

## КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКИСИ КРЕМНИЯ И СИЛИКОНОВОЙ ЖИДКОСТИ

В. Е. Фортон

(Москва)

Известно, что динамические эксперименты, основанные на регистрации механических параметров ударного сжатия, дают информацию об уравнении состояния исследуемой среды в калорическом виде  $E(p, V)$ , которое может быть использовано для гидродинамических расчетов адиабатических течений [1]. В работе [2] был предложен метод построения такого уравнения состояния по результатам ударно-волновых экспериментов; при этом не вводилось ограничивающих предположений о свойствах и фазовом составе исследуемой среды. Термодинамическая универсальность метода позволила наряду с уравнением состояния неидеальной плазмы [2, 3] определить уравнение состояния конденсированных сред [4] по результатам динамического сжатия сплошных и пористых образцов. В настоящем сообщении приведены результаты построения уравнения состояния жидкости (силиконовое масло) и окиси кремния  $\text{SiO}_2$  — вещества, испытывающего при ударном сжатии полиморфные фазовые превращения.

**Окись кремния.** Ударно-волновое сжатие  $\text{SiO}_2$  сопровождается ярко выраженными полиморфными переходами между различными кристаллическими модификациями этого соединения [5—7]. Теоретический расчет уравнения состояния конденсированных сред методами статистической физики встречает в настоящее время серьезные трудности [8]; в частности, не представляется возможным учесть в этих расчетах конкретные особенности симметрии кристаллической решетки [9]. Построение полуэмпирических уравнений состояния сред, испытывающих фазовые переходы с заметным изменением объема и немалой теплотой перехода, требует введения нескольких коэффициентов Грюнайзена [10] и, вообще говоря, негладкой кривой холодного сжатия, что существенно усложняет задачу.

Для построения калорического уравнения состояния  $\text{SiO}_2$  использовались данные динамических экспериментов по ударному сжатию сплошных [11] и пористых [7] образцов этого соединения. Представление экспериментальных результатов в координатах давление  $p$  — удельный объем  $V$  (см. рис. 3 в [7]) приводит к семейству пересекающихся ударных адиабат. Такая неоднозначность описания термодинамических состояний в  $pV$ -плоскости противоречит второму началу термодинамики<sup>1</sup> и объясняется наличием метастабильных состояний за фронтом ударной волны и аномальными явлениями при ударном сжатии [7, 13]. В любом случае такие ( $p \leq 200$  кбар) экспериментальные точки должны исключаться из рассмотрения при построении уравнения состояния [11]. Поэтому полученное уравнение состояния в области низких давлений является интерполяционным.

<sup>1</sup> Неоднозначность представления термодинамических состояний  $pV$ -плоскости возможна без нарушения второго начала термодинамики при условии, что  $(\partial V/\partial T)$  меняет знак в рассматриваемой области параметров [12].

Параметры уравнения состояния (1)

Коэффициенты	Окись кремния		Силиконовое масло	
$e_{00}$	-0.426056150	↑ -3	-0.300094446	↑ +2
$e_{10}$	+0.436808137	↑ +4	+0.509123075	↑ +2
$e_{20}$	-0.146772557	↑ +5	-0.21132361	↑ +2
$e_{30}$	+0.161612823	↑ +5	—	
$e_{01}$	+0.668617487	↑ +1	-0.137663053	↑ +1
$e_{11}$	-0.433266249	↑ +1	+0.374481591	↑ +1
$e_{21}$	+0.987998415	↑ +1	—	
$e_{02}$	-0.277060985	↑ -3	+0.789671783	↑ -2
$e_{12}$	+0.127531638	↑ -2	—	
$e_{03}$	+0.319381880	↑ -7	—	

Примечание. -0.426056150 ↑ -3 = -0.426056150 · 10<sup>-3</sup>.

По экспериментальным результатам динамического сжатия  $\{E_i, p_i, V_i\}_{i=1}^N$  calorическое уравнение состояния строилось в виде [2]

$$E^q(p, V) = \sum_{k+l \leq q} \sum e_{kl} V^k p^l, \quad (1)$$

где коэффициенты  $e_{kl}$  рассчитывались на ЭВМ методом ортогональных полиномов Чебышева. Статистический анализ показал, что для описания имеющегося экспериментального материала достаточно выбрать в (1)  $q=3$ . Параметры уравнения состояния  $e_{kl}$  приведены в таблице.

Используя построенное уравнение состояния, адиабаты Гюгонио различной исходной пористости  $m = \frac{\rho_0^*}{\rho_0}$  ( $\rho_0$  — начальная плотность среды,  $\rho_0^* = 2,65 \text{ г/см}^3$  — кристаллографическая плотность кварца) рассчитывались путем численного решения уравнения

$$E^q(p, V) - E^q(p_0, V_0) = \frac{1}{2} (p + p_0) (V_0 - V). \quad (2)$$

Полученные ударные адиабаты в области высоких давлений изображены на рис. 1, а низких — на рис. 2. Неучет экспериментальной информации с  $p \leq 200 \text{ кбар}$  привел к тому, что рассчитанный по (1) и (2) веер ударных адиабат исходит из одной точки  $p=0$ ;  $\sigma=1$ .

Ударные адиабаты с исходной пористостью  $m=1; 1,51; 1,75$  в области ударных давлений  $p \geq 200 \text{ кбар}$  соответствуют сжатию степеверита [14]; экстраполяция этих диабат (пунктир на рис. 2) из области высоких давлений к пределу  $p \rightarrow 0$  дает исходную до сжатия плотность, близкую к степеверитной  $\rho_{oc} = 4,2 \text{ г/см}^3$ . Ударные адиабаты с начальной пористостью  $m=1,96; 2,3$  в верхней своей части соответствуют, вероятно, ударному сжатию коэсита  $\rho_{ок} = 3,01 \text{ г/см}^3$ .

**Силиконовая жидкость.** Наряду с ударно-волновым сжатием вещества в виде мелкодисперсного порошка расширение доступной для динамического эксперимента области  $pV$ -плоскости может быть осуществлено путем ударного сжатия среды с различной исходной температурой [15]. По сравнению с ударно-волновым сжатием пористых сред данный способ изучения термодинамических свойств вещества менее эффективен, так как перекрытая адиабатами Гюгонио область  $pV$ -плос-

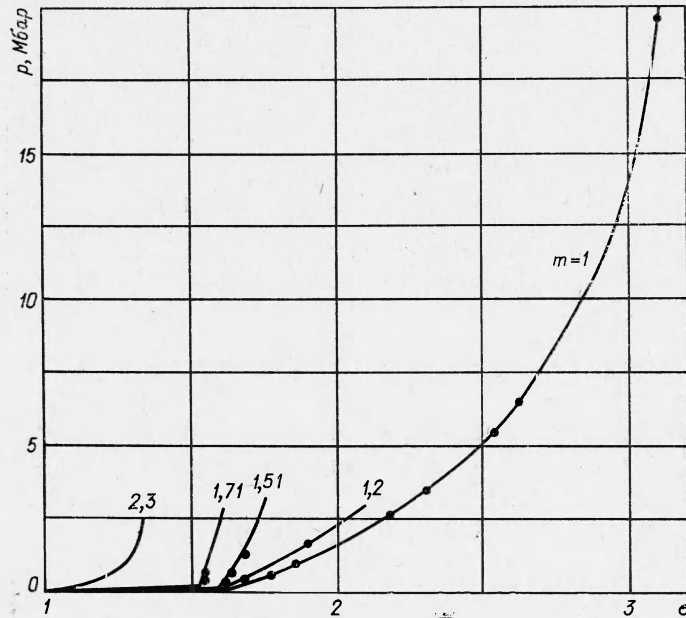


Рис. 1. Ударные адиабаты кварца различной исходной пористости в области высоких давлений.

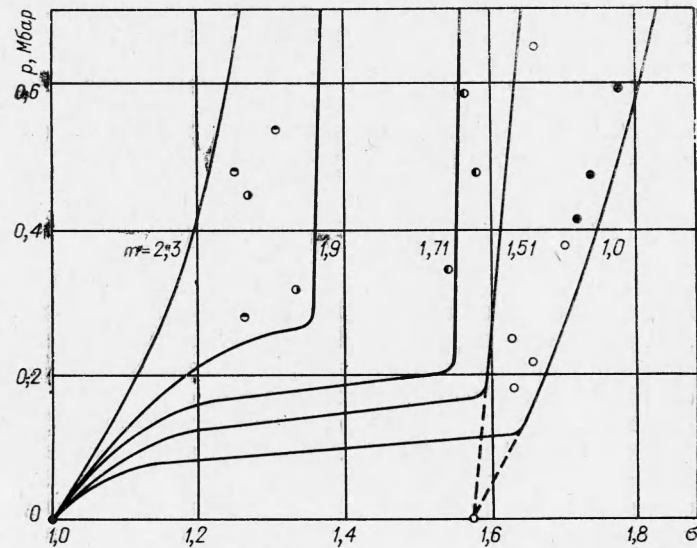
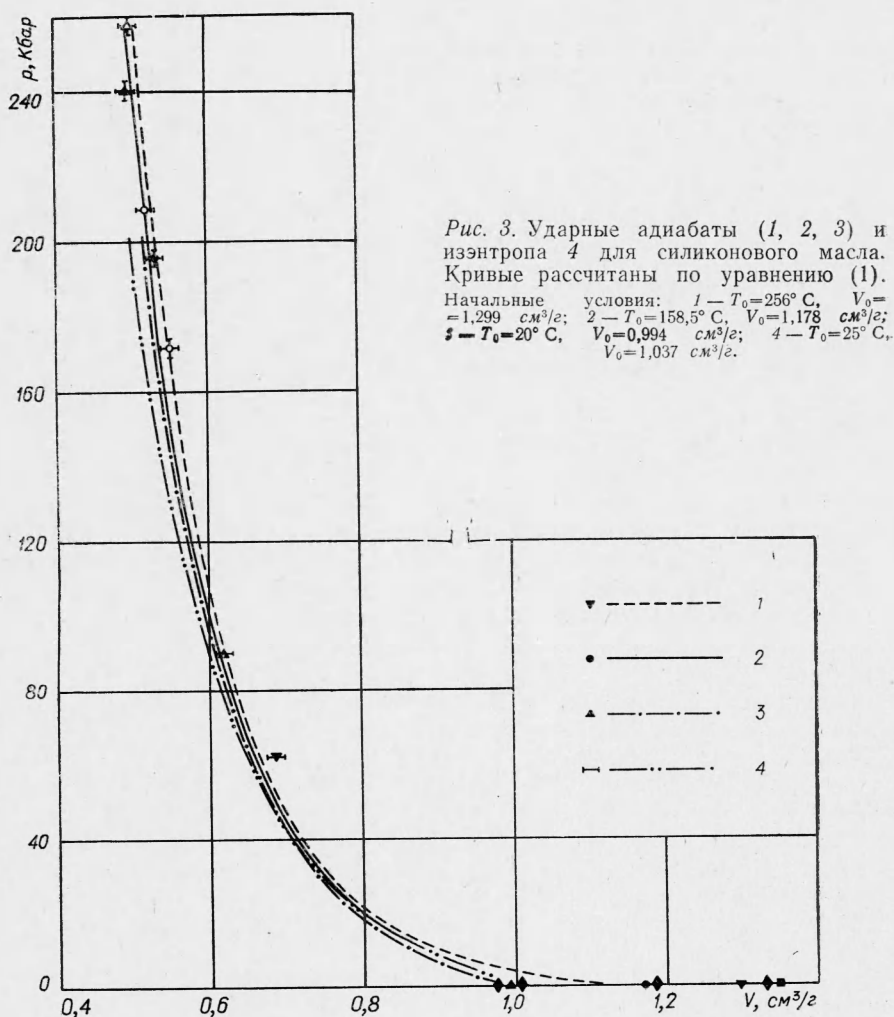


Рис. 2. Ударные адиабаты кварца различной исходной пористости в областях полиморфных переходов.

кости оказывается незначительной ввиду малой величины коэффициента термического расширения конденсированных сред. Для веществ, находящихся при нормальных условиях в жидком состоянии, данный способ, по-видимому, является единственно возможным.

Для определения адиабат Гюгонио жидкостей с различными исходными температурами в [16] было использовано силиконовое масло ввиду его хорошей термической стабильности и значительного коэффициента термического расширения. При построении уравнения состояния (1) для силиконового масла были использованы данные динамических экспериментов и результаты измерения при  $p=1$  ат из работы [16]. Точки с давлениями 152, 184 и 216 кбар из рассмотрения исключались, так как они соответствуют пересекающимся в  $pV$ -плоскости ударным адиабатам. Параметры построенного уравнения состояния силиконового масла (1) приведены в таблице; степень полинома в соответствии со статистическим критерием Фишера была выбрана равной двум. Рассчитанные по (1) и (2) адиабаты Гюгонио представлены на рис. 3, 4, где, кроме того, изображены экспериментальные точки с указанием величины погрешности измерений. Видно, что различие между экспериментально зареги-



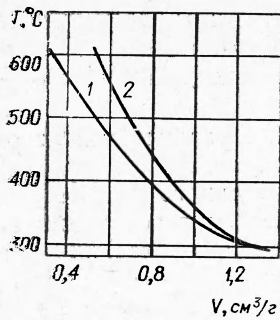


Рис. 4. Температура на изэнтропе с исходной температурой  $T_0=296^\circ\text{K}$   
1 — по формулам (1), (3), (4), 2 — по [16].

стрированными и теоретически рассчитанными состояниями ударного сжатия не превышает погрешности измерений. На рис. 5 приведены изэнтропы, полученные путем численного интегрирования дифференциального уравнения [2]:

$$\frac{dp}{dV} = - \frac{p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_v} = f_1(p, V). \quad (3)$$

Расчет температуры на изэнтропе с начальной температурой  $T_0=569^\circ\text{K}$  осуществлялся численным интегрированием уравнения [2]

$$\frac{dT}{dV} = - \frac{T}{\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_v} = f_2(p, V). \quad (4)$$

При вычислении правых частей  $f_1(p, V)$ ,  $f_2(p, V)$  дифференциальных уравнений (3), (4) использовалось построенное калорическое уравнение состояния (1). Результаты расчета температуры на изэнтропе приведены на рис. 4, где они сопоставляются с данными работы [16]. Значительное расхождение между температурами на рис. 4 является, как нам кажется, следствием несовершенства предложенного в [16] уравнения состояния.

При расчете температуры силиконового масла в [16] было принято калорическое уравнение состояния в виде

$$E(p, V) = p f(V) + g(V), \quad (5)$$

что является моделью<sup>1</sup>, справедливость которой трудно установить. При

<sup>1</sup> В этой модели на изэнтропе  $C_v = \text{const}$ . Заметим, что уравнение состояния Ми-Грюнайзена соответствует  $C_v = f(V)$ , а  $C_v = \psi(T)$  — уравнению состояния Вандер-Ваальса. Температуры в металлах были рассчитаны в предположении  $C_v = \text{const}$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{const}$  [17], воды [18] — в предположении  $C_p = \text{const}$ ; кварца —  $C_v = \text{const}$ ,  $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_v = \text{const}$  [5].

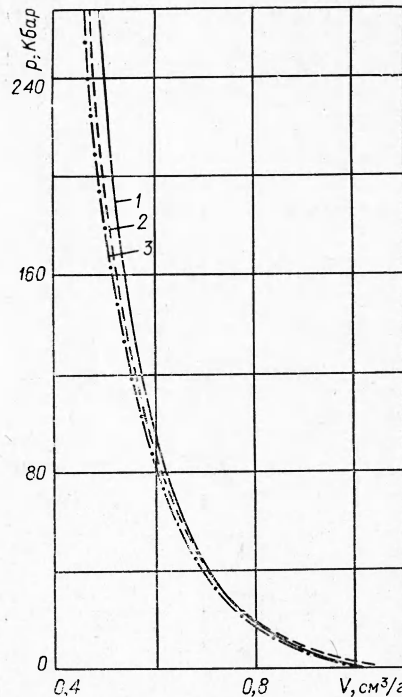


Рис. 5. Ударная адиабата (1) и изэнтропы (2, 3) для силиконового масла. Начальные условия: 1 —  $T_0=158,5^\circ\text{C}$ ,  $V_0=1,178 \text{ см}^3/\text{г}$ ; 2 —  $T_0=296^\circ\text{C}$ ,  $V_0=1,35 \text{ см}^3/\text{г}$ ; 3 —  $T_0=25^\circ\text{C}$ ,  $V_0=1,37 \text{ см}^3/\text{г}$ .

