

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДЫ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

УДК 539.893:620.181

А. П. Рыбаков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614061 Пермь

Авторы работ [1–3] утвердительно ответили на вопрос: происходит ли превращение воды в твердую фазу (в лед VII) при ударном сжатии воды? Было показано, что ударная адиабата воды расщепляется на три отдельных участка (рис. 1, 2). В частности, в координатах волновая скорость D — массовая скорость u эти участки — прямолинейные отрезки (рис. 1) со своими значениями коэффициентов C_0 , λ в уравнении

$$D = C_0 + \lambda u. \quad (1)$$

Нижний 1 и верхний 3 участки интерпретированы как соответствующие жидкой фазе, а средний 2 — смеси фаз жидкости и льда VII. Для оценки температур использованы два вида уравнения состояния: уравнение Ми — Грюнайзена и интерполяционное уравнение Замышляева и Менжулина [4]. В уравнении Ми — Грюнайзена

$$P = P_x + P_T = P_x + \frac{\Gamma}{V} C_V T, \quad E = E_x + E_T = E_x + C_V T \quad (2)$$

для холодной составляющей как давления P_x , так и внутренней энергии E_x использованы выражения, полученные в [5]:

$$P_x = \frac{\rho_0 C_0^2}{4\lambda} \left[\exp \left(4\lambda \frac{\Delta\rho}{\rho} \right) - 1 \right], \quad E_x = \frac{C_0^2}{4\lambda} \left[\frac{P_x}{\rho_0 C_0^2} - \frac{\Delta\rho}{\rho} \right]. \quad (3)$$

Здесь P — давление; E — внутренняя энергия; T — температура; C_V — удельная теплоемкость; Γ — параметр Грюнайзена; ρ — плотность; $\Delta\rho = \rho - \rho_0$; индексы: 0 — начальное состояние при нормальных условиях, x — холодные составляющие; T — тепловые составляющие. Практическое удобство выражений (3) состоит в том, что они содержат коэффициенты C_0 и λ , входящие в линейное соотношение (1) между волновой и массовой скоростями. Последние затабулированы для большого числа материалов [6, 7], либо их можно вычислить по правилам [8, 9]. Ударная адиабата льда VII получена на основе обработки экспериментальных результатов [10] исследования изотермической сжимаемости льда VII ($T = 298$ К, $P = 3 \div 8$ ГПа). Данные [10] описаны с помощью уравнения Ми — Грюнайзена с холодной составляющей в форме (3). В итоге определены значения коэффициентов в линейном соотношении (1) между кинематическими параметрами льда VII $C_{0VII} = 3,067$ км/с и $\lambda = 1,968$, а также значение начальной плотности льда VII $\rho_{0VII} = 1,5198 \cdot 10^3$ кг/м³. Заметим, что это значение близко к плотности льда VII $\rho = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³, которую дают авторы [11] без указания значений других параметров состояния. В свою очередь, в [10] получено значение $V_0 = 1/\rho_0 = (0,696 \div 0,731) \cdot 10^{-3}$ м³/кг и названо окружающим (ambient) удельным объемом.

Далее по известным ударным адиабатам как смеси на участке 2, так и ее компонентов с помощью экспериментально подтвержденного [12, 13] правила аддитивности определены

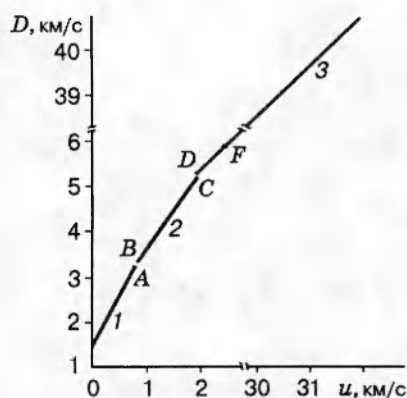


Рис. 1

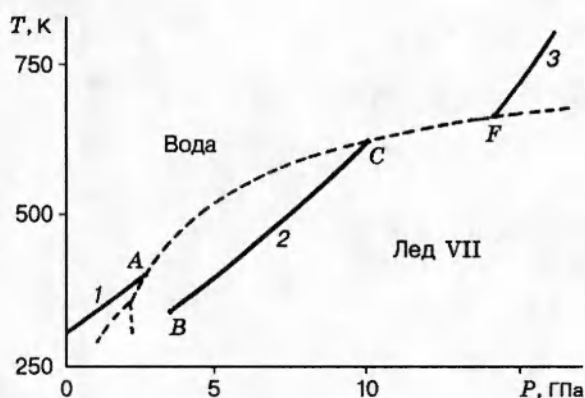


Рис. 2

Таблица 1

Состояние	u	D	ρ , 10^{-3} кг/м ³	V , 10^3 м ³ /кг	P	P_x	E	E_x	T , К	α , %
	км/с				ГПа		10^{-5} Дж/кг			
A	0,843	3,276	1,3633	0,7335	2,76	2,20	3,678	1,892	400	0
B	0,858	3,320	1,3484	0,7416	2,85	2,46	3,681	2,300	315	0,8

численные значения массовых долей компонентов (рис. 3). В итоге получено, что ударная адиабата воды в плоскости температура — давление дважды пересекает кривую фазового равновесия жидкость — лед VII и находится в области льда VII в диапазоне давлений от 2,86 до 10,1 ГПа. В этой области массовая доля льда VII увеличивается от 0,8 % в нижней точке до 27 % в верхней точке. Существование твердой фазы в ударно-сжатой воде в названной области давления обосновывалось в [1–3] известными данными других авторов, исследовавших такие свойства ударно-сжатой воды, как вязкость [14], сжимаемость [15] и замерзание [16]. Однако оставались невыясненными следующие вопросы: каковы подробности переходов между тремя участками ударной адиабаты воды, т. е. между парами точек A — B и C — D на рис. 1 и 2 как в плоскости волновая скорость — массовая скорость, так и в плоскости температура — давление, и какова структура воды на верхнем участке 3?

В данной работе сделана попытка ответить на эти вопросы. Сначала обратимся к переходу при низких значениях температуры и давления, т. е. рассмотрим переход от участка 1 к участку 2 и определим значения некоторых параметров воды и смеси в состояниях A и B . Точка A в плоскости температура — давление является точкой пересечения ударной адиабаты на участке 1 с кривой фазового равновесия жидкой фазы и твердой (льда VII). Значения плотности ρ либо удельного объема $V = 1/\rho$, давления P , внутренней энергии E в состоянии A , как и во всех других состояниях на участке 1, определены с помощью законов сохранения массы, импульса и энергии на фронте ударной волны. Значения холодных составляющих давления P_x и внутренней энергии E_x найдены с использованием соотношений (3), значения температуры T — с помощью уравнения состояния (2) в форме уравнения Ми — Грюнайзена с постоянной теплоемкостью жидкой фазы (воды). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Если бы процесс перехода из жидкого состояния в твердое (в лед VII) при переходе через кривую фазового равновесия этих фаз происходил в статических условиях, то,

во-первых, можно было бы ожидать полного превращения жидкой фазы в твердую, во-вторых, скачкообразные изменения плотности $\Delta\rho$ либо удельного объема ΔV , внутренней энергии ΔE , энтропии ΔS были бы связаны с помощью уравнений первого начала термодинамики, Клаузиуса — Клапейрона и Симона. Однако, как видно из рис. 3, состояние смеси на участке 2 при малых значениях температуры и давления характеризуется весьма малыми значениями концентрации в смеси твердой фазы (льда VII). Здесь уместно вспомнить сомнение Бриджмена [17]: успевают ли происходить полностью фазовые превращения при ударно-волновом воздействии за столь короткие времена? Если принять толщину ударного фронта равной нескольким длинам свободного пробега, то в нашем случае время прохождения частицы сквозь ударный фронт составляет $\sim 10^{-6}$ с. По мнению Кормера [18], в условиях, близких к рассматриваемым, время фазового превращения равно $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ с.

Итак, в состоянии B имеем частичное и весьма незначительное превращение воды в лед VII. С одной стороны, точки A и B находятся в областях разных фаз, с другой — A и B — последовательные точки на ударной адиабате. Поэтому, в частности, значения внутренней энергии для этих состояний должны быть весьма близки и отличаться на количество энергии, необходимой для затвердевания количества воды, достаточного для получения доли α льда VII:

$$E_A + \Delta E_A \alpha \rho = E_B. \quad (4)$$

Здесь $\Delta E_A = 0,387 \cdot 10^5$ Дж/кг; $\alpha = 0,8\%$. С помощью этого допущения найдены значения параметров состояния B аналогично тому, как это сделано для состояния A . Численные значения их также приведены в табл. 1. При определении ΔE в (4) использовано уравнение Симона для кривой плавления льда VII, полученное в [19] и записанное здесь в форме

$$P = 2,154 + 0,503 \left[\left(\frac{T}{354,8} \right)^{5,135} - 1 \right] \quad (5)$$

(P , ГПа; T , К). Скачок энтропии $\Delta S = 153$ Дж/К. Авторы [11] дают среднее значение при переходе через фазовые границы различных структур льда $\Delta S = 186$ Дж/К.

Изменение массовой доли α льда VII в смеси вода — лед VII на участке 2 ударной адиабаты можно представить в виде функции $\alpha(P)$, в которой нет зависимости от времени, в течение которого происходит фазовое превращение. Дело в том, что при ударно-волновом исследовании, в частности, у воды с различными свойствами (сжимаемость, вязкость, прозрачность и др.) время пребывания в ударно-сжатом состоянии практически одно и то же ($\sim 10^{-6}$ с), хотя эксперименты выполняются в разных лабораториях и с помощью различных способов и устройств.

Все параметры (кроме температуры) в состоянии C определены аналогично тому, как это сделано для состояния A с учетом численных значений коэффициентов в (1) для участка 2. Для оценки температуры тепловые составляющие в уравнениях (2) изменены так, чтобы учесть содержание двух компонент, например:

$$E = E_x + [C_{V\text{H}_2\text{O}}(1 - \alpha) + C_{V\text{II}}\alpha]\rho T. \quad (3a)$$

Полученные численные значения параметров в состоянии C приведены в табл. 2. Тепловой энергии в состоянии C $E_T = 1,20 \cdot 10^6$ Дж/кг вполне достаточно, чтобы можно было ожидать расплавления 27% льда VII, находящегося в смеси. Попутно заметим, что этого количества E_T недостаточно, чтобы после плавления доли α льда VII всю воду еще и

Таблица 2

Состояние	<i>u</i>	<i>D</i>	ρ , 10^{-3} кг/м ³	<i>V</i> , 10^3 м ³ /кг	<i>P</i>	<i>P_x</i>	<i>E</i>	<i>E_x</i>	<i>T</i> , К	α , %
	км/с				ГПа		10^{-6} Дж/кг			
<i>C</i>	1,960	5,170	1,6103	0,6210	10,10	6,18	1,921	0,721	620	27,1
<i>D</i>	1,960	5,290	1,5893	0,6292	10,36	7,86	1,921	0,972	~ 620	> 27

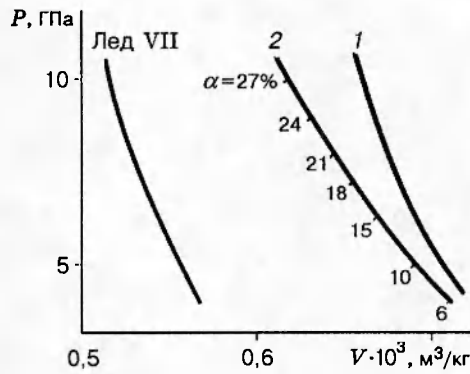


Рис. 3

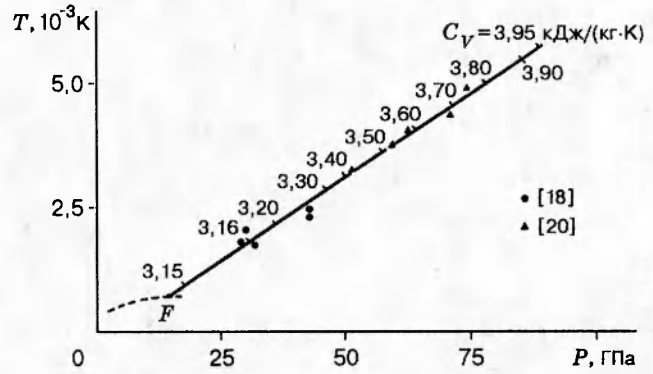


Рис. 4

испарить ($\Delta E_{\text{исп}} = 2,26 \cdot 10^6$ Дж/кг), т. е. разорвать межмолекулярные связи. Действительно, в точке *C* на кривой фазового равновесия $\Delta E = E_{\text{пл}} = 3,14 \cdot 10^5$ Дж/кг, так что на плавление 27% льда VII необходимо $0,92 \cdot 10^5$ Дж/кг.

Однако по аналогии с предыдущим можно ожидать, что состояния *C* и *D* как соседние на ударной адиабате будут иметь близкие структуры строения и близкие значения внутренней энергии. Как убедимся позже, в пользу этих предположений появится еще один аргумент. Поэтому примем, что $E_D \approx E_C$. Полученные значения параметров в состоянии *D* приведены в табл. 2.

В области высоких давлений и температур участка 3 ударной адиабаты авторы работ [18, 20] выполнили эксперименты по измерению температуры ударно-сжатой воды. Их результаты, приведенные на рис. 4, аппроксимированы для исследованного диапазона линейным соотношением

$$T = -316 + 68,8P \quad (6)$$

(*T*, К; *P*, ГПа). Если соотношение (6) экстраполировать до пересечения с кривой плавления льда VII, то получим точку *F* с координатами $T = 661$ К, $P = 14,2$ ГПа. Эти значения весьма близки к параметрам $T = 650$ К, $P = 13$ ГПа точки «замерзания» ударно-сжатой воды, как она названа в [16]. Диапазон значений температур, исследованный в [18, 20], с одной стороны, достаточно высок, а с другой — существенно ниже значений, при которых начинается тепловое возбуждение электронов. Последние по порядку величины составляют несколько электрон-вольт, т. е. десятки тысяч градусов [21]. Поэтому для описания состояний ударно-сжатой воды в этом диапазоне температур и давлений по-прежнему можно применить уравнение состояния в форме (2), (3) и получить значения теплоемкости.

Найденные таким образом значения теплоемкости указаны вдоль аппроксимационной зависимости $T(P)$ на рис. 4. Видно, что теплоемкость увеличивается от $\sim 3,15$ до

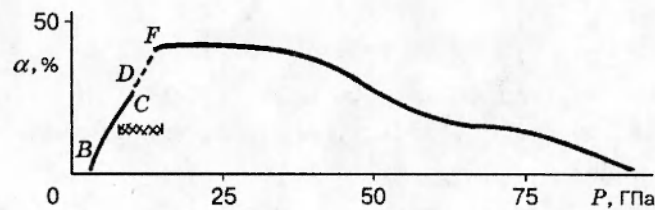


Рис. 5

4 кДж/(кг·К), что характерно для жидкой воды. Можно допустить, что меньшие значения C_V обусловлены смесью жидкой воды и еще одной фазы с меньшей, чем у жидкости, теплоемкостью. Такой второй фазой могут быть либо пар, либо твердая фаза, например лед VII. Выше отмечено, что в состоянии C тепловой энергии недостаточно для испарения воды. Поэтому примем допущение, что на участке 3 ударной адиабаты в диапазоне давлений до $\sim 90 \div 100$ ГПа также осуществляется смесь воды и льда VII с переменным значением доли содержания последнего.

Как отмечено выше, время (длительность ударной волны) осуществления состояния ударного сжатия с определенными параметрами сопоставимо с временем фазового перехода. Вследствие этого можно ожидать, что состояния с одинаковыми параметрами (например, P, V, T) при динамическом сжатии могут отличаться от таковых при статическом сжатии. В частности, в динамике может происходить: либо неполное фазовое превращение, характеризующееся концентрацией новой фазы, меньшей единицы, либо образование новой фазы в состояниях с существенно более высокими параметрами, чем для состояний в статике. Иначе говоря, при ударно-волновом сжатии может происходить «запаздывание» образования новой фазы, т. е. область существования новой фазы сдвигается в сторону больших значений параметров состояния, в частности давления и температуры. Другими словами, можно ожидать инерционного сохранения прежней фазы и замедления возникновения новой фазы, т. е. инерционного замедления процесса фазового перехода. Воспользуемся известным положением, что ударная адиабата — это не совокупность состояний, последовательно проходимых испытуемым веществом, а совокупность состояний, в каждое из которых вещество может быть переведено из начального состояния в отдельном акте действия ударной волны. Данное обстоятельство поможет при понимании эффекта «запаздывания» образования новой фазы при динамическом, в частности ударно-волновом, сжатии в противоположность статическому сжатию вещества, что подтверждается двукратным пересечением ударной адиабаты воды и кривой плавления льда VII (пары точек $A - B$ и $C - D$).

По-прежнему считаем теплоемкость смеси аддитивной суммой произведений теплоемкостей ее компонентов на их массовые доли. В таком случае можно получить изменение массовой доли льда VII с давлением $\alpha(P)$ для рассматриваемого диапазона давлений на участке 3 ударной адиабаты воды. На рис. 5 изображена полученная зависимость $\alpha(P)$. При увеличении давления от 14,2 ГПа в состоянии F до $90 \div 100$ ГПа α уменьшается от $\sim 42\%$ до 0. На рис. 5 показаны также изменение α и для участка 2 ударной адиабаты и состояния B, C, D и F . Участок DF на рис. 5 обозначен пунктиром, поскольку для него не получена пока количественная информация о концентрации льда VII. Однако подтверждением существования льда VII на этом участке могут быть экспериментальные результаты Минеева [14] измерения вязкости ударно-сжатой воды. Он исследовал диапазон давлений

4 ÷ 15 ГПа и пришел к заключению, что, по крайней мере, в диапазоне 7 ÷ 15 ГПа твердая фаза льда VII присутствует в ударно-сжатой воде (заштрихованная область на рис. 5).

Несмотря на изложенные в данной работе взгляды, автор не отрицает другие возможные механизмы поведения ударно-сжатой воды на верхнем участке, где, в частности, остается открытым вопрос о структуре воды.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить проф. О. Б. Наймарка за интерес к работе и весьма полезное обсуждение как отдельных аспектов, так и всей работы в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Г. Е., Рыбаков А. П. Аномалии ударной сжимаемости воды // ПМТФ. 1992. № 3. С. 23–26.
2. Rybakov A. P. Phase transition of water under shock compression // Latv. Fiz. Tehn. Zinatn. Zh. 1993. N 5. P. 23–28.
3. Rybakov A. P., Rybakov I. A. Polymorphism of shocked water // Eur. J. Mech., B/Fluids. 1995. V. 14, N 3. P. 323–332.
4. Замышляев Б. В., Менжулин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара // ПМТФ. 1971. № 3. С. 113–118.
5. Рыбаков А. П. Соответственные состояния при ударном сжатии конденсированных тел // Журн. хим. физики. 1972. Т. 46, № 4. С. 874–877.
6. Compendium of Shock Wave Data / Ed. Van J. Thiel. Lawrence Radiation Laboratory. Livermore: California Univ. Press, 1966.
7. LASL Shock Wave Hugoniot Data. Berkeley: California Univ. Press, 1980.
8. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ. 1969. № 4. С. 137–141.
9. Рыбаков А. П. Твердые тела в условиях давлений и температур ударного сжатия. М.: ЦНИИАтоминформ, 1978.
10. Olinger B., Halleck P. M. Compression and an empirical linear expression for the isothermal compression of solids // J. Chem. Phys. 1975. V. 62, N 1. P. 94–99.
11. Eisenberg D., Kauzman V. The Structure and Properties of Water. Oxford: Univ. Press, 1969.
12. Дремин А. Н., Карпухин И. А. Метод определения ударных адиабат дисперсных веществ // ПМТФ. 1960. № 3. С. 184–188.
13. Рыбаков А. П. Физика взрыва. Даугавпилс: ДВВАИУ им. Я. Фабрициуса, 1981.
14. Минеев В. Н., Зайдель Р. М. Вязкость воды и ртути при ударном нагружении // ЖЭТФ. 1968. Т. 54, № 6. С. 1633–1639.
15. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121, № 1. С. 67–69.
16. Schroeder R. C., MacMaster W. H. Compressing freezing and melting of water and ice // J. Appl. Phys. 1973. V. 44, N 6. P. 2591–2594.
17. Solids under Pressure / Ed. by W. Paul, D. M. Warschauer. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw — Hill Book Company, Inc., 1963.
18. Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков // Успехи физ. наук. 1968. Т. 94, № 4. С. 641–687.

19. Pistorius C. W. F. T., Pistorius M. C., Blakey J. P., Admiral L. J. Melting curve of ice-VII to 200 kbars // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, N 3. P. 600–602.
20. Lizenga G. A., Ahrens Thomas J., Nellis W. J., Mitchell A. G. The temperature of shock-compressed water // J. Chem. Phys. 1982. V.76, N 12. P. 6282–6286.
21. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.

Поступила в редакцию 13/VI 1995 г.
