

УДК 536.424.1

МОДЕЛЬ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В УДАРНОЙ ВОЛНЕ 2. КРЕМНЕЗЕМ

С. А. Кинеловский

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
E-mail: skineg41@gmail.com

Представлена модель, связывающая полиморфное превращение кристаллического вещества при ударно-волновой нагрузке с изменением его упругой энергии. Рассмотрены варианты полного и частичного превращения вещества на фронте ударной волны и определены условия их реализации. Модель апробирована при описании полиморфного перехода в непористом пиролитическом графите и переходов в системе диоксида кремния. Показано, что модель удовлетворительно описывает известные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: полиморфизм, ударная волна, кварц, коэсит, стишовит, фазовый переход.

DOI: 10.15372/PMTF20210204

Введение. Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне (УВ), рассмотренная в работе [1] в случае перехода графит — алмаз, в настоящей работе используется для описания полиморфных переходов в системе кремнезема. Интерес к исследованию кремнезема обусловлен тем, что он является широко распространенной поверхностной породой и удобной модельной системой для изучения фундаментальных физических свойств вещества, в частности полиморфных фазовых превращений [2, 3]. Из множества фаз диоксида кремния рассмотрим три: α -кварц, коэсит и стишовит и соответственно такие варианты фазовых переходов первого рода, как кварц — коэсит, кварц — стишовит и коэсит — стишовит. Исследования ударно-волнового полиморфизма кремнезема, как и аналогичное исследование для углерода, проводятся в течение более чем 50 лет. Результаты этих исследований приведены в большом количестве работ, частичный обзор которых дан в [2–4]. Анализ результатов проведенных ранее исследований позволяет сделать некоторые выводы.

1. Как и в случае с графитом, имеются различия при использовании образцов из сплошного и пористого материалов.

2. Образование новой фазы происходит в основном на фронте УВ. Для кварца с нормальной плотностью отсутствуют доказательства предполагаемого расщепления пластической волны в области смешанной фазы, а во всей области фазового перехода наблюдается почти постоянная скорость волны.

3. Отсутствует физическое обоснование непосредственного перехода “кварца в стишовит, минуя коэсит, что противоречит последовательности областей стабильности кварца,

коэсита и стишовита на фазовой (p – T)-диаграмме» [5]. Предполагается, что «переход кварц — коэсит в силу специфической кинетики превращений, имеющих здесь место, возможно, “экранируется” основным, “стишовитным”, переходом» [6].

4. В настоящее время отсутствует единая модель, описывающая возможные ударно-волновые полиморфные превращения диоксида кремния.

Как и в работе [1], в настоящей работе рассматриваются только непористые материалы. Экспериментальные результаты используются в виде ударной адиабаты для скоростей, которая аппроксимируется линейной зависимостью

$$D = a + \lambda U, \quad (1)$$

где a , λ — эмпирические константы; D — скорость УВ; U — массовая скорость до начала фазового превращения материала. Остальные характеристики процесса после полиморфного превращения должны описываться построенной моделью.

Уравнение состояния кремнезема. В рассматриваемом случае выбор уравнения состояния (УС) осложняется тем, что для различных фаз диоксида кремния отсутствуют общепризнанные УС и в разных работах используются различные приближенные модели. Поскольку рассматриваемые фазовые переходы происходят при давлениях, не превышающих 40 ГПа, попытаемся, как и в [1], описать все фазы с помощью наиболее простого УС типа уравнения Ми — Грюнайзена:

$$p(\rho, T) = p_e(\rho) + p_h(\rho, T), \quad p_h(\rho, T) = \Gamma_0 E_{ih}(T), \quad E_{ih}(T) = c_v(T - T_0),$$

где c_v — удельная теплоемкость; Γ_0 — коэффициент Грюнайзена, полагаемые постоянными; T_0 — температура при нормальных условиях, принимаемая равной 300 К; индексы e , h соответствуют упругой и тепловой составляющим, индекс i — внутренней энергии.

Выражения для упругих составляющих давления и энергии имеют вид

$$p_e = \frac{B_0}{n} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right); \quad (2)$$

$$E_{ie} = \frac{B_0}{n\rho_0} \left\{ \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} - 1 \right] + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \right\}. \quad (3)$$

Ниже входящие в уравнения (2), (3) параметры для кварца, коэсита и стишовита имеют соответственно индексы q , c , s . Введем безразмерную температуру $\tau = T/T_0$, тогда тепловые составляющие давления и энергии принимают вид

$$p_h(\rho, \tau) = \Gamma_0 \rho \xi(\tau - 1), \quad E_{ih}(\tau) = \xi(\tau - 1)$$

($\xi = c_v T_0$). При начальных условиях ($\rho = \rho_0$, $T = T_0$) составляющие давления и температуры равны нулю. Для энтропии имеем выражение [7]

$$S = c_v \ln [\tau(\rho_0/\rho)^{\Gamma_0}].$$

Термодинамический потенциал Гиббса задается формулой

$$G = H - ST,$$

где $H = E_i + p/\rho$ — энтальпия среды; E_i — внутренняя энергия.

Как и в работе [8], для удельной теплоемкости для всех фаз приняты одинаковые значения $c_v = 1,25$ кДж/(кг · К); для коэффициента Грюнайзена также принимаются одинаковые значения $\Gamma = 1,05$, несущественно отличающиеся от его значений в различных работах; для модуля объемного сжатия B_0 и показателя степени n имеющиеся в литературе данные для рассматриваемых фаз отрывочны и часто противоречивы. В настоящей работе для введенных параметров приняты следующие значения: $\rho_{0q} = 2,65$ г/см³,

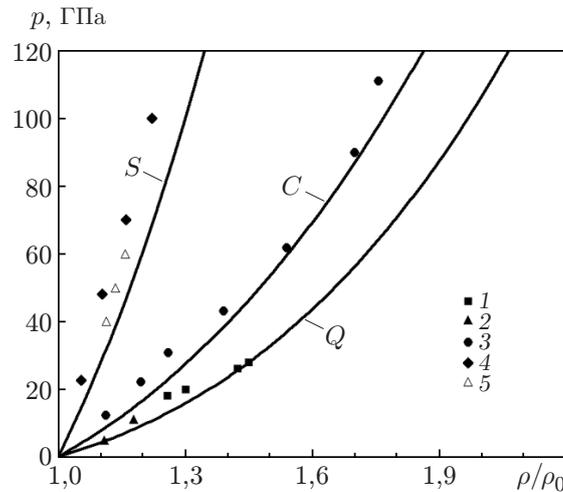


Рис. 1. Изотермы ($\tau = 1$) для кварца (Q), коэсита (C) и стишовита (S): линии — результаты расчета по формулам (2), (3) в данной работе, точки — данные других работ (1, 2, 4 — результаты расчета в [4], 3 — результаты экспериментов [9] для коэсита (ударная адиабата), 5 — результаты расчета в [10])

$\rho_{0c} = 2,92 \text{ г/см}^3$, $\rho_{0s} = 4,31 \text{ г/см}^3$, $B_{0q} = 37 \text{ ГПа}$, $B_{0c} = 70 \text{ ГПа}$, $B_{0s} = 260 \text{ ГПа}$, $n_q = 3,45$, $n_c = 2,85$, $n_s = 3$.

Результаты расчетов, полученные в настоящей работе и работах других авторов, представлены на рис. 1 в виде нормальных изотерм ($\tau = 1$) для кварца, коэсита и стишовита (для коэсита также приведены экспериментальные точки для ударной адиабаты). Выбор значений параметров определяется также тем, что модель должна описывать ударную адиабату материалов после фазового перехода. С учетом изложенного выше можно предположить, что при значениях $p > 80 \div 100 \text{ ГПа}$ результаты для кварца, коэсита и стишовита имеют в большей степени качественный характер по сравнению с результатами, полученными ранее для углерода.

Модель полиморфного превращения. Модель полиморфного превращения аналогична модели, использовавшейся в работе [1]; отличие заключается в том, что в настоящей работе рассматриваются различные варианты фазовых превращений.

Переход кварц — стишовит. Как отмечалось выше, из известных экспериментальных результатов используем ударную адиабату $D-U$ первого вещества — кварца. Аппроксимация проводилась с использованием (1) при $a_q = 4,72 \text{ км/с}$, $\lambda_q = 1,275$. Результаты для рассматриваемой пары фаз, полученные при значении пористости $m = 1$ (отношение плотности монолита к плотности образца), приведены на рис. 2. (Перечисленные экспериментальные данные приведены также в [15].)

Аналогично [1] рассчитывается состояние среды на фронте УВ:

$$U_1(D) = \frac{D - a_q}{\lambda_q}, \quad \rho_1(D) = \frac{\rho_{0q} D}{D - U_1(D)}, \quad p_1(D) = \rho_{0q} D U_1(D); \quad (4)$$

$$E_{i1}(D) = \frac{p_1(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_{0q}} - \frac{1}{\rho_1(D)} \right). \quad (5)$$

При этом упругая часть внутренней энергии определяется с помощью соотношений (3). Тогда можно определить тепловую составляющую внутренней энергии, температуру, энтропию и другие термодинамические характеристики.

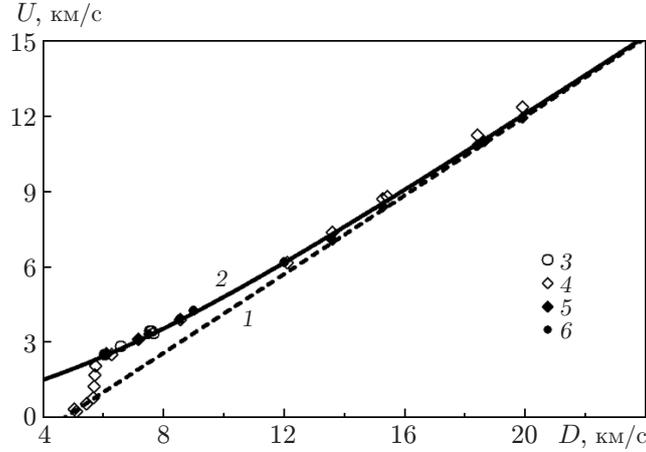


Рис. 2. Расчетные (линии) и экспериментальные ($m = 1$) (точки) зависимости массовой скорости среды от скорости УВ в случае перехода кварц — стишовит: 1 — линейная аппроксимация экспериментальных данных для ударной адиабаты кварца, 2 — массовая скорость U_2 стишовита после фазового перехода, 3 — данные [11], 4 — данные [12], 5 — данные [13], 6 — данные [14]

Будем полагать, что в любой точке ударной адиабаты возможен переход в фазу высокого давления, сопровождающийся разрушением старой и построением новой кристаллической структуры. Этот переход происходит при воздействии на решетку давления p_1 и сопровождается уменьшением упругой составляющей внутренней энергии. При статическом нагружении этот переход происходит очень медленно при постоянных давлении и температуре, что определяет конечную плотность новой фазы (при условии, что известны УС обеих фаз). Предположим, что результат ударно-волнового воздействия также определяется из условия равенства упругих составляющих давления обеих фаз. Тогда плотность $\rho_2(D)$ фазы высокого давления находим из уравнения

$$\frac{B_{0q}}{n_q} \left(\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0q}} \right)^{n_q} - 1 \right) = \frac{B_{0s}}{n_s} \left(\left(\frac{\rho_2(D)}{\rho_{0s}} \right)^{n_s} - 1 \right). \quad (6)$$

Заметим, что из уравнения (6) определяется только плотность $\rho_2(D)$ новой фазы. Итоговое давление в новой фазе отличается от $p_1(D)$, в силу того что при перестройке кристаллической решетки нарушаются условия сохранения потоков массы и импульса и как следствие возникает разрыв характеристик среды, т. е. фазовый скачок. Поскольку этот скачок связан с первой УВ, а процесс полагается стационарным, в системе, связанной с фронтом первой УВ, скачок неподвижен. Плотность $\rho_2(D)$ материала за этой волной находим из (6), остальные характеристики течения определяются из уравнений динамической совместности на этом скачке уплотнения:

$$\rho_2(D) = \rho_{0s} \left\{ \frac{B_{0q} n_s}{B_{0s} n_q} \left[\left(\frac{\rho_1(D)}{\rho_{0q}} \right)^{n_q} - 1 \right] + 1 \right\}^{1/n_s}; \quad (7)$$

$$U_2(D) = D(1 - \rho_{0q}/\rho_2(D)), \quad p_2(D) = p_1(D) + \rho_{0q} D(U_2(D) - U_1(D)); \quad (8)$$

$$E_{i2}(D) = E_{i1}(D) + \frac{p_1(D) + p_2(D)}{2} \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right). \quad (9)$$

Таким образом, определены характеристики состояния фазы высокого давления (стишовита). Полученный результат для массовой скорости $U_2(D)$ (кривая 2 на рис. 2) свидетельствует о том, что рассмотренная модель, как и в случае графита, достаточно точно

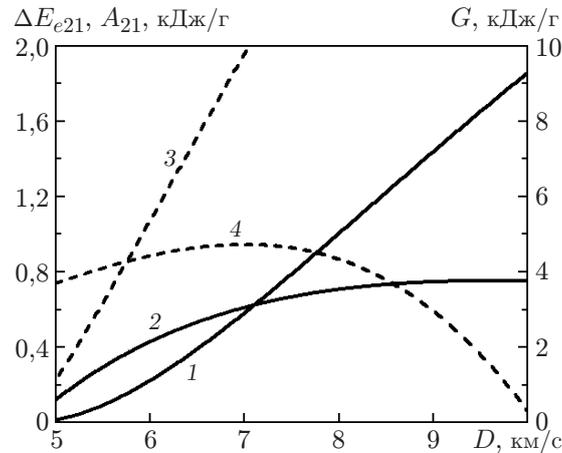


Рис. 3. Расчетные зависимости термодинамических характеристик от скорости УВ в случае перехода кварц — стишовит:

1 — ΔE_{e21} , 2 — A_{21} , 3 — G_1 , 4 — G_2

описывает экспериментальные данные, в том числе точку [13] (не показана на рис. 2), соответствующую очень высокой скорости $D = 33$ км/с. На рис. 2 видно, что фазовый переход происходит в области значений $D_* \approx 5,75$ км/с.

Из полученного в [1] условия осуществления полного полиморфного превращения

$$\Delta E_{e21}(D) \geq \frac{1}{2} p_1(D) \left(\frac{1}{\rho_1(D)} - \frac{1}{\rho_2(D)} \right) = A_{21}(D) \quad (10)$$

следует, что высвобождаемая удельная упругая энергия должна быть больше или равна той части удельной работы, которая совершается при сжатии вещества. Результаты расчетов входящих в (10) термодинамических характеристик показаны на рис. 3. Видно, что в данном случае условие (10) (кривые 1, 2) не соответствует данным эксперимента. На рис. 3 показаны также расчетные зависимости термодинамического потенциала Гиббса от скорости УВ для кварца $G_1(D)$ и стишовита $G_2(D)$. При этом условие равенства этих потенциалов, соответствующее термодинамическому равновесию фаз в статических условиях, реализуется при $D = D_*$. Следовательно, в отличие от рассмотренного в [1] графита, для кварца “запуск” механизма полиморфного перехода происходит при равенстве потенциалов Гиббса. При соответствующем этому случаю (см. рис. 3) значении скорости $\Delta E_{e21}(D_*) < A_{21}(D_*)$, т. е. высвобождаемой упругой энергии недостаточно для сжатия сразу всего материала, пересекающего фронт первой УВ. Таким образом, в области, приблизительно соответствующей диапазону значений $5,6$ км/с $\leq D \leq 5,9$ км/с на фазовой плоскости $D-U$, течение становится существенно неравновесным и, следовательно, выражения (7)–(9) для расчета фазового скачка в этой области несправедливы. Согласно рис. 3 при $D \geq 7$ км/с условие (10) вновь выполняется и указанные выражения справедливы (по-видимому, при более точных УС эта точка находится ближе к D_*).

Переход коэсит — стишовит. Для перехода коэсит — стишовит экспериментальных данных существенно меньше, чем для перехода кварц — стишовит. Известно две серии экспериментов [9, 16, 17], для которых синтезированы образцы коэсита с плотностью, близкой к расчетной. Практически все данные, полученные для перехода кварц — стишовит, справедливы для данной пары (с учетом изменения индекса для первого компонента). Поэтому сразу перейдем к рассмотрению результатов.

На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетные данные для ударной адиабаты в случае перехода коэсит — стишовит. Аппроксимация ветви ударной адиабаты

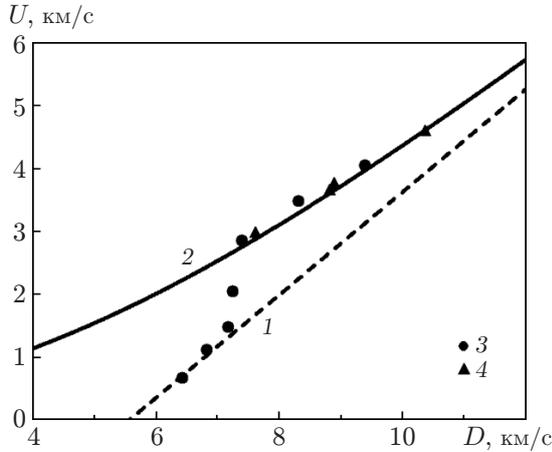


Рис. 4

Рис. 4. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости массовой скорости среды от скорости УВ в случае перехода коэсит — стишовит:

1 — линейная аппроксимация экспериментальных данных для ударной адиабаты коэсита, 2 — массовая скорость U_2 стишовита после фазового перехода, 3 — данные [9], 4 — данные [16, 17]

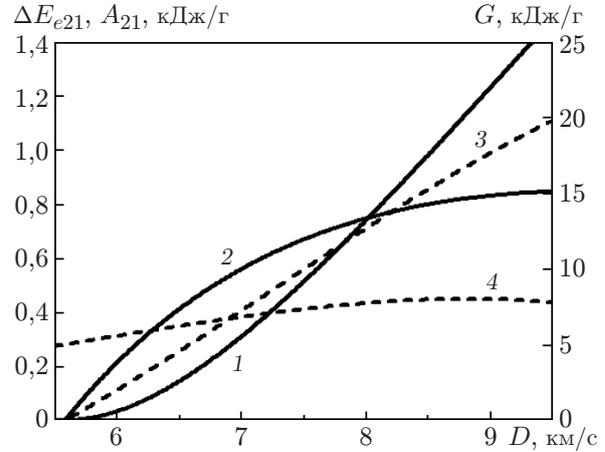


Рис. 5

Рис. 5. Расчетные зависимости термодинамических характеристик от скорости УВ в случае перехода коэсит — стишовит:

1 — ΔE_{e21} , 2 — A_{21} , 3 — G_1 , 4 — G_2

коэсита (линия 1) проведена с использованием (1) при $a_c = 5,58$ км/с, $\lambda_c = 1,22$; линия 2 соответствует расчетной ветви для стишовита. Результаты экспериментов показывают, что полиморфный переход коэсит — стишовит происходит в диапазоне скоростей УВ $7,0$ км/с $\leq D \leq 7,2$ км/с.

Результаты расчетов входящих в (10) термодинамических характеристик показаны на рис. 5. Видно, что, как и в случае перехода кварц — стишовит, условие (10) (кривые 1, 2) не описывает имеющиеся экспериментальные данные. Также на рис. 5 показаны расчетные зависимости термодинамического потенциала Гиббса $G(D)$ для каждой фазы (кривые 3, 4 для коэсита и стишовита соответственно). Видно, что точка, в которой потенциалы Гиббса равны, соответствует значению $D \approx 6,9$ км/с, близкому к диапазону скоростей, при которых происходит полиморфный переход коэсит — стишовит. Как и в случае перехода кварц — стишовит, получаем, что высвобождаемой упругой энергии недостаточно для превращения всего материала, пересекающего фронт первой УВ (кривая 2 на рис. 5 соответствует условию полного превращения вещества), и процесс также становится неравновесным. Согласно результатам расчета (см. рис. 5) модель вновь будет соответствовать процессу перехода при скоростях УВ $D \geq 8$ км/с.

Переход кварц — коэсит. Для перехода кварц — коэсит экспериментальные данные отсутствуют, поэтому рассматриваются только результаты расчетов в рамках предложенной модели. На рис. 6 приведены результаты для ветви ударной адиабаты коэсита (кривая 2); экспериментальные данные и их аппроксимация с помощью (1) такие же, как для пары кварц — стишовит. Видно, что при $D > 7$ км/с ветви практически совпадают, т. е. фазовый скачок в модели фактически отсутствует.

На рис. 7, как и на рис. 3, 5, представлены расчетные зависимости термодинамических характеристик обеих фаз. В отличие от рассмотренных выше переходов условие (10) выполняется первым при $D \approx 5,5$ км/с и, по-видимому, определяет запуск полного фазового перехода кварца в коэсит.

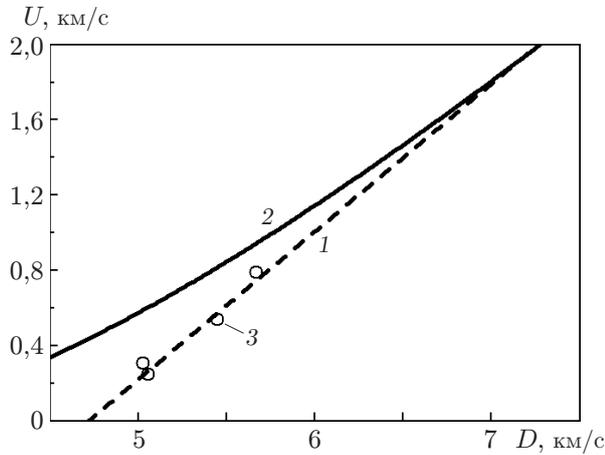


Рис. 6

Рис. 6. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости массовой скорости среды от скорости УВ в случае перехода кварц — коэсит:

1 — линейная аппроксимация экспериментальных данных для ударной адиабаты кварца, 2 — массовая скорость U_2 коэсита после фазового перехода, 3 — данные [12]

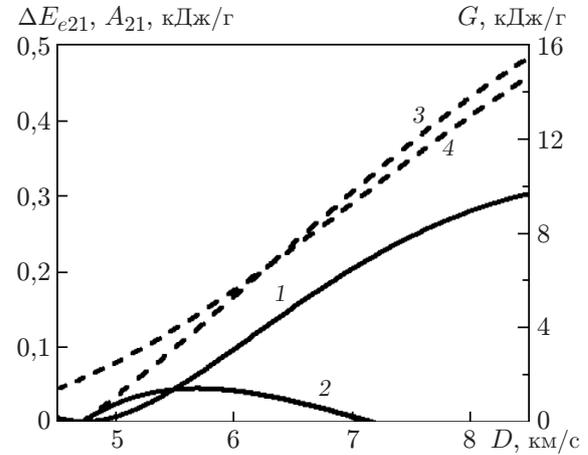


Рис. 7

Рис. 7. Расчетные зависимости термодинамических характеристик от скорости УВ в случае перехода кварц — коэсит:

1 — ΔE_{e21} , 2 — A_{21} , 3 — G_1 , 4 — G_2

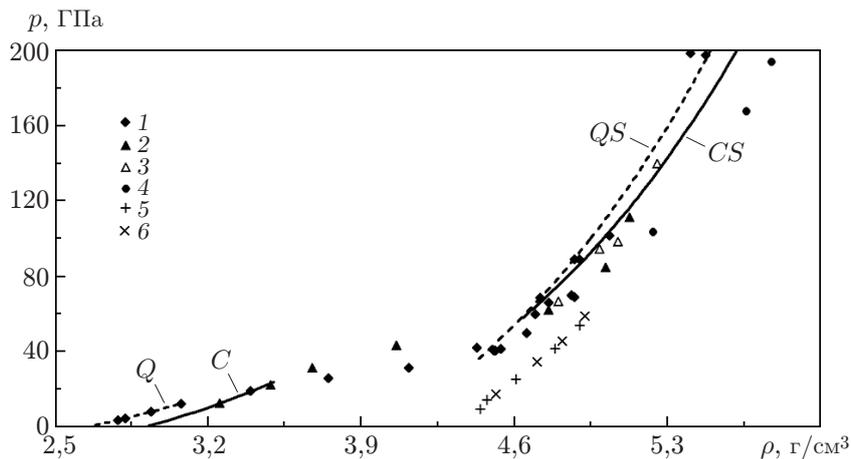


Рис. 8. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости давления от плотности на фронте первой УВ и после полиморфного перехода:

Q — расчет для кварца по формулам (4), C — расчет для коэсита по формулам (4), QS — расчет для перехода кварц — стишовит по формулам (7), (8), CS — расчет для перехода коэсит — стишовит по формулам (7), (8); 1 — данные [12], 2 — данные [9], 3 — данные [17], 4 — данные [17], 5 — данные [17, 18], 6 — данные [17, 19]

Равенство потенциалов Гиббса наблюдается при $D \approx 6,5$ км/с и, как показано далее, не определяет рассматриваемый фазовый переход.

Выясним, насколько точно рассматриваемая модель описывает ударную адиабату $p-\rho$ в первых фазовых переходах. Поскольку непосредственные измерения данных величин не проводились, будем сравнивать результаты расчетов по модели с расчетными значениями, которые приводятся в известных базах данных. Результаты расчетов по модели и “экспериментальные” (фактически расчетные) данные представлены на рис. 8. Помимо этих данных, соответствующих рассматриваемым фазовым переходам, на рис. 8 представлены также данные об ударно-волновом нагружении образцов стишовита [17] (точки 4) и результаты, полученные для стишовита на алмазных наковальнях [17–19] (точки 5, 6).

Анализ и обсуждение результатов исследования. Как и в случае с непористым графитом [1], рассматриваемая модель достаточно точно описывает кинематику процессов, т. е. скорости материалов после полиморфного превращения независимо от их агрегатного состояния (см. рис. 2, 4).

В непористом графите полиморфный переход происходит при $D \approx 8,2$ км/с ($p_1 \approx 42$ ГПа), определяется условием (10) и характеризуется полным превращением графита на фронте фазового скачка [1]. В непористом кварце переход в стишовит в модели происходит при $D \approx 5,75$ км/с ($p_1 \approx 31$ ГПа) и определяется равенством потенциалов Гиббса. При этом невыполнение условия (10) означает, что состояние среды становится неравновесным, поскольку весь кварц не может сразу перейти в стишовит. В этих условиях модель не описывает процесс в переходной области. Для случая коэсит — стишовит ситуация аналогична, при этом переход происходит при $D \approx 6,9$ км/с ($p_1 \approx 22$ ГПа).

В отличие от двух предыдущих переходов, в случае перехода кварц — коэсит условие (10) реализуется раньше, чем равенство потенциалов Гиббса (см. рис. 7), при $D \approx 5,5$ км/с ($p_1 \approx 9$ ГПа). Очевидно, что полиморфный переход будет проходить при данном значении давления p_1 (так как, например, при квазистатическом нагружении коэсит можно получить из кремнеземсодержащих смесей при температуре, превышающей 800 °С, и давлении $3,5 \div 13,5$ ГПа [20]), причем в новую фазу на фронте фазового скачка переходит весь кварц, пересекающий фронт первой УВ.

Приведем физическое обоснование непосредственного перехода кварца в стишовит, минуя коэсит, которое отсутствует в более ранних работах. Согласно сказанному выше коэсит образуется в узком диапазоне значений скорости УВ (в окрестности $D \approx 5,5$ км/с, поскольку согласно экспериментам при $D \approx 5,75$ км/с кварц переходит в стишовит) и может быть сохранен, если при быстрой разгрузке вещества удастся “закалить” эту фазу. Такой выбор варианта перехода в стишовит обусловлен энергетическими причинами: рассчитанная по формуле (3) удельная упругая (потенциальная) энергия конечной фазы после перехода для стишовита существенно меньше, чем для коэсита (например, при $D = 5,75$ км/с $E_{e21} = 0,023$ кДж/г и $E_{e21} = 0,104$ кДж/г соответственно).

Проанализируем полученные с использованием модели результаты расчета ударной адиабаты $p-\rho$ рассмотренных материалов. На рис. 8 видно, что приводимые в базах данных значения p и ρ после фазового перехода в целом незначительно превышают (особенно плотность) соответствующие значения, полученные с использованием модели (в [1] для графита наблюдалось, наоборот, занижение значений). Следует отметить, что расчетные кривые для стишовита, соответствующие переходам кварц — стишовит и коэсит — стишовит, при $p \leq 100 \div 120$ ГПа практически совпадают. При более высоком давлении указанные кривые расходятся, что может быть обусловлено неточностью используемых УС. На рис. 8 приведены также результаты для ударной адиабаты $p-\rho$, полученные в работах [17–19] для образцов стишовита при их ударно-волновом нагружении и на алмазной наковальне. Эти результаты смещены вправо (относительно расчетных кривых сдвиг со-

ставляет приблизительно $0,35 \div 0,40$ г/см³ и несколько меньше — относительно значений, приводимых в базах данных).

На основе сказанного выше можно сделать вывод, что рассмотренная модель полиморфного превращения вещества при ударно-волновом воздействии удовлетворительно описывает переход, причем многие его характеристики удается достоверно описать количественно. Эти результаты получаются при использовании приближенных УС различных фаз рассмотренных веществ. Кроме того, часто возникает проблема, связанная с линейной аппроксимацией (1) экспериментальных данных для фазы вещества, нагружаемой УВ. Эта проблема, рассмотренная в [1], обусловлена малым количеством экспериментальных данных. В частности, в настоящей работе аппроксимация для кварца проводилась по четырём точкам (см. рис. 2), для коэсита — по трём (см. рис. 4).

Исследуем процесс фазового перехода в случае, когда сразу не происходит полного превращения вещества, пересекающего фронт УВ. В данном случае модель некорректна, поскольку за фронтом УВ состояние вещества становится неравновесным, а процесс соответственно нестационарным. Попытки построить модели, описывающие кинетику фазового перехода в условиях нестационарного процесса, предпринимались неоднократно (см., например, [4, 21, 22] и другие работы). В этих моделях использовалось уравнение, с помощью которого тем или иным способом задавалась доля вещества, перешедшего в новую фазу. Однако ни одна из моделей не является общепризнанной, что, по-видимому, объясняется следующим образом: поскольку указанное выше уравнение “не соотносит путь перехода с фундаментальными термодинамическими величинами, оно не дает никакого нового представления о базовом механизме перехода” [21].

Несмотря на то что рассматриваемая модель становится несправедливой, с ее помощью можно качественно описать процесс полиморфного превращения в нестационарной области. Результаты экспериментов показывают (см. рис. 2), что переход кварц — стишовит происходит в диапазоне значений $D \approx 5,7 \div 5,9$ км/с. Согласно рис. 3 при любом значении D из этого диапазона доля кварца, переходящего в стишовит, должна составлять приблизительно 40 % объема кварца, пересекающего в единицу времени фронт УВ. Обозначим время получения “первой партии” стишовита через Δt (в работе [1] этот промежуток соответствовал времени возникновения фазового скачка) и предположим, что через указанный промежуток времени доля кварца, полностью перешедшего в стишовит, приблизительно равна 40 % и процесс превращения продолжается. Поскольку при превращении каждого элементарного объема кварца локально увеличиваются давление и массовая скорость, возникают новые зародыши перехода, что, в свою очередь, вызывает лавинообразный переход оставшейся части кварца. Таким образом, за фронтом УВ формируется область с большим градиентом термодинамических характеристик течения. При увеличении скорости УВ ($D > 5,9$ км/с) эта нестационарная область постепенно переходит в стационарный (относительно УВ) фазовый скачок [1].

Аналогичный сценарий, по-видимому, реализуется в непористом графите при увеличении (начиная с некоторого значения) начальной температуры образца и в пористом графите (в определенном диапазоне значений пористости). Эти предположения основаны на экспериментальных данных [23–25], свидетельствующих, с одной стороны, об уменьшении давления (и соответственно скорости УВ), при котором начинается фазовый переход в сплошном графите, с другой стороны — об аналогичном эффекте при увеличении пористости графита. В обоих случаях динамические значения температуры увеличиваются, что, в свою очередь, приводит к дополнительному ослаблению кристаллической связи и уменьшению давления фазового перехода. При этом полагается, что графит или другое вещество еще не перешли в квазижидкое состояние.

В предположении, что полное время фазового превращения в кварце в указанной нестационарной области приблизительно такое же, как в графите при аналогичных условиях ($0,2 \div 0,3$ мкс [25]), в случае перехода кварц — стишовит ширина этой области не превышает $1,5 \div 2,0$ мм.

Степень достоверности (недостоверности) представленного качественного описания возникновения нестационарной области и протекающих в ней процессов можно установить путем проведения для этой области точных численных расчетов и (или) прецизионных экспериментальных исследований.

Заключение. Представлена модель, впервые связывающая полиморфное превращение кристаллического вещества на фронте УВ с изменением его упругой энергии. В модели полагается, что фазовый переход происходит за фронтом УВ и дополнительное сжатие вещества до плотности новой фазы осуществляется за счет величины энергии, на которую уменьшается упругая энергия вещества при переходе в новую фазу. В некоторых случаях (например, непористый или почти непористый графит — алмаз и кварц — коэсит) переход происходит в стационарной (относительно первой УВ) ударной волне (фазовом скачке), возникающей позади первой в непосредственной близости от нее, в момент, когда уменьшение упругой энергии равно (или больше) работе сил давления, совершаемой при сжатии вещества при постоянных давлении и температуре (условие (10)). При этом итоговая плотность новой фазы определяется из равенства упругих давлений двух фаз, а остальные термодинамические характеристики — из уравнений динамической совместности на фронте фазового скачка.

В других случаях (например, кварц — стишовит, коэсит — стишовит) фазовый переход начинается при равенстве термодинамических потенциалов Гиббса обеих фаз при определенной скорости УВ. При этом разность упругих энергий меньше работы сил давления, необходимой для превращения всего вещества в новую фазу. В результате переход осуществляется постепенно в достаточно узкой (как по значениям скорости волны, так и по ее протяженности) нестационарной области с большим градиентом термодинамических характеристик течения. При увеличении скорости УВ эта область сужается и при выполнении условия (10) превращается в указанный выше фазовый скачок.

Диапазон давлений, в котором представленная модель является справедливой, в данном случае совпадает с диапазоном, в котором справедливы принятые уравнения состояния веществ. Модель перестает работать в случае, когда уже в первой УВ меняется агрегатное состояние вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кинеловский С. А.** Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне. 1. Углерод // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 4. С. 141–150.
2. **Hemley R. J., Prewitt C. T., Kingma K. J.** High pressure behavior of silica // Rev. Mineral. 1994. V. 29. P. 41–82.
3. **Трунин Р. Ф.** Исследования экстремальных состояний конденсированных веществ методом ударных волн. Уравнения Гюгонио. Саров: Всерос. науч.-исслед. ин-т эксперим. физики, 2006.
4. **Swegle J. W.** Irreversible phase transitions and wave propagation in silicate geologic materials // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 1563–1579.
5. **Подурец М. А., Трунин Р. Ф.** Особенности ударной сжимаемости двуокиси кремния как проявление особенностей кинетики фазовых превращений // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 98–101.
6. **Трунин Р. Ф.** Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн (лабораторные исследования) // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171, № 4. С. 387–414.

7. **Зельдович Я. Б.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. М.: Наука, 1966.
8. **Воропинов А. И., Подурец М. А.** Структура фронта ударной волны в кварце в области фазового перехода кварца в стишовит // ПМТФ. 1980. № 6. С. 70–78.
9. **Подурец М. А., Симаков Г. В., Телегин Г. С., Трунин Р. Ф.** Полиморфизм кремнезема в ударных волнах и уравнение состояния коэсита и стишовита // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1981. № 1. С. 16–25.
10. **Nishihara Y., Nakayama K., Takahashi E., et al.** P – V – T equation of state of stishovite to the mantle transition zone conditions // Phys. Chem. Mineral. 2005. V. 31, N 10. P. 660–670.
11. **LASL shock Hugoniot data** / Ed. by S. P. Marsh. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
12. **Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Подурец М. А. и др.** Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1971. № 1. С. 13–20.
13. **Трунин Р. Ф.** Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164, № 11. С. 1215–1237.
14. **Альтшулер Л. В., Трунин Р. Ф., Симаков Г. В.** Ударное сжатие периклаза и кварца и состав нижней мантии Земли // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1965. Т. 29, № 10. С. 1–6.
15. **Электронная база данных ударно-волновых экспериментов.** [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/catsearch.php>.
16. **Luo S.-N., Mosenfelder J. L., Asimow P. D., Ahrens T. J.** Direct shock wave loading of stishovite to 235 GPa: implications for perovskite stability relative to an oxide assemblage at lower mantle conditions // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29, N 14. P. 361–365.
17. **Люо Ш.-Н., Мосенфелдер Дж. Л., Асимов П. Д., Аренс Т. Дж.** Стишовит и его значение для геофизики. Новые результаты ударно-волновых экспериментов и численного моделирования // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 4. С. 475–480.
18. **Hemley R. J., Shu J., Carpenter M. A., et al.** Strain/order parameter coupling in the ferroelastic transition in dense SiO_2 // Solid State Comm. 2000. V. 114, N 10. P. 527–532.
19. **Panero W. R., Benedetti L. R., Jeanloz R. J.** Equation of state of stishovite and interpretation of SiO_2 shock-compression data // J. Geophys. Res. 2003. V. 108, N B1. P. 51–57.
20. **Горшков В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. М.: Высш. шк., 1988.
21. **Boettger J. C.** New model for the shock-induced α -quartz \rightarrow stishovite phase transition in silica // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 5500–5508.
22. **Подурец М. А.** Эволюция ударной волны в кварце в области фазового перехода в стишовит. Расчеты по гидродинамической модели тензогенной кинетики // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Теорет. и прикл. физика. 1998. Вып. 1. С. 3–24.
23. **McQueen R. G., Marsh S. P.** Hugoniots of graphytes of various initial densities and the equation of state of carbon // Behavior of dense media under high dynamic pressures: Proc. of Symp. on the behavior of dense media under high dynamic pressures, Paris (France), Sept. 1967. N. Y.: Gordon and Breach, 1968. P. 207–216.
24. **Gust W. H.** Phase transition and shock-compression parameters to 120 GPa for three types of graphite and for amorphous carbon // Phys. Rev. B. 1980. V. 22, N 6. P. 4744–4749.
25. **Жук А. З., Иванов А. В., Канель Г. И.** Исследование кинетики фазового перехода графит — алмаз // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29, № 3. С. 486–493.

*Поступила в редакцию 15/IV 2020 г.,
после доработки — 17/VI 2020 г.
Принята к публикации 27/VII 2020 г.*