

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ ДАВЛЕНИИ ≤ 1 ТПа

© 2023 г. Д. Н. Николаев*, И. В. Ломоносов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Москва, Россия

*E-mail: nik@fcp.ac.ru

Поступило в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принято к публикации 11.05.2023 г.

Впервые определены теплофизические свойства ударносжатого пористого оксида железа при давлениях до 1 ТПа. Полученные результаты хорошо согласуются с более ранними статическими и динамическими измерениями в области давлений до 0.2 ТПа. Построено уравнение состояния фазы высокого давления оксида железа, выполнено сопоставление с данными при высоких давлениях и температурах.

DOI: 10.31857/S004036442302014X

ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа FeO, вюстит, является одним из основных породообразующих оксидов. Данные об их теплофизических свойствах чрезвычайно востребованы для построения широкодиапазонного уравнения состояния (УРС) и моделирования свойств мантии и ядра Земли, планет и небесных тел [1]. Высокие давления ударного сжатия до 2 ТПа реализованы для оксидов кремния и магния на Z-машине, в мощных подземных взрывах и в лазерных ударных волнах на установке “Омега” [2–5]. По сравнению с оксидами кремния и магния оксид железа хорошо изучен при более умеренных давлениях. В большом количестве исследований в условиях статического сжатия, в том числе подогреваемых алмазных наковальнях, изучена область фазовой диаграммы давлений до 240 ГПа и температур до 4000 К, рассмотрены вопросы структурных, магнитных и спиновых переходов, а также металлизации под давлением (см. [6–12] и содержащиеся в них ссылки). В динамических экспериментах с оксидом железа получены данные до 230 ГПа [13, 14].

Целью настоящей работы является получение данных для уравнения состояния оксида железа до давлений терапаскального уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Выполнено исследование ударной сжимаемости пористого оксида железа. Чистота образцов FeO составляла 99.9% при размере частиц около 10 мкм. Пористые таблетки диаметром 10 мм и толщиной около 1.8 мм изготавливались прессованием под давлением 11 500 кгс/см², получена средняя плотность $\rho_{00} = 3.615 \pm 0.015$ г/см³.

Для создания сильных ударных волн использовались кумулятивные взрывные генераторы, опи-

санные в работах [15–17]. В центральном стержне генератора, изготовленного из полиметилметакрилата (ПММА), в режиме нерегулярного отражения ударных волн образовывалась ударная волна, распространяющаяся с высокой скоростью. Измерительная сборка размещалась на торце стержня (рис. 1а). Ударная волна 1 движется по стержню из ПММА 2, алюминиевая фольга 3 экранирует сборку от теплового излучения. Возмущения от фольги релаксируют в слое 4, далее ударная волна переходит в слой кварца 5, образец 6 и окно из ПММА 7. Собственное излучение из пористого образца отсекается фольгой 8.

В сборках с диаметром центрального стержня 20 мм держатель волокон содержал две боковые 9 и одну центральную 10 группы коллимированных оптических волокон, соединяющих сборку и фотодетекторы (рис. 1б). В сборках диаметром 10 мм (рис. 1в) применялся образец в виде прямоугольника, количество детекторов увеличено с 7 до 10, расположение волокон аналогично.

Для регистрации излучения ударных волн в кварце и ПММА использовались скоростные фотодетекторы на основе кремниевого PIN-фотодиода, включенного по схеме с напряжением смещения и подключенного непосредственно к 50-омной нагрузке осциллографа, что обеспечивало разрешение 250 пс. Детекторы соединялись со сборкой оптическими волокнами диаметром 200 мкм, отрезки имели одинаковую длину.

Для получения данных об ударной сжимаемости кремния использовался метод отражения [18]. В качестве вещества-эталона использовался монокристаллический кварц (α -фаза, x -срез). Для расчета адиабат двукратного сжатия и изэнтроп разгрузки применялось УРС кварца в форме [19], при этом УРС было модифицировано с учетом массива данных по ударной сжимаемости кварца

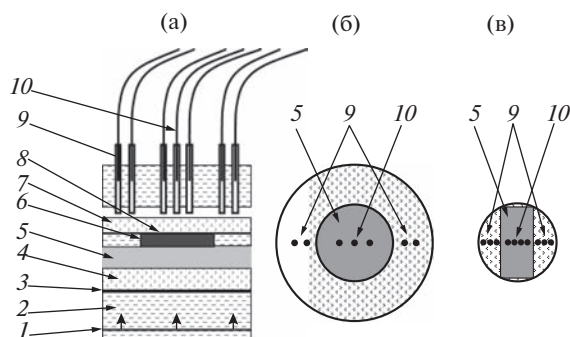


Рис. 1. Экспериментальная сборка.

при экстремальных давлениях [2–4]. Волновые скорости в пластине-этalone из кварца и в образце определялись по времени прохождения ударной волны известной дистанции. На рис. 2 представлены типичные сигналы фотодетекторов из боковой и центральной групп. Участок 1 определяет прохождение ударной волны по подложке из ПММА, 2 — по кварцу, 4 и 5 — по окнам из ПММА. Участок 3 от выхода ударной волны из кварца до выхода из образца определяет волновую скорость в образце. Для точного определения времен 2 и 3 показания боковых и центральных групп детекторов линейно интерполировались в зависимости от радиуса и определялись моменты времени по центру сборки. Погрешности определения времен составили около 1 нс, т.е. менее 1%. Полученные данные совместно с результатами динамических [13, 14] и статических [6–12] измерений использованы при построении УРС оксида железа.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Модель УРС задается термодинамически полным потенциалом свободной энергии в практически важной области фазовой диаграммы и учитывает свойства вещества в кристаллическом, жидком и плазменных состояниях, а также эффекты плавления и испарения при высоких температурах и ионизацию. Описание модели и процедура построения УРС детально описаны в работах [20, 21], сама модель апробирована для большого числа элементов [16, 17, 20, 21],

Многофазное УРС фазы высокого давления оксида железа построено для широкой области давлений и температур. Совместный анализ данных динамических экспериментов [13, 14] показывает образование фазы высокого давления при типичных давлениях ударного сжатия более 70 ГПа. Для определения параметров фаз высокого давления вещества по результатам ударно-волновых измерений существует хорошо апробированная процедура [22], применение которой для

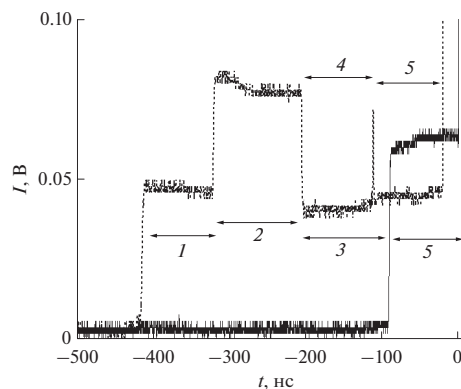


Рис. 2. Экспериментальные сигналы: сплошные линии — центральный детектор, пунктирные — боковой.

оксида железа показывает при нормальных условиях значения плотности $\rho_0^* = 6.06$ г/см³, изоэнтропического модуля сжатия $K_{S0}^* = 155.8$ ГПа и его производной по давлению $K_p^* = 4.42$. Данные значения приняты как опорные при построении УРС для фазы высокого давления оксида железа.

Результаты расчета термодинамических свойств оксида железа при высоких давлениях (до 1 ТПа) представлены на рис. 3. Построенное УРС, как видно при сравнении с данными экспериментов [13, 14], обеспечивает их хорошее описание выше 70 ГПа. Сопоставление с фазовой диаграммой температура–давление [11] показывает, что в диапазоне давлений выше 70 ГПа и до плавления расчетная ударная адиабата с начальной плотностью 5.55 г/см³ находится в области существования металлической фазы В1 оксида железа, обнаруженной в статических экспериментах [9, 11]. Фаза В1, согласно данным [10], при температуре и давлении выше 3850 К и 230 ГПа соответственно переходит в фазу В2 со скачком плотности ~1.9%. Полученные в настоящем исследовании данные по ударному сжатию образцов оксида железа с начальной плотностью 3.615 г/см³ в области давлений 200–900 ГПа также описываются УРС и соответствуют жидкому веществу. Результаты исследований [12], включающие эксперименты по дифракции рентгеновских лучей при высоком давлении и высокой температуре *in situ*, первопринципное (*ab initio*) и термодинамическое моделирование, показали изменения локальной структуры и эволюцию плотности жидкого FeO при давлениях до 150 ГПа. Сделан вывод, что превращение из магнитного в немагнитное состояние является монотонным спиновым переходом и соответствует данным [9, 11] по переходу диэлектрик–металл в кристаллической фазе В1. Настоящие экспериментальные данные показывают гладкий характер изменения термодинамических свойств при ударном сжатии и также согласуются с результатами [12].

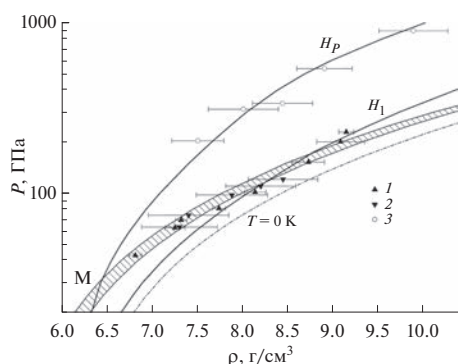


Рис. 3. Диаграмма давление—плотность оксида железа при высоких давлениях: точки с погрешностями — эксперимент, 1 — [13], 2 — [14], 3 — данная работа; линии — расчет, заштрихованная область М — плавление; $T = 0$ К — кривая «холодного» сжатия; H_1 — ударная адиабата с начальной плотностью 5.55 г/см^3 из [13, 14]; H_p — 3.615 г/см^3 , данная работа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые получены данные по ударной сжимаемости пористого оксида железа с начальной плотностью $\rho_{00} = 3.615 \text{ г/см}^3$ в диапазоне давлений 200–900 ГПа. Разработанное УРС описывает совокупность ударно-волновых данных и положение области плавления при высоких давлениях. Имеющееся для оксида железа расхождение в динамических и статических данных по сжатию при высоких давлениях не устранено и требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортон В.Е. Уравнения состояния вещества от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2012. 492 с.
2. Knudson M.D., Desjarlais M.P. Adiabatic Release Measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a Shock Standard in the Multimegabar Regime // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. № 18. P. 184107.
3. Desjarlais M.P., Knudson M.D., Cochran K.R. Extension of the Hugoniot and Analytical Release Model of α -quartz to 0.2–3 TPa // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. № 3. P. 035903.
4. Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // *УФН*. 1994. Т. 164. № 11. С. 1215.
5. McCoy C.A., Marshall M.C., Polsin D.N., Fratanduono D.E., Celliers P.M., Meyerhofer D.D., Boehly T.R. Hugoniot, Sound Velocity, and Shock Temperature of MgO to 2300 GPa // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 100. № 1. P. 014106.
6. Struzhkin V.V., Mao H.-k., Hu J., Schwoerer-Böhning M., Shu J., Hemley R.J., Sturhahn W., Hu M.Y., Alp E.E., Eng P., Shen G. Nuclear Inelastic X-ray Scattering of FeO to 48 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 25. P. 255501.
7. Ozawa H., Hirose K., Tateno Sh., Sata N., Ohishi Ya. Phase Transition Boundary between B1 and B8 Structures of FeO up to 210 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2010. V. 179. № 3–4. P. 157.
8. Fischer R.A., Campbell A.J., Shofner G.A., Lord O.T., Dera P., Prakapenka V.B. Equation of State and Phase Diagram of FeO // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 304. № 3–4. P. 496.
9. Fischer R.A., Campbell A.J., Lord O.T., Shofner G.A., Dera P., Prakapenka V.B. Phase Transition and Metallization of FeO at High Pressures and Temperatures // *Geophys. Res. Lett.* 2011. V. 38. № 24. L24301.
10. Ozawa H., Takahashi F., Hirose K., Ohishi Ya., Hirao N. Phase Transition of FeO and Stratification in Earth's Outer Core // *Science*. 2011. V. 334. № 6057. P. 792.
11. Ohta K., Cohen R.E., Hirose K., Haule K., Shimizu K., Ohishi Ya. Experimental and Theoretical Evidence for Pressure-induced Metallization in FeO with Rocksalt-type Structure // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 2. P. 026403.
12. Morard G., Antonangeli D., Bouchet J., Rivoldini A., Boccardo S., Miozzi F., Boulard E., Bureau H., Mezouar M., Presscher C., Chariton S., Greenberg E. Structural and Electronic Transitions in Liquid FeO under High Pressure // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2022. V. 127. № 11. e2022JB025117.
13. Jeanloz R., Ahrens T.J. Equations of State of FeO and CaO // *Geophys. J. Int.* 1980. V. 62. № 3. P. 505.
14. Yagi T., Fukuoka K., Takei H., Syono Y. Shock Compression of Wüstite // *Geophys. Res. Lett.* 1988. V. 15. № 8. P. 816.
15. Nikolaev D.N., Ternovoi V.Ya., Kim V.V., Shutov A.V. Plane Shock Compression Generators, Utilizing Convergence of Conical Shock Waves // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 500. № 14. P. 1.
16. Nikolaev D.N., Kulish M.I., Dudin S.V., Mintsev V.B., Lomonosov I.V., Fortov V.E. Measurement of Dense Plasma Temperature of the Shock-compressed Silicon // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. e202100113.
17. Николаев Д.Н., Кулиш М.И., Дудин С.В., Минцев В.Б., Ломоносов И.В., Фортон В.Е. Ударная сжимаемость монокристаллического кремния в диапазоне давлений 280–510 ГПа // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 6. С. 860.
18. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
19. Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E., Khischenko K.V. Caloric Equations of State of Structural Materials // *AIP Conf. Proc.* 1994. V. 309. P. 133.
20. Lomonosov I.V. Multi-phase Equation of State for Aluminum // *Laser Part. Beams*. 2007. V. 25. P. 567.
21. Ломоносов И.В., Фортон В.Е. Широкодиапазонные полумпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
22. McQueen R.G., Marsh S.P., Fritz J.N. Hugoniot Equation of State of Twelve Rocks // *J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. № 20. P. 4999.