

图4 P-V 曲线

数.因为(33)式也是在击波阵面近处效果好.因此在用此方程时,注意到过程中 P_H 值取法.如图4所示那样,从A点卸到B点时,对应的比容为 V_B ,以此 V_B 值对应 Hugoniot 线上的 P_H 值为此时(32)式的 P_H 值及 E_H 值.因为如此取法,B点与 Hugoniot 上最近.

应用(22)做卸载方程时,方程

$$PS(V) = P_H(V_H) + P'_x(V - \delta V) - P'_x(V_H - \delta V)$$

中的 δV 值需每次卸载求解一次.如果 $P'(V)$ 用多项式表示,即

$$P'_x(V) = \sum_i A_i \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1+\frac{i}{3}}. \quad (34)$$

那么此方程有多个根.但实际上 $P'_x(V)$ 在我们需要的范围内为单调的,仅与实轴有一个交点,只有一个实根.用普通的牛顿迭代法,收敛很快.

参 考 文 献

- [1] M. H. Rice, Equation of State Model Noncompacted Materials, REPT. UCRL-50627 (1969).
- [2] H. P. Richter, Consistency of Grüneisen Ratio With Fluid Flow Model, REPT. UCRL-70479 (1967).
- [3] H. P. Richter, Numerical Problem With Grüneisen Ratios, REPT UCRL-70670 (1967).

强击波作用下石墨转变金刚石的相变动力学*

邵丙璜 汪金通

(中国科学院力学研究所)

一、前 言

强击波作用下,相变动力学涉及到爆炸力学和相变动力学两个方面,因此问题比较复杂,国内外有过一些定性说明,但未看到有成功的定量计算^[1-3].本文讨论了击波作用下金刚石成核和生长过程,定量地说明击波法形成金刚石是微晶聚晶体的热力学原因,说明在静压法中广泛使用的触媒金属,在击波法中将不起明显作用的原因,给出了选择掺加剂金属品种的依据;我们采用“谐振子”的力学模型,计算了结构直接转变条件下的活化能,给出了压力、温度、时间对金刚石形成量的表达式,与典型试验数

据对比,结果相当满意,计算表明,六方石墨和菱形石墨在金刚石的转化率方面,存在极大的差距.此外,还解释了目前国内爆炸法人造金刚石转化率的原因,指出了提高转化率的某些可能途径.最后给出了击波等熵卸载到零压后,残余高温造成金刚石严重石墨化的定量关系式,指出了防止石墨化的一些原则.

二、吉布斯函数 G 和临界晶核半径 r_k

为了研究相变,引用了态函数——吉布斯自由能 G. 由热力学基本方程可知

$$dG = Vdp - SdT - dW, \quad (1)$$

* 1978 年 7 月 4 日收到.

其中 $G = U + pV - TS$, 这里 T, S, V, p 和 U 表示温度、熵、比容、压力和内能. 其中 dW 为压强 p 以外的广义力所作的功.

通常在爆炸法合成金刚石的试验中, 可以计算出击波压力在 340—680 千巴, 温度在 1870—2460 K 之间. 和静压法比较, 两者温度大致相当, 而压力则高出 4—9 倍. 因此, 在比较两者对临界晶核的影响时, 可放在等温条件下考虑.

在几十万大气压下, 密实材料的雨贡纽 (Hugoniot) 曲线和等温压缩曲线是相当接近的. 用雨贡纽曲线代替, 计算将大为简化. 图 1, 2 为石墨和金刚石的雨贡纽曲线^[4,5]. 并写成如下形式:

$$p_1 = A \left[\left(\frac{V_0}{V_1} \right)^n - 1 \right], \quad (2)$$

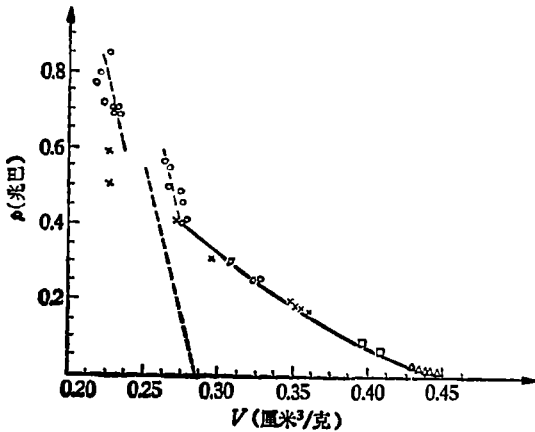


图 1 石墨的雨贡纽曲线

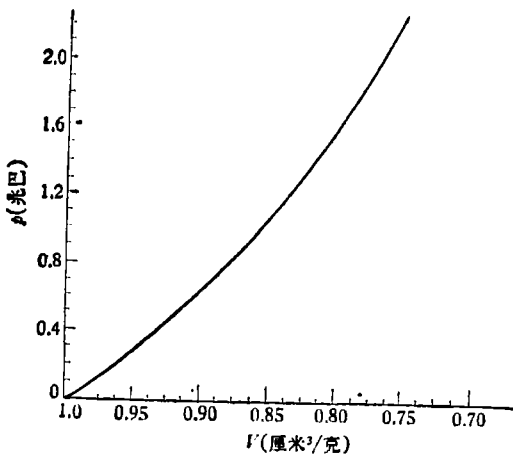


图 2 金刚石的雨贡纽曲线

或

$$\frac{V_0}{V_1} = \left(\frac{p_1}{A} + 1 \right)^{1/n}, \quad (3)$$

其中 A, n 是常数, V_0 为初比容. 金刚石的 $A = 2170$ 千巴, $n = 2.5$. 石墨的 $A = 527$ 千巴, $n = 1.22$. 用 (2) 式来描述冲击绝热(雨贡纽)曲线最大误差 $< 2\%$.

将 (3) 式代入 (1) 式, 得到

$$G_1(p)_T - G_0(p)_T = \int_{p_0}^{p_1} V dp = \frac{nA}{n-1} \cdot V_0 \cdot \left[\left(\frac{p_1}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} - \left(\frac{p_0}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (4)$$

其中 p_0 表示在 $T = T_0$ 这一等温条件下的相平衡压力. 那末, 处于 (p_1, T_0) 状态下, 由一克石墨转变为一克金刚石所降低的吉布斯自由能 $\Delta G(p)_T$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G(p)_T &= G_1(p)_{T_{\text{石}}} - G_1(p)_{T_{\text{金}}} = \left(\frac{nA}{n-1} \right)_{\text{石}} \\ &\cdot V_{0\text{石}} \cdot \left[\left(\frac{p_1}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} - \left(\frac{p_0}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]_{\text{石}} \\ &- \left(\frac{nA}{n-1} \right)_{\text{金}} \cdot V_{0\text{金}} \cdot \left[\left(\frac{p_1}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} \right. \\ &\left. - \left(\frac{p_0}{A} + 1 \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]_{\text{金}}. \end{aligned} \quad (5)$$

在强击波的超高压下, 固相转变的体系的自由能变化, 可用液态自由能变化 $\Delta \bar{G}$ 来近似. 由 [10] 可知, 当新相为球状时, 得到

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= 4\pi r^2 \cdot n \cdot \sigma \\ &- \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G(p)_T \cdot \rho_{0\text{金}}. \end{aligned} \quad (6)$$

其中 n 为晶粒数. σ 为新旧两相之间的“比表面能”. 令 $d\Delta \bar{G}/dr = 0$, 就可以求得 $\Delta \bar{G}$ 为极大值 $\Delta \bar{G}_{\text{max}}$ 时的临界晶核半径 r_k 为

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{0\text{金}}}{\Delta G(p)_T}. \quad (7)$$

上式中的比表面能 σ 是可以求得的. 霍更斯 (Horkins)^[7]、伯曼 (Berman)^[8]、勃莱得莱 (Bra-

dlcy)^[2] 给出了 σ 值在 2500—9400 尔格/厘米² 之间。

现考虑 $T_0 = 1800^\circ\text{C}$ 的条件下, 击波高压 p_1 对 r_k 的影响, 图 3 中给出了 T_0 时的相平衡压力 $p_0 \approx 63$ 千巴。由 (5), (7) 两式求得 $p_1 \sim r_k$ 关系, 如表 1 所表示。可以看到: 在强击波作用下, r_k 仅为几十埃的量级, 由于临界晶核很小, 这使得大量的晶胚都具有生长的可能。因此击波所形成的将是微晶聚晶体金刚石, 而不是单晶, 这与实验观察是一致的。

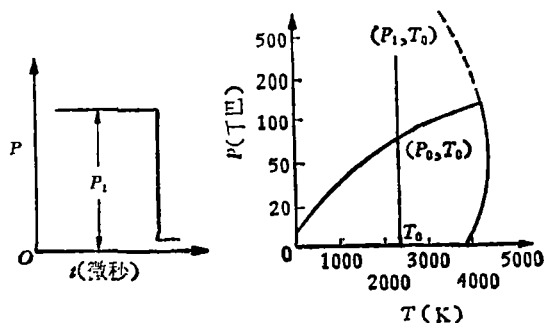


图 3 石墨-金刚石相图

表 1 超压 $p_1 - p_0$ 和 r_k 关系

p_1 (千巴)	$(p_1 - p_0)$ (千巴)	$\Delta G(p)_r$ (尔格/克)	r_k (埃)($\sigma = 2500$ 尔格/厘米 ²)	r_k (埃)($\sigma = 5400$ 尔格/厘米 ²)	r_k (埃)($\sigma = 9400$ 尔格/厘米 ²)
73	10	80.5×10^7	178 埃	385 埃	670 埃
163	100	1125×10^7	12.7 埃	27.4 埃	47.6 埃
600	533	2280×10^7	6.25 埃	13.5 埃	23.5 埃

将 (7) 式代入 (6) 式, 得到 $\Delta \bar{G}_{\max}$ 为

$$\Delta \bar{G}_{\max} = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\sigma^3 \cdot V_{0\text{金}}}{[\Delta G(p)_r]^2} \text{ 尔格/每个晶核。} \quad (8)$$

$\Delta \bar{G}_{\max}$ 和超压 $(p_1 - p_0)$ 关系如表 2。

表 2 $(p_1 - p_0)$ 和 $\Delta \bar{G}_{\max}$ 关系

$(p_1 - p_0)$ 千巴	10 千巴	100 千巴	533 千巴
$\Delta \bar{G}_{\max}$ 尔格/每个晶核	8.3×10^{-8}	43×10^{-13}	10.4×10^{-13}

可以看到在超高压下, 形核能量小得多。由于能物理

够大量成核, 触媒金属的作用就不显著。因此金属的参加更多是从力学效果着眼的^[4]。这是击波法合成金刚石另一特点。

三、击波作用下石墨相变动力学过程

这里我们用生长速度 \bar{c} 和成核率 \bar{N} ^[6] 来描述相变动力学。设 \bar{N} 表示每秒、每立方厘米的石墨中, 能形成金刚石的碳原子数, \bar{c} 为垂直晶面法向的生长速度, 根据固态相变理论^[6,9], \bar{N} 可写成

$$\bar{N} = n \cdot \nu \cdot \exp[-(\Delta g_{\max} + U)/RT], \quad (9)$$

其中: n 为单位体积中石墨的碳原子数;

ν 为碳原子振动频率。

根据量子力学原理^[10],

$$E_T = \frac{3N\hbar \cdot \nu}{[e^{h\nu/kT} - 1]} \quad (10)$$

其中 E_T 为击波作用下的内能, 可根据文献 [4] 通过计算求得; N 为单位质量石墨的碳原子数; h 为普朗克常数, k 为玻耳兹曼常数, T 为击波压缩下的温度, 它们都可求得。

Δg_{\max} 为形成一克原子量的、具有临界晶核的金刚石的自由能差。即

$$\Delta g_{\max} = \frac{3}{4} \frac{\Delta \bar{G}_{\max}}{\pi r_k^3} \cdot \frac{M}{\rho_{0\text{金}}} \quad (11)$$

这里 $\Delta \bar{G}_{\max}$ 和 r_k 可由 (8), (7) 两式确定, $\rho_{0\text{金}}$ 为金刚石的初始密度, M 为碳的克原子量。

图 4 给出了由 (6) 式所描述的 $\Delta \bar{G}$ 和 r 的关系, 不难看出, 当 $r \approx 2r_k$ 时, $\Delta \bar{G} \approx 0$, 这时将忽略“比表面能”影响。由 [9] 可知

$$\bar{c} = \lambda \cdot \nu \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta \bar{g}}{RT}\right) \right] \exp\left[-\frac{U}{RT}\right], \quad (12)$$

其中 λ 为新旧两相界面的原子间距, $\Delta \bar{g}$ 表示一克原子的石墨和金刚石之间的自由能差,

$$\Delta \bar{g} = M \cdot \Delta G(p)_i.$$

(9) 式中, U 表示一克原子石墨在击波作用下, 以结构直接转变方式变为金刚石时克服势垒所需的活化能。

下面利用 \bar{c} , \bar{N} 求新相体积。根据实验观

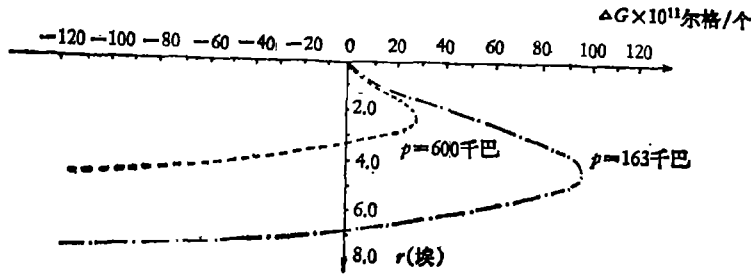


图4 $\Delta\bar{G}$ 和 r 的关系

察^[1], 可认为生长是垂直石墨网状平面择优生长, 而忽略侧向生长对体积的贡献, 则新相中一个晶粒的体积 v^* , 可近似表达为

$$v^* = \frac{4}{3} \pi r_k^3 + 2 \cdot \pi r_k^2 \cdot \bar{c}(t - \tau), \quad (13)$$

式中第二项为向两端生长的体积项; t 为相变起迄时间; τ 为某个晶粒开始形成的时间. 设新相生长不受限制条件下的体积 V^* , 则

$$dV^* = U^* \cdot N^* \cdot dt, \quad (14)$$

其中

$$N^* = \frac{M}{A \cdot \rho_{0\text{金}}} \cdot \bar{N} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3} \pi r_k^3} \quad (15)$$

表示单位时间、单位体积中的金刚石的晶核数. 其中 A 为阿佛加得罗常数.

我们用 m_0 表示相变前的石墨重量(取 $m_0 = 1$), m 为金刚石的实际形成量, η 为每秒形成金刚石的重量百分比, 则

$$dm = (m_0 - m)\eta dt, \quad (16)$$

显然 $m_0 \eta dt = \rho_{0\text{金}} \cdot dV^*$. 利用 (14) 式积分可得

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp \left\{ - \frac{\rho_{0\text{金}}}{m_0} \left[\frac{4}{3} \pi r_k^3 \cdot t \cdot N^* - \pi r_k^2 \cdot N^* \cdot c \cdot t^2 \right] \right\}. \quad (17)$$

引入 (9), (12) 式, 可得

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp \left[- m_0^{-1} \cdot \rho_{0\text{金}} \cdot v \cdot \left(1 + \frac{3}{4} \frac{c}{r_k} t \right) \cdot t \cdot \exp \left(- \frac{\Delta g_{\text{max}} + U}{RT} \right) \right]. \quad (18)$$

当 m_0 取为一克, m/m_0 就是转化率, 其中 U 的说明见下节.

四、直接结构转变下的活化能 U 的求取

图 5 为金刚石和石墨的晶体结构.

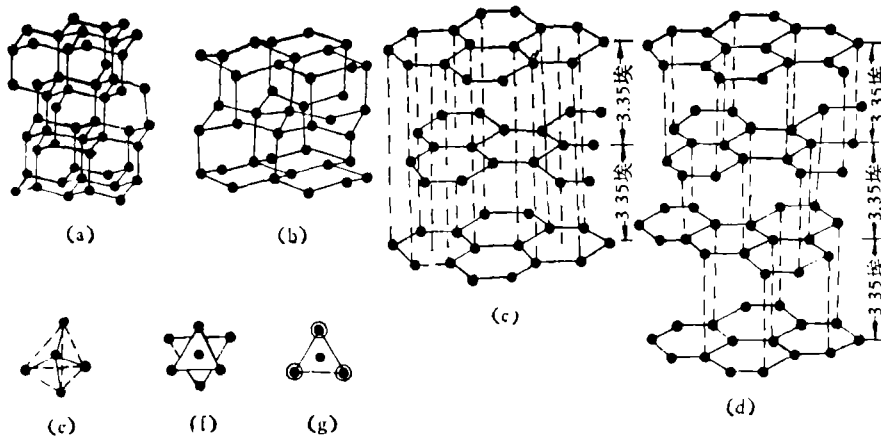


图5 (a) 立方型金刚石; (b) 六方金刚石; (c) ABA 型石墨; (d) ABCA 型石墨

在强击波的高温、高压条件下,当石墨碳原子构成如图6的振型^[14],且获得能量大于(9)式中的 $(U + \Delta g_{\max})$ 时,石墨碳原子将变为金刚石相。

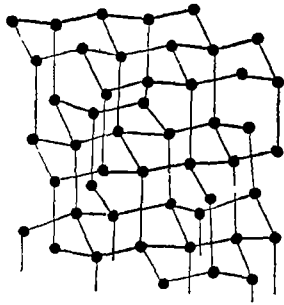


图6 高温高压下 ABCA 型石墨的一种振型^[14]

现结合实例,求取活化能 U 。

当飞片以 3500 米/秒的速度打在有空隙度的人造石墨上,当

$$p_1 = 340 \text{ 千巴}, \quad T_1 = 1870\text{K},$$

$$\frac{V_1}{V_0} = 68\%, \quad E_T = 25.1 \times 10^9 \text{ 尔格/克时},$$

石墨层间距压缩到 2.28 埃, 金刚石键距为 1.51 埃。

如果把石墨碳原子看作全同的“谐振子”, 则由文献 [11] 可知, 其平均振幅 H 为

$$H = \left[\frac{2\bar{e}}{u(2\pi\nu)^2} \right]^{1/2}, \quad (19)$$

其中

$$\bar{e} = \frac{E_T}{3N} + \frac{1}{2} h\nu;$$

u 为石墨的碳原子的质量。

根据量子力学原理^[10,11], 谐振子的势函数

$$U_* = \frac{u}{2} (2\pi\nu)^2 \cdot x^2,$$

x 为振动时偏离平衡位置的距离。由 (10) 可知, $\nu_{\text{石}} = 3.12 \times 10^{13}$ /秒。关于金刚石的 $\nu_{\text{金}}$ 需要通过 $E_{T_{\text{金}}}$ 来求取。设相变时温度不变, 则

$$E_T = \int_{0\text{K}}^{1870\text{K}} C_V(T) \cdot dT.$$

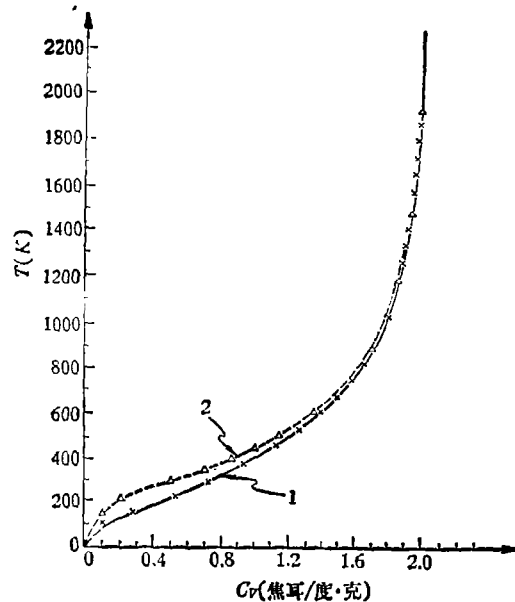


图7 金刚石(2)和石墨(1)的 $C_V(T)$ 与 T 的关系曲线

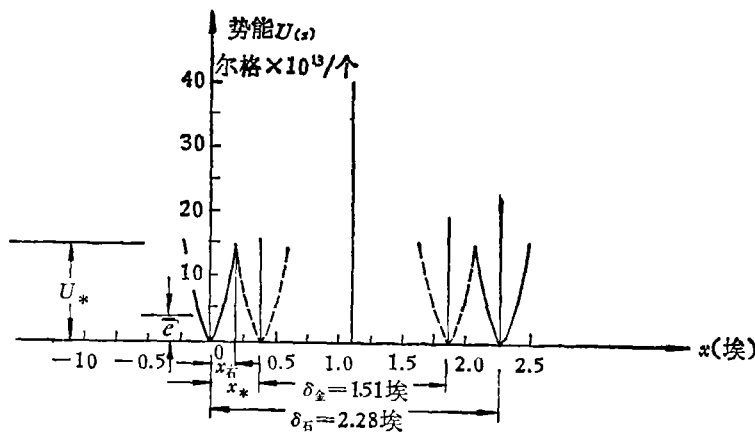


图8 金刚石、石墨的 U_* 曲线 (---为 $U_{*金}$; ——为 $U_{*石}$;
 $\bar{U}_* = 14.3 \times 10^{19}$ 尔格/个; $\bar{e} = 2.73 \times 10^{19}$ 尔格/个)

图7中给出了金刚石和石墨的 $C_V(T) \sim T$ 曲线。不难求得

$$E_{T\text{金}} = 24.9 \times 10^9 \text{ 尔格/克,}$$

$$\nu_{\text{金}} = 3.28 \times 10^{13} / \text{秒.}$$

则相应 $U_{*石} \cdot U_{*金}$ 一并表示在图8中。 $U_{*金}(x)$ 和 $U_{*石}(x)$ 曲线交点纵坐标 \bar{U}_* 就是势阱高度。交点横坐标 $x_{石}$ 就是石墨势阱宽度。当石墨的谐振子能量等于或大于 \bar{U}_* 时, 或者振幅大于 $x_{石}$ 时, 石墨碳原子就进入金刚石势阱并形成金刚石, 可以求得 $x_{石1}$ 为 0.193 埃。则对 ABCA 型石墨而言, 其活化能 U_1 为

$$U_1 = 3 \cdot A \cdot \left[\frac{E_T}{3N} + 2h\nu_{石} \right] \left[\left(\frac{x_{石1}}{H} \right)^2 - 1 \right] \\ = 268 \times 10^{10} \text{ 尔格/莫尔.} \quad (20)$$

对于 ABA 型则还需考虑碳原子侧向移动, 其振幅 $x_{石2} = 0.257$ 埃。相应活化能 U_2 为

$$U_2 = 3 \cdot A \cdot \left[\frac{E_T}{3N} + 2h\nu_{石} \right] \cdot \left[\left(\frac{x_{石2}}{H} \right)^2 - 1 \right] \\ = 417 \times 10^{10} \text{ 尔格/莫尔} \quad (21)$$

可以看到 ABA 型石墨有较大的活化能。一般来说 U 比 Δg_{max} 大一个数量级。如果又忽略生长项的贡献, 则 (18) 式可简化为如下形式, 即

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp \left\{ -\rho_{0\text{金}} \cdot \nu_{石} \cdot t \cdot \exp \left(-\frac{U}{KT} \right) \right\}. \quad (22)$$

现在讨论飞片拍打下的转化率。通常飞片厚 3 毫米, 其恒压为 $p = 340$ 千巴, 时间为 0.94 微秒, 代入 (18) 式, 得

$$\frac{m}{m_0} = 98.9\%.$$

$\frac{m}{m_0}$ 与 t (微秒) 的关系见表 3。

表 3 m/m_0 与 t (微秒) 关系

持续时间 t (微秒)	0.234 微秒	0.469 微秒	0.94 微秒
金刚石转化率 m/m_0 (%)	56.2%	84.3%	98.9%

对于 ABA 型石墨, 由 (22) 式求得

$$t = 100 \text{ 微秒, } \frac{m}{m_0} = 3\%;$$

$$t = 500 \text{ 微秒, } \frac{m}{m_0} = 12.6\%.$$

它表明在微秒量级时间中, ABA 型石墨几乎不参与相变。两种石墨在相变中存在很大差距。目前, 国内经常采用人造石墨作为原料, 据报导^[12], 人造石墨中 ABCA 型成分约在 4—5% 左右。由于击波恒压作用时间仅 1—2 微秒, ABA 型将不参与转化。因此通常转化率约在 3—4% 左右, 这和上述分析是吻合的。

五、击波卸载到零压后, 残余高温对“石墨化”的影响

我们可给出卸载到零压后残余温度的表达式:

$$T^* = T_1 \exp \left\{ -\gamma_0 \left(\frac{V^*}{V_0} - \frac{V_1}{V} \right) \right\}. \quad (23)$$

这里 T_1 , V_1 分别为击波压力为 p_1 时的温度和比容; T^* , V^* 为卸载完后的温度和比容。 γ_0 为格里纳逊 (Grünesin) 系数^[11]。我们可给出金刚石“石墨化”的类似的表达式:

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp \left\{ -\rho_{0石} \cdot \nu_{金} \cdot t \cdot \exp \left(-\frac{U}{RT^*} \right) \right\}, \quad (24)$$

其中 U 为石墨化的活化能, 我们若取金刚石键拆开的能量 27.9×10^{10} 尔格/克^[13] 为 U , 则可以求得当击波压力 $p_1 = 0.6$ 兆巴时, $T^* = 2070\text{K}$, 在 0.1 毫秒时, 有 74% 金刚石石墨化。看来残余高温是影响石墨化一个重要原因。提高试样的 γ_0 值, 能相应降低 T^* , 从而减少石墨化, 掺加金属能起到这种冷却作用。

参 考 文 献

- [1] L. F. Trueb, *J. A. P.*, 42-2 (1971), 503.
- [2] R. S. Bradley, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33-7 (1971).
- [3] R. S. Bradley, *J. of Collid Science*, 15(1960), 525.
- [4] М. Н. Павловский, *Физика Тверзого Тела*, 13-3 (1971).

[5] B. J. Alder and R. M. Christian, *Phys. Review Letters*, 7-10 (1961).
 [6] 徐祖耀,《金属学原理》,上海科学技术出版社,(1964).
 [7] W. D. Horkins, *J. Chem. Phys.*, 10(1942), 268.
 [8] R. Berman, "Physical Properties of Diamond", Oxford, (1965).
 [9] 乌曼斯基,《金属学物理基础》,科学出版社,(1958).
 [10] Д.И. 布洛欣采夫,《量子力学原理》,高等教育出版社,

(1965).
 [11] 钱学森,《物理力学讲义》,科学出版社,(1962).
 [12] 稻垣道夫,炭素, 59 (1969), 286.
 [13] A. R. Ubbelonde and F. A. Lewis, "Graphite and Its Crystal Compounds", Oxford, (1960).
 [14] 苟清泉,高温高压下石墨转变金刚石的结构,吉林大学学报,3-5(1973).

约瑟夫逊结电路的相平面解法

吴培亨

(南京大学物理系)

当两块超导体之间存在弱耦合时,便形成约瑟夫逊结,近十几年来在物理学的许多领域中得到了广泛的应用。描述它的基本方程是(图1)

$$i = i_0 \sin \theta, \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V = \frac{2\pi}{\Phi_0} V. \quad (2)$$

其中 i ——通过结的超流;

i_0 ——超流的临界值;

V ——结两端的电压;

θ ——两块超导体内波函数的量子相位差;

e ——电子电荷;

\hbar ——普朗克常数除以 2π ;

Φ_0 ——磁通量子。

此外,我们并已假设结的面积很小,故不必考虑

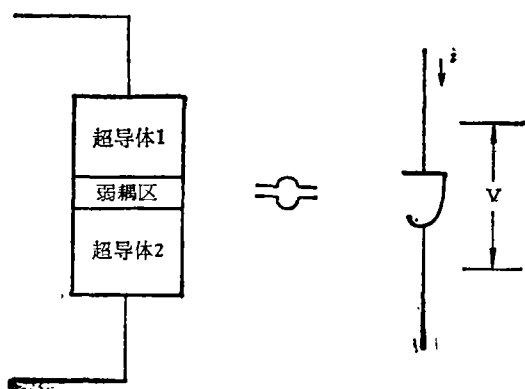


图1 约瑟夫逊结的示意图

θ 的空间变化。

在实际应用中,遵守方程(1),(2)的理想约瑟夫逊结总是与其它电路元件同时存在而构成某种电路结构。一般地来说,描述电路动力学性质的微分方程是非线性的,这就给分析问题带来不少困难。目前用得较多的分析方法有数值解法^[1]、电路模拟法^[2]、机械模拟法^[3]等等。本文通过一个简单的例子说明,非线性振荡理论中熟知的相平面方法用于求解含有约瑟夫逊结的电路是有很有效的。这种做法本质上是微分方程的几何解法在现代超导技术中的一种可能应用,它比较充分地揭露了系统的动力学性质,结果也简洁明瞭。由此可知,非线性振荡理论中的许多基本理论方法用于研究超导电路是大有潜力的。

考虑图2所示的结构,其中, R 表示约瑟夫逊结的分路电阻, C 表示结电容,并有直流电流 i_{dc} 馈入至三者的组合中。显然,描述系统的电路方程是

$$C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + i_0 \sin \theta = i_{dc}. \quad (3)$$

注意到(2)式表示的关系,并引入记号

$$T = \frac{1}{RC} t, \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{2\pi i_0 R^2 C}{\Phi_0}, \quad (5)$$