в штешовит, минуя промежуточную фазу коэсит. Расчет термодинамических параметров для кварца с учетом ФП выше 40 ГПа практически совпадает с расчетом для штешовита.

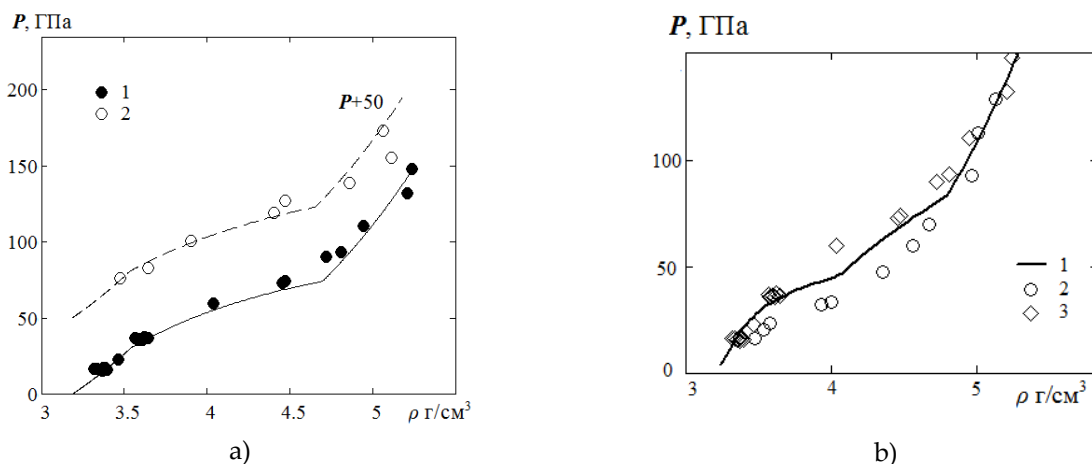
Возможность модели ТЕС описывать поведение материалов, испытывающих ФП при динамических нагрузках, позволяет рассчитать поведение смесей, в состав которых входит кварц. На рис. 2 (б) показан расчет смеси кварца и алюминия с весовыми долями 1–(50/50), 2–(40/60) и 3–(30/70). Здесь же для сравнения приведена ударная адиабата для чистого кварца, а также данные

экспериментов для смеси алюминия и кварца из [16]. Модель ТЕС позволяет описывать УА в области ФП смесей кварца с компонентами существенно различными, в частности, по плотности при различных концентрациях последних. На рис 3 показан расчет смесей кварца с парафином (а) и кварца с вольфрамом (b), а также данные экспериментов из [16]. Расчеты проводились для смесей следующих составов на рис 3 (а) смесь парафин с кварцем  $\rho_0 = 1.78 \text{ g/cm}^3$ , wt% Paraffin (25.5) SiO<sub>2</sub> (74.5) (сплошная линия 1) и смесь  $\rho_0 = 1.92 \text{ g/cm}^3$ , wt% Paraffin (18.7) SiO<sub>2</sub> (81.3) (пунктирная линия 2). Для наглядности ударные адиабаты отображены со сдвигом. На рис 3 (b) смесь кварца с вольфрамом  $\rho_0 = 10.19 \text{ g/cm}^3$ , wt% W(88) SiO<sub>2</sub>(12).



**Рисунок 3.** Ударные адиабаты в координатах давление – сжатие. (а) смеси кварца с парафином. (b) смесь кварца с вольфрамом

Предполагается, что ФП компонентов смеси начинается при тех же условиях, что и для чистых веществ. Данное предположение получило свое подтверждение при расчетах смесей с двумя компонентами, испытывающими ФП [15] В [2, 4] приведены экспериментальные результаты для нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с  $m=1$  и  $m=1.046$ . Диаграмма состояний Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, на которую нанесены расчетные ударные адиабаты для данных значений  $m$ , приведена на рис. 5 а. Расчетные линии и данные, полученные на основании эксперимента, показаны на рис. 5 а. со сдвигом по  $P$  для  $m=1.046$

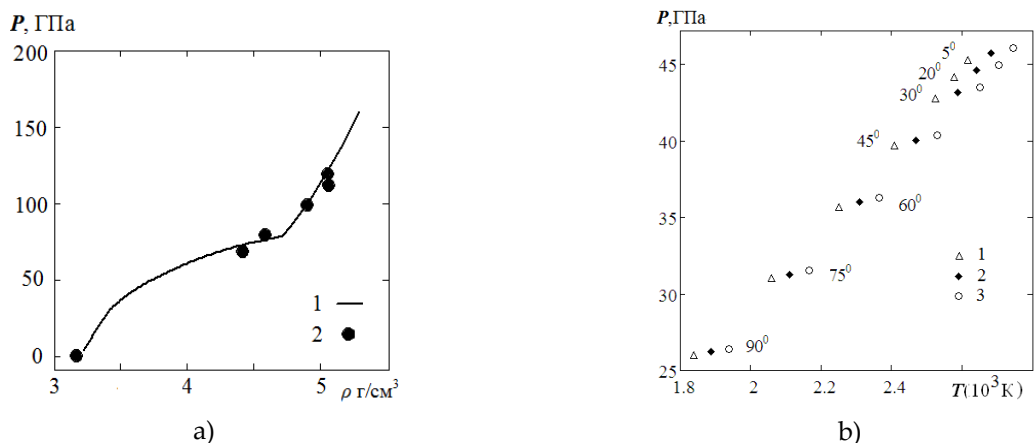


**Рисунок 4.** Ударная адиабата Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (а), и смеси AlN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b).

Расчет: (а) – сплошные линии  $m=1$ , пунктирные линии –  $m=1.046$ . Данные [2, 4]

Подобные расчеты термодинамических параметров были проведены для нитрида алюминия AlN, также испытывающих ФП при ударно-волновом нагружении. Полученные результаты позволили моделировать термодинамические параметры смеси, которая содержит нитриды в качестве компонентов, используя параметры модели для чистых нитридов [15]. На рис. 4 (b). показаны результаты, полученные для смеси AlN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с равными объемными долями и начальной плотностью  $\rho_0=3.335 \text{ г/см}^3$ . Здесь же для сравнения приведены данные, полученные на

основании экспериментов для чистых AlN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Предполагается, что ФП компонентов смеси начинается при тех же условиях, что и для чистых веществ. В связи с тем, что расчет проводился для непористой смеси с монокристаллической плотностью, предполагаемые значения давления для начала ФП можно считать оправданными. Начало фазового перехода для AlN определяется при давлении 20 ГПа, для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при давлении 30 ГПа.



**Рисунок 5.** (а) Ударная адиабата для смеси Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и MgO. Данные: 2 [17].  
(б) Расчет давления и температуры. Расчет: 1 – смесь W:B<sub>4</sub>C:TiB<sub>2</sub>,  
2 – W:B<sub>4</sub>C:TiB<sub>2</sub>:Bi (10%), 3 – W:B<sub>4</sub>C:TiB<sub>2</sub>:Bi (20%). [11]

Учитывая большой интерес к Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и его смесям, были также проведены расчёты смесей с несколькими компонентами, испытывающими ФП. Моделировались термодинамические параметры смесей Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с оксидами, которые также претерпевают ФП при ударно-волновом нагружении. Расчет проведен, в частности, для периклаза MgO, используя для проверки адекватности описания данные, полученные на основании экспериментов из [17]. На рис. 5 (а) показан расчет смеси Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и периклаза MgO. Рассматривалась смесь с массовыми долями в процентах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(95) MgO(5) и плотностью  $\rho_0 = 3.164 \text{ g/cm}^3$ ,  $m = 1$ .

Для повышения значения температуры при тех же условиях предлагается добавить висмут в состав порошка, сохраняя при этом плотность и значение пористости как в первоначальной смеси. Соотношение исходных компонентов меняется незначительно. Результаты оценок расчётных значений температуры при схлопывании конических кумулятивных порошковых облицовок (на графике указаны углы раствора стенок), приведенные на рис. 5 (б) для рассматриваемой смеси W:B<sub>4</sub>C:TiB<sub>2</sub> и той же смеси с добавлением висмута 10% и 20% от объёма смеси, показывают увеличение температуры при изменении состава смесей. Дополнительные перспективы использования материалов с фазовым переходом с учетом их уникальных свойств были показаны в [11]. Появляется возможностью с их помощью изменять значения давления и температуры исследуемых материалов в более широком диапазоне, расширяя область достижимых термодинамических параметров.

## Заключение

Уравнение состояния типа Ми-Грюнайзена вместе с условием термодинамического равновесия компонентов смеси при ударно-волновом нагружении дает замкнутую систему уравнений, определяющую параметры при ударно-волновом нагружении. Предположение о термодинамическом равновесии позволяет учитывать взаимодействие компонентов между собой, что становится существенным особенно в случае пористых сред. Выбранные параметры модели позволяют на основе имеющихся экспериментальных данных достоверно описывать термодинамические параметры материалы и смеси, в том числе с несколькими компонентами, испытывающими ФП при ударно-волновом нагружении.

## Список литературы

1. A. Yamakawa, Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics: Correlation with the Microstructure and Static Mechanical Strength // Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, V. 101(12), pp. 1358-1362.
2. А.А. Баканова, В.А. Бугаева, И.П. Дудолоадов, Р.Ф. Трунин, Ударная сжимаемость нитридов и карбидов металлов // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли, 1995, №6, С. 58-63.
3. Sekine T., Hongliang He, Kobayashi T., Zhang M., Fangfang Xu, Shock-induced transformation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to a high-pressure cubic-spinel phase // Appl. Phys. Lett., 2000, V.76(25), pp. 3706-3708.
4. He Hongliang, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirosaki, Shock-induced phase transition of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Phys. Rev. B., 2000, V.62(17), pp. 11412-11417.
5. В.В. Якушев, А.В. Уткин, А.Н. Жуков, Д.В. Шахрай, В.В. Ким, Определение P, T-условий, реализующихся при высокотемпературном ударном сжатии нитрида кремния в плоских ампулах сохранения // ТВТ, 2016, Т.54, №2, С. 210-218.
6. T. Mashimo, M. Uchino, A. Nakamura, Yield properties, phase transition, and equation of state of aluminum nitride AlN under shock compression up to 150 GPa // J. Appl. Phys., 1999, V.86., N.12, pp. 6710-6716.
7. L.A. Gömze, L.N. Gömze, Rheological principles of development hetero-modulus and hetero-viscous complex materials with extreme dynamic strength // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, V.175, pp. 012001(1-12).
8. А.С. Юношев, Ударно-волновой синтез кубического нитрида кремния // ФГВ, 2004, Т.40, №3, С. 132-135.
9. А.Н. Жуков, С.Е. Закиев, В.В. Якушев, Оценка влияния размера частиц на скорость выравнивания температуры в системах, используемых для ударно-волнового получения алмаза, кубического нитрида бора и  $\gamma$ -фазы нитрида кремния на основе простой модели // ТВТ, 2016, Т.54, №1, С. 51–57.
10. С.А. Кинеловский, К.К. Маевский, Модель поведения смеси с различными свойствами компонентов при высокой концентрации энергии // ПМТФ. 2013. Т. 54. № 4. С. 13-21.
11. С.А. Кинеловский, К.К. Маевский, Моделирование ударно-волнового нагружения многокомпонентных материалов, включающих в свой состав висмут // ТВТ. 2016. Т. 54. Вып. 5. С. 716–723.
12. С.А. Кинеловский, К.К. Маевский, Оценка термодинамических параметров ударно-волнового воздействия на высокопористые гетерогенные материалы // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 125-130.
13. Г.И. Канель, Г.С. Безручко, А.С. Савиных, С.В. Разоренов, В.В. Милявский, К.В. Хищенко, Субмикросекундные полиморфные превращения при ударном сжатии графита // ТВТ. 2010. Т. 48, вып. 6. С. 845–853.
14. С.А. Кинеловский, С.Н. Кульков, К.К. Маевский, Расчет ударных адиабат для материалов, испытывающих фазовый переход // Вест. НГУ. Сер. Физика. 2011. Т. 6. Вып. 3. С. 40–49.
15. К.К. Maevskii, S.A. Kinelovskii, Model of behavior of nitrides and their mixtures under high dynamic loads // AIP Conf. Proc., 2014, V.1623, pp. 391–394.
16. P.R. Levashov, K.V. Khishchenko, I.V. Lomonosov, V.E. Fortov Database on Shock-Wave Experiments and Equations of State Available via Internet // AIP Conf. Proc., 2004, V.706, P. 87. (<http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>, <http://www.ficp.ac.ru/rusbank/>).
17. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. of California Press, 1980, 658 p.