

6. Бумагин Г. И., Авдеев Н. П., Дудов А. Ф., Борисов В. А. Исследование ступени понно-конвекционного насоса с погашением короны пульсирующим напряжением // Изв. вузов. Сер. Энергетика.— 1984.— № 11.
7. Митропольский Ю. А. Метод усреднения в нелинейной механике.— Киев: Наук. думка, 1971.
8. Нагорный В. С. Электрофлюидные преобразователи.— М.: Судостроение, 1987.

г. Омск

Поступила 30/X 1990 г.,
в окончательном варианте — 11/II 1991 г.

УДК 539.893 : 620.181

Г. Е. Богданов, А. П. Рыбаков

АНОМАЛИИ УДАРНОЙ СЖИМАЕМОСТИ ВОДЫ

Произведена обработка известных экспериментальных данных по ударно-волновой сжимаемости воды. Результаты аппроксимированы тремя отрезками прямых в координатах волновая — массовая скорости. Вычисленные значения температуры ударно-сжатой воды сопоставлены с кривой плавления льда VII. Получено, что изломы на ударной адиабате в ($D - u$)-соотношении соответствуют точкам пересечения ударной адиабаты воды с кривой фазового равновесия вода — лед VII. Сопоставление этих результатов с данными других авторов, исследовавших свойства ударно-сжатой воды, позволяет заключить, что ударная адиабата воды заходит в область твердой фазы льда VII.

Изучение ударно-волновой сжимаемости различных веществ выявило общую черту. Ударные адиабаты, т. е. кривые зависимости, например, давление — объем, не являются гладкими. Наличие точек излома либо сдвига сопоставляют с фазовыми переходами, т. е. со структурными изменениями кристаллической решетки либо с изменениями электронной структуры в атомах (см., например, [1, 2]). В большинстве случаев ударную адиабату строят, измеряя значения кинематических параметров ударной волны: скорости фронта волны (волновой скорости) и скорости частиц вещества за фронтом ударной волны (массовой скорости). Поэтому негладкость ударной адиабаты отражается на ходе зависимости между волновой и массовой скоростями.

Вода как наиболее распространенное вещество на Земле, естественно, привлекает интерес исследователей, который, с одной стороны, сугубо академический, относящийся к фундаментальной теории поведения веществ при высоких давлениях, с другой — обусловлен необходимостью решения целого ряда прикладных задач. Многие задавались вопросом о взаимном расположении кривых ударной сжимаемости воды и кривой равновесия жидкость — твердая фаза. До последнего времени нет однозначного ответа на вопрос, «заходит» ли ударная адиабата воды в область твердого состояния? Иллюстрацией этому служит рис. 1, где в координатах температура T — давление p изображены кривая плавления льда VII по результатам [3] (штриховая линия) и ударные адиабаты по данным разных авторов (сплошные линии): 1 из [4], 2 — [5], 3 — [6], 4 — [7], 5 — [8], 6 — [9], 7 — [10], 8 — [11]. Крестиком показана точка (из [10]) пересечения ударной адиабаты воды и кривой плавления льда VII, линией 8 — значение давления (из [11]), при котором зафиксирован фазовый переход ударно-сжатой воды. Эта неоднозначность обусловлена как некорректным экспериментальным соотношением волновая — массовая скорость, т. е. некорректной зависимостью давление — объем при ударно-волновом сжатии, так и различием представлений, положенных в основу уравнений состояния воды при вычислении температуры. Имеющиеся данные послужили толчком к выполнению настоящей работы, т. е. к получению ответа на вопрос: пересекает ли ударная адиабата воды область существования льда VII? В пользу положительного ответа на этот вопрос говорят имеющиеся результаты.

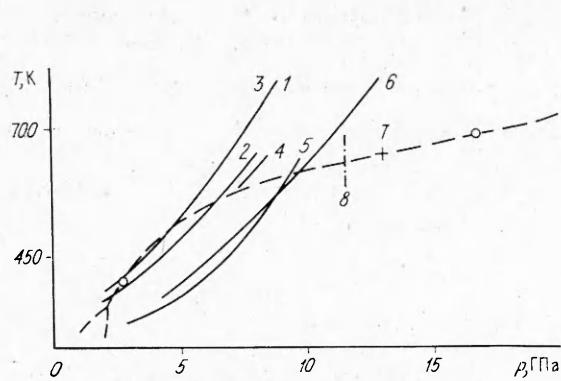


Рис. 1

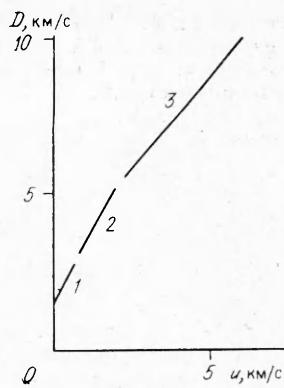


Рис. 2

1. Зарегистрированный фазовый переход в воде по излому ударной адиабаты при $p = 11,5$ ГПа [11].

2. Зарегистрированные фазовые переходы по изменению вязкости ударно-сжатого вещества [12—14]. Экспериментальные значения вязкости ударно-сжатой воды, полученные в [13], позволили авторам [13] сделать заключение, что в диапазоне давлений 8,0 ... 15,0 ГПа вода находится в твердой фазе. Этот диапазон может измениться, если учесть, что в [13] измерены давление и вязкость, а значения температур взяты по расчетам [6].

3. Измеренная экспериментально температура ударно-сжатой воды при $p \sim 30,0 \dots 40,0$ ГПа [7, 15]. Экспериментальные значения ее оказались на $\sim 10\%$ ниже рассчитанных [6]. Расчетная ударная адиабата [6] в координатах температура — давление захватывает область льда VII в интервале давлений 3,0 ... 4,5 ГПа. Учитывая, что реальные температуры ниже рассчитанных в [6], можно ожидать расширения диапазона давлений, в котором пересекаются ударная адиабата воды и кривая плавления льда VII.

4. Результаты [10], где определена точка пересечения ударной адиабаты воды с кривой плавления льда VII: $T = 645$ К, $p = 13$ ГПа.

Отметим, что при исследовании оптических свойств ударно-сжатой воды не было замечено изменения этих свойств в диапазоне 3,0 ... 10,0 ГПа [16], а также 4,0 ... 30,0 ГПа [17]. Это послужило основанием авторам [7, 15] сделать заключение, что всюду на ударной адиабате вода остается в жидкой фазе. Однако результаты [11] по изменению прозрачности ударно-сжатой воды при $p = 11,5$ ГПа подтвердили версию о фазовом переходе, основанную на изломе при этом давлении ударной адиабаты воды.

В настоящей работе решение поставленного вопроса сводится к построению ударной адиабаты воды в виде соотношения волновая — массовая скорость, а также кривой ударного сжатия в координатах температура — давление (которая сопоставлена с кривой фазового равновесия воды) на основе данного соотношения и уравнения состояния воды.

Соотношение ($D - u$) получено путем обработки имеющихся экспериментальных результатов. Ударную сжимаемость воды исследовали достаточно много авторов [1, 4, 8, 11, 18—31]. Их результаты, представленные в плоскости волновая D — массовая u скорости, распадаются на три участка, каждый из которых можно аппроксимировать линейным соотношением. Такая кусочно-линейная аппроксимация проведена по методу наименьших квадратов из условия обеспечения наименьших значений среднеквадратических ошибок на каждом участке. На рис. 2 приведен график ($D - u$)-соотношения в экспериментально изученном диапазоне. В таблице даны значения коэффициентов c_0 и β в ($D - u$)-соотношении:

$$(1) \quad D = c_0 + \beta u,$$

а также значения среднеквадратической ошибки скорости ударной волны σ_D .

c_0 , км/с	β	σ_D , км/с	Диапазон u , км/с
1,45	2,166	0,094	$0 < u < 0,7$
1,879	1,680	0,19	$0,75 < u < 2$
2,963	1,185	0,19	$2,2 < u < 9$

Анализ диаграмм на рис. 1 и экспериментальной адиабаты на рис. 2 позволяет высказать предположение, что участки 1 и 3 ($D - u$)-соотношения соответствуют ударному сжатию жидкой воды, а участок 2 может быть либо ударной адиабатой твердой фазы — льда VII, либо ударной адиабатой смеси двух фаз: жидкой и твердой. В таком случае построение уравнения состояния для участка 2 весьма затруднительно. Следовательно, оценка температуры в состояниях на этом участке будет давать неоднозначные значения. Поэтому будем рассчитывать температуру жидкой фазы на участках 1 и 3. Определение температуры производилось по уравнению состояния, взятому из [9]. Зависимость между параметрами ударно-сжатого состояния давлением p и плотностью ρ находилась с помощью закона сохранения импульса на фронте волны, по соотношению (1) и значениям коэффициентов c_0 и β из таблицы. Для низкотемпературного участка 1 адиабаты кривая холодного сжатия взята из [32]. Тестовой точкой служило начальное состояние при нормальных условиях. Параметры точки пересечения этого участка ударной адиабаты с кривой плавления льда VII следующие: $T = 400$ К, $p = 2,7$ ГПа. Для высокотемпературного участка использована формула уравнения состояния из [9]. Первоначально выполнены тестовые расчеты соответствия вычисленных температур имеющимся значениям [15, 27]. При этом учтено, что в рассматриваемом диапазоне изменения параметров состояния воды вклад в давление и внутреннюю энергию теплового возбуждения электронов крайне незначителен. Далее по уравнению состояния из [9] с учетом значений c_0 и β , указанных в таблице для участка 3 адиабаты, рассчитаны значения температур на ударной адиабате воды в окрестности кривой плавления льда VII. Координаты точки пересечения высокотемпературного участка 3 ударной адиабаты воды и кривой льда VII следующие: $T = 695$ К, $p = 16,7$ ГПа.

Полученные точки пересечения ударной адиабаты с кривой плавления льда VII отмечены кружками на рис. 1. В действительности каждое пересечение ударной адиабаты с кривой плавления характеризуется диапазоном давлений и температур. Учитывая эти значения, а также результаты [10, 11], можно считать, что ударная адиабата пересекает границу лед VII — вода в диапазоне давлений $\sim 12 \dots 16$ ГПа. В таблице значение коэффициента вариации давления в этом диапазоне равно 3,5 %. Тогда данный диапазон давлений отвечает интервалу $\pm 4\sigma_p$. Более корректная оценка каждого из диапазонов давлений и температур пересечения ударной адиабаты и кривой плавления должна быть выполнена по участку 2 ($D - u$)-соотношения с включением в уравнение для внутренней энергии слагаемого, учитывающего теплоту плавления льда VII на участке пересечения кривой фазового равновесия лед VII — вода. Неопределенность, возникающая при этом, заключается в оценке долей твердой и жидкой фаз в состоянии ударного сжатия в диапазоне давлений участка 2 ударной адиабаты воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений // УФН.— 1965.— № 2.
2. Зельдович Я. Б., Райзнер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
3. Pistorius Carl W. F. T., Pistorius Martha C., Blakey J. P., Admiraal L. J. Melting curve of Ice VII to 200 kbars // J. Chem. Phys.— 1963.— N 3.

4. Gurtman G. A., Kirschand J. W., Hastings C. R. Analytical equation of state for water compressed to 300 kbars // *J. Appl. Phys.* — 1971. — N 2.
5. Comperthwaite M., Shaw R. Equation of state for liquids. Calculation of shock temperature of carbon tetrachloride, nitromethane and water in the 100-kbar region // *J. Chem. Phys.* — 1970. — N 2.
6. Rice M. H., Walsh J. M. Equation of state water to 250 kilobars // *J. Chem. Phys.* — 1957. — N 4.
7. Кормер С. Б., Юшко К. Б., Кришкевич Г. В. Фазовые превращения воды в лед VII при ударном сжатии // ЖЭТФ. — 1968. — Т. 54, № 6.
8. Баканова А. А., Зубарев В. Н., Сутулов Ю. Н., Трунин Р. Ф. Термодинамические свойства воды при высоких давлениях и температурах // ЖЭТФ. — 1975. — Т. 68, № 3.
9. Замышляев Б. В., Менжулин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара // ПМТФ. — 1971. — № 3.
10. Schroeder Ronald C., Mc Master William H. Compression freezing and melting of water and ice // *J. Appl. Phys.* — 1973. — N 6.
11. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами // ДАН СССР. — 1958. — Т. 121, № 1.
12. Сахаров А. Д., Зайдель Р. М., Минеев В. Н., Олейник А. Г. Экспериментальное исследование устойчивости ударных волн и механических свойств вещества при высоких давлениях и температурах // ДАН СССР. — 1964. — Т. 159, № 5.
13. Минеев В. Н., Зайдель Р. М. Вязкость воды и ртути при ударном нагружении // ЖЭТФ. — 1968. — Т. 54, № 6.
14. Минеев В. Н., Савинов Е. В. Вязкость и температура плавления алюминия, свинца и хлористого натрия // ЖЭТФ. — 1967. — Т. 52, № 3.
15. Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков // УФН. — 1968. — № 4.
16. Walsh J. M., Rice M. H. Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves // *J. Chem. Phys.* — 1957. — N 4.
17. Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Синицын М. В., Юшко К. Б. Исследование оптических свойств прозрачных веществ при сверхвысоких давлениях // ДАН СССР. — 1961. — Т. 138, № 6.
18. Шарипджанов И. И., Альтшулер Л. В., Брускин С. Б. Аномалии ударной и изоэнтропической сжимаемости воды // ФГВ. — 1983. — № 5.
19. Cook M. A., Keyes R. T., Ursenbach W. O. Measurements of detonation pressures // *J. Appl. Phys.* — 1962. — V. 33, N 12.
20. Skidmore I. C., Morris E. Experimental equation of state data for uranium and its interpretation in the critical region // Sympos. on thermodynamic nuclear materials. — Vienna, 1962.
21. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Бражник М. И. и др. Изоэнтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях // ЖЭТФ. — 1960. — Т. 38, № 4.
22. Berger J., Fauquignon C. Shock wave data on water // Compendium of shock wave data. — Livermore: Univ. California Press, 1966. — V. 1, sec. A — 2.
23. Подурец М. А., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. и др. Сжатие воды сильными ударными волнами // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 62, № 2.
24. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров // ПМТФ. — 1961. — № 1.
25. Альтшулер Л. В., Канель Г. И., Чекин Б. С. Новые измерения вязкости воды за фронтом ударных волн // ЖЭТФ. — 1977. — Т. 72, № 2.
26. Рыбаков А. П. Ударные волны в конденсированных средах. Ч. II. — Даугавпилс, 1986. Деп. в ЛАТНИИТИ 27.11.1987, № 98 — Ла.
27. Lyzenga G. A., Ahrens T. J., Wellis W. G., Mitchell A. C. The temperature of shock-compressed water // *J. Chem. Phys.* — 1982. — V. 77, N 12.
28. LASL shock wave Hugoniot data. — Berkeley: Univ. California Press, 1980.
29. Mitchell A. C., Nellis M. J. Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shocked to the 100 GPa (1 Mbar) pressure range // *J. Chem. Phys.* — 1982. — V. 77, N 12.
30. Волков Л. П., Волошин Н. П., Мангасаров Р. А. и др. Ударная сжимаемость воды при давлении 1 Мбар // Письма в ЖЭТФ. — 1981. — № 9.
31. Ree Francis H. Molecular interaction of dense water at high temperature // *J. Chem. Phys.* — 1982. — V. 77, N 12.
32. Рыбаков А. П. Соответственные состояния при ударном сжатии конденсированных тел // ЖХФ. — 1972. — № 4.

г. Даугавпилс

Поступила 13/XI 1990 г.