

## К ОПИСАНИЮ АДИАБАТЫ ГЮГОНИО СМЕСИ КВАРЦА С АЛЮМИНИЕМ

И. М. Воскобойников

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, voskob@chph.ras.ru

Проведены расчеты адиабат Гюгонии смесей кварца с алюминием с учетом и без учета химического взаимодействия компонентов за фронтом волны. Показано, что результаты экспериментов при давлениях выше 25 ГПа могут быть объяснены не только более быстрым фазовым переходом кварца в стишовит в смеси, но и образованием за фронтом волны оксидов алюминия и кремния.

Ключевые слова: смеси алюминия и магния с кварцем, адиабата Гюгонии (ударная адиабата), фронт ударной волны.

В [1] определены адиабаты Гюгонии (ударные адиабаты) смесей кварца с алюминием. Целью работы было исследование процесса фазового превращения кварца  $\text{SiO}_2$  в стишовит при высоких давлениях. Предполагалось отсутствие химического взаимодействия за фронтом волны компонентов, адиабаты которых в координатах «давление — массовая скорость» относительно близки. По адиабатам смесей рассчитывалась зависимость «удельный объем — давление кварца» в предположении аддитивности удельных объемов компонентов смеси. Полученная таким образом зависимость (см. рис. 1, взятый из [1]) отлича-

ется от адиабаты кварца при давлениях ниже  $40 \div 50$  ГПа, что объяснялось большей степенью перехода кварца в стишовит при равных давлениях в случае сжатия в смеси.

Поскольку размер частиц использованных порошков компонентов был около 10 мкм, предположение об отсутствии химических взаимодействий за фронтом волны не кажется единственно возможным. В реакции  $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяется тепло при уменьшении удельного объема. Начальные плотности беспористых образцов исходного стехиометрического (62.5 %  $\text{SiO}_2$ /37.5 % Al) и конечного (70.9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /29.1 % Si) состава равны 2.67 и 3.29 г/см<sup>3</sup> соответственно. Разность энтальпий образования составляет 611 кал/г. Исследованные в [1] составы можно рассматривать как разбавление алюминием стехиометрической смеси в соотношениях 80/20, 64/36 и 48/52.

С использованием адиабат Гюгонии корунда и кремния из [2–5] были оценены адиабаты смесей кварца и алюминия в соотношениях 50/50, 40/60 и 30/70. Оценки проведены при том же, что в [1], допущении об аддитивности удельных объемов смесей при равном давлении на адиабатах Гюгонии компонентов. Предположение о близости удельных объемов компонентов на их адиабатах и в смеси связано с малостью коэффициента термического расширения компонентов в кристаллической фазе. Скорость распространения волны  $u_s$  и массовая скорость  $u_p$  за фронтом определяются соотношениями  $u_s = v_0 \sqrt{p(v_0 - v)}$ ,  $u_p = \sqrt{p(v_0 - v)}$ , где  $p$  — давление,  $v_0$  и  $v$  — начальный и конечный удельный объем (в случае реакции для конечного объема продуктов превращения).

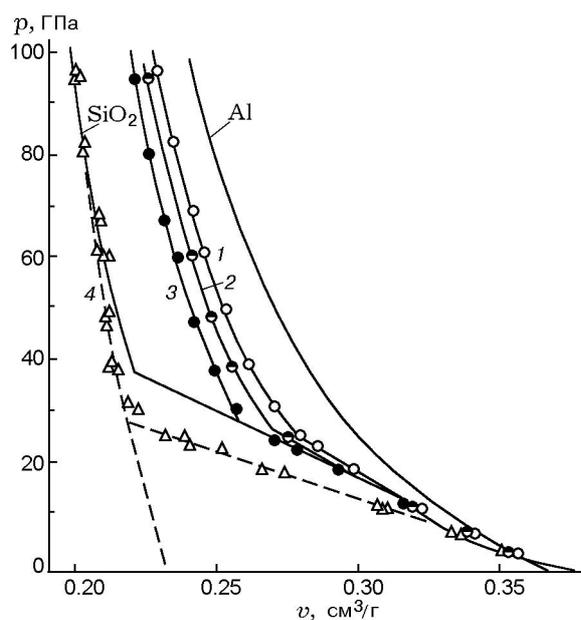


Рис. 1.  $p$ - $v$ -Диаграмма:

$\text{SiO}_2/\text{Al}$ : 1 — 50/50, 2 — 40/60, 3 — 30/70, штриховая линия 4 — аддитивный пересчет на кварц

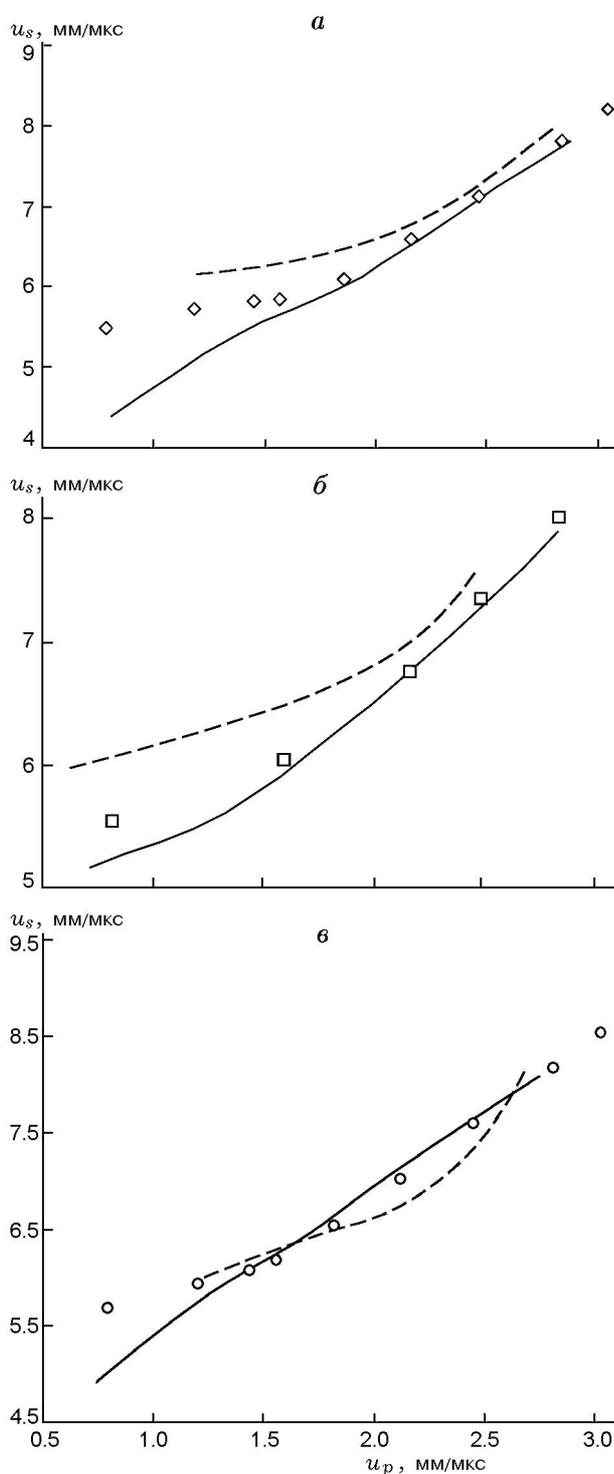


Рис. 2. Сравнение адиабат Гюгоньо смесей  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  50/50 (а), 60/40 (б), 70/30 (в), рассчитанных без учета превращения (штриховые линии) и с учетом превращения (сплошные линии), с данными эксперимента [1] (значки)

На рис. 2 приведены адиабаты Гюгоньо смесей кварца с алюминием, рассчитанные при отсутствии и завершении химического превращения, а также представлены для сравнения экспериментальные данные [1]. При  $p > 25$  ГПа ( $u_p > 1.7$  мм/мкс для смеси кварца с алюминием состава 50/50,  $u_p = 1.6$  мм/мкс для смеси 40/60 и  $u_p = 1.5$  мм/мкс для смеси 30/70) экспериментальные значения близки к рассчитанным в предположении превращения. При меньших давлениях они либо находятся между рассчитанными в разных вариантах, либо, например, для смеси 30/70, близки к рассчитанным в отсутствие превращения.

Температура стехиометрического состава из-за превращения превышает 2000 К, а значит, кремний, исходя из фазовой диаграммы (см., например, [6]), может находиться в жидкой фазе. Поскольку адиабата Гюгоньо жидкой фазы, по-видимому, не определялась, в проведенных оценках использовалась адиабата кристаллического кремния, что, конечно, создает некоторую неопределенность.

При  $p < 40$  ГПа в [1] допускалась большая степень перехода кварца в стишовит в смешанном образце. С учетом проведенных выше оценок изменение удельного объема смеси кварца с алюминием за фронтом волны может иметь несколько объяснений, причем предположение о большей степени перехода кварца в стишовит не кажется предпочтительным. Как и предлагалось в [1], для уточнения ситуации желательно проведение дополнительных опытов с разными дисперсностями компонентов смеси, поскольку при этом будет меняться скорость химического превращения за фронтом волны.

При  $p > 40$  ГПа различие удельных объемов из-за химического превращения и фазового превращения кварца — стишовит в исходной смеси невелико. Оно существенно больше для смеси кварца с магнием состава 55.2/44.8 ( $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$ ), что находит отражение в виде рассчитанных в тех же предположениях, что и для смесей кварца с алюминием, адиабат Гюгоньо в отсутствие и при наличии химического превращения (см. рис. 3). Начальные плотности беспористых образцов исходного стехиометрического (55.2 %  $\text{SiO}_2/44.8$  % Mg) и конечного (74.2 % MgO/25.8 % Si) состава равны 2.06 и 3.07 г/см<sup>3</sup> соответственно. Разность энтальпий образования составляет 735 кал/г, чему соответствует прирост температуры из-за превращения до 2700 К. Определение

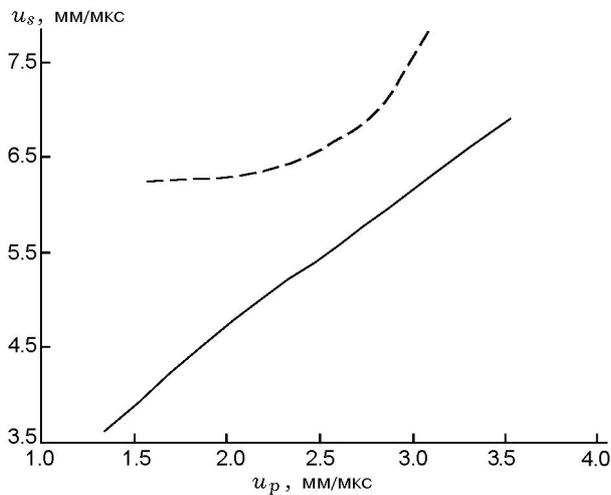


Рис. 3. Адиабаты Гюгонио смеси  $2\text{Mg} + \text{SiO}_2$ , рассчитанные при отсутствии химического превращения (штриховая линия) и его протекании (сплошная линия) за фронтом волны

адиабаты Гюгонио для смеси кварца с магнием дало бы дополнительные данные к оценке исходного предположения в постановке исследования в [1] об отсутствии химического превращения, поскольку изменение удельного объема из-за химического превращения при  $p > 40$  ГПа ожидается большим, чем вследствие фазового перехода оксида кремния.

Дополнительным моментом является уточнение эффекта из-за неопределенности в описании образующегося за фронтом волны кремния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Подурец М. А., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. Ударная сжимаемость кварца в смеси с алюминием // Физика Земли. 1988. № 4. С. 28–32.
2. McQueen R. G., Fritz J. N., Marsh S. R. On the composition of the earth's interior // J. Geophys. Res. 1964. V. 69. P. 2947.
3. Павловский М. Н. Образование металлических модификаций германия и кремния в условиях ударного сжатия // Физика твердого тела. 1967. Т. 9, вып. 11. С. 3192–3197.
4. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001.
5. Gust W. H., Royce E. B. Axial yield strengths and two successive phase transition stresses for crystalline silicon // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, N 5. P. 1897–1905.
6. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.