

**МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ УДАРНОЙ АДИАБАТЫ
С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ПЛАВЛЕНИЯ ***

В работе предложена модификация малопараметрического уравнения состояния твердого тела для учета термодинамических функций жидкой фазы. Несмотря на полную аналогию с твердым телом, при выводе уравнений принято во внимание различие в упругих (холодных) составляющих энергии и давления. В термодинамические функции жидкости введена конфигурационная энтропия, характеризующая меру ее разупорядоченности и приводящая к конечным значениям энтропии при формальном достижении нулевых температур. Построена кривая плавления как граница между фазами с соответствующими уравнениями состояния.

Ключевые слова: уравнение состояния, ударные волны, кривая плавления.

Введение

Термодинамические функции, реалистически описывающие характеристики веществ на различных участках фазовой диаграммы, являются фундаментальными характеристиками среды. Потребность в подобных функциях всегда была актуальной и постоянно нарастает. Современные широкодиапазонные уравнения состояния, построенные для описания поведения металлов в широком диапазоне параметров сжатия, содержат десятки свободных параметров и экспериментально найденных констант [1; 2]. Последние определяются по данным ударно-волновых экспериментов, измерений изэнтроп разгрузки пористых образцов и другой экспериментальной термодинамической информации в широкой области фазовой диаграммы. При таком подходе для решения реальных задач исследователю необходим значительный экспериментальный материал. Именно поэтому встал вопрос о создании малопараметрического уравнения состояния, которое было успешно создано и применено [1].

Свободная энергия твердой фазы

$$F(V, T) = E_x(V) + c_{v,l} T \ln \left(\frac{\theta(V)}{T} \right) - \frac{1}{2} c_{v,e0} T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

где V – удельный объем; $E_x(V)$ – «холодная» энергия; T – температура; $c_{v,l} = 3R/A$ – теплоемкость решетки при постоянном объеме (закон Дюлонга – Пти); A – средний атомный вес; R – газовая постоянная; $\theta(V)$ – температура Дебая; $c_{v,e0}$ – экспериментальное значение электронной теплоемкости при нормальных условиях.

Упругая составляющая энергии $E_x(V)$ связана исключительно с силами взаимодействия, действующими между атомами тела, и равна, включая энергию нулевых колебаний, удельной внутренней энергии при абсолютном нуле температуры, почему ее иногда и называют «холодной» энергией. Тепловые составляющие давления и энергии связаны с нагреванием тела, т. е. с температурой.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект РНП.2.2.2.3.10030) и CRDF (проект Y4-P-08-05).

Автор выражает благодарность и искреннюю признательность за критические замечания и обсуждение академику В. М. Фомину и кандидату физико-математических наук И. И. Шабалину.

Термодинамическая модель [3] основана на зависимости коэффициента Грюнайзена γ от объема [4]:

$$\gamma(V) = \frac{2}{3} - \frac{2}{(1 - aV_0/V)}, \quad (2)$$

$$a = 1 + \frac{2}{(\gamma_s - 2/3)} + \frac{2P_{t,0}}{K_s} \quad (3)$$

где $\gamma_s = \beta K_s V_0 / c_v$; K_s – адиабатический модуль объемного сжатия; c_v – теплоемкость при постоянном объеме; $P_{t,0}$ – значение теплого давления в начальном состоянии.

Необходимо заметить, что процедура вывода формулы (2) в [4] «привязана» к начальному состоянию (V_0, T_0) . В этом термодинамическом состоянии вычисляются все теплофизические характеристики $\beta(V_0, T_0)$, $K_s(V_0, T_0)$, $c_v(V_0, T_0)$, $P_{t,0}(V_0, T_0)$ материала, которые и определяют параметр a в (3). При этом необходимо особо отметить, что вывод в [4] не ограничен предположениями о каком-либо типе конденсированной среды, а сама формула содержит лишь общие фундаментальные свойства материала.

Из квантово-механических предпосылок может быть получено иное выражение объемной зависимости коэффициента Грюнайзена:

$$\gamma(V) = -\left(\frac{2-t}{3}\right) - \frac{V}{2} \left[\frac{\frac{d^2}{dV^2} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)}{\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)} \right]. \quad (4)$$

В уравнении (4) значение при $t = 0$ отвечает теории Ландау – Слэтера [5; 6], $t = 1$ – Дуглейла – Макдональда [7], $t = 2$ соответствует теории свободного объема [8]. Следует отметить, что величина и знак параметра t определяется характером зависимости коэффициента Пуассона. Нулевое значение параметра t соответствует постоянству коэффициента Пуассона, т. е. формуле Слэтера, положительное значение t соответствует увеличению коэффициента Пуассона с давлением, т. е. формулам Дуглейла – Макдональда и Зубарева – Ващенко, и, наконец, отрицательное значение t соответствует отрицательной производной коэффициента Пуассона.

Для определения нулевой изотермы в [3] соотношения для коэффициента Грюнайзе-

на (2), (3) при нулевой температуре ($T = 0$ К) приравнивались к выражению для обобщенного коэффициента Грюнайзена (4):

$$\frac{2}{3} - \frac{2}{1 - a_x V_0/V} = -\left(\frac{2-t}{3}\right) - \frac{V}{2} \left[\frac{\frac{d^2}{dV^2} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)}{\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)} \right], \quad (5)$$

где a_x – значение параметра $a|_{T=0}$ при нулевой температуре в (2), в качестве первого приближения которого можно использовать $a_x = a(0) = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3)$.

Решение дифференциального уравнения (5) определяет аналитические выражения для «холодных» давления и энергии:

$$P_x(V) = C_1 V^{-2t/3} + C_2 H_2(V),$$

$$E_x(V) = -\left(\frac{C_1 V^{1-2t/3}}{1-2t/3} + C_2 H_1(V) \right) + C_3. \quad (6)$$

Из-за громоздкости здесь не приведены способ вычисления констант C_1 , C_2 , C_3 и функциональный вид полиномов $H_1(V)$, $H_2(V)$, см. работу [3].

Используя определение коэффициента Грюнайзена в приближении Дебая

$$\gamma = -\left(\frac{d \ln \theta}{d \ln V} \right) \Big|_T$$

и соотношение (2), найдем зависимость характеристической температуры Дебая от объема:

$$\theta(V) = \theta_0 \left[\frac{(a - V/V_0)}{(a - 1)} \right]^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (7)$$

где $\theta_0 = \theta(V_0)$ – значение температуры Дебая при начальных условиях.

Таким образом, в работе [3] была предложена и успешно применена простая калорическая модель уравнения состояния без учета эффекта плавления для решения высокоскоростных динамических задач, обеспечивающая точность, сопоставимую с точностью широкодиапазонных уравнений состояний [1; 2; 9] в исследуемой области сжатий, при этом количество констант, необходимых для решения, сведено к минимуму.

Несмотря на успешное применение малопараметрического уравнения, в модели не

учитывалось, что при пересечении ударной адиабатой границы раздела фаз расчет по данной модели дает состояние перегретого твердого тела, а не жидкости. Поэтому определенный интерес представляет оценка влияния плавления на ход адиабаты.

Модификация уравнения состояния

Термодинамические и кинетические свойства жидкостей, как правило, не могут быть предсказаны теоретически на основе одних только первых принципов. Расчет фазовых диаграмм дополнительно осложнен тем, что важнейшие характеристики фазовых переходов (теплота перехода, различие плотности фаз и др.) представляют собой малые разности недостаточно точно вычисляемых больших величин. Вследствие термодинамической неравновесности, характерной для полиморфных превращений в ударных волнах, общие термодинамические соотношения для фазовых переходов (равенство химических потенциалов в области сосуществования фаз, уравнение Клайперона – Клазиуса) применительно к процессам в ударных волнах во многих случаях полезны лишь как приближенные ориентиры. Поэтому начиная со знаменитой работы Ван-дер-Ваальса не прекращаются попытки построить термодинамику жидкого вещества, экстраполируя известные термодинамические функции из разных областей фазовой диаграммы. Отсутствие общепринятой термодинамической модели жидкости, равноценной, скажем, приближению Дебая для кристаллического состояния, служит серьезным препятствием для построения уравнения состояния жидкости.

При исследовании конкретных моделей термодинамического состояния ясно, что обычная классификация состояний в области высоких давлений и температур зачастую теряет свою определенность и является условной, а границы между фазами либо исчезают вовсе, либо становятся нечеткими и соответствуют, по существу, непрерывной взаимной трансформации близких состояний. В ударной волне происходит как сжатие, так и нагрев вещества. Однако в сравнительно слабых ударных волнах, распространяющихся по холодному веществу, давление повышается в основном за счет сжатия. При этом в относительных единицах давление возрастает гораздо сильнее

температуры, а энергия «холодного» сжатия увеличивается значительно больше, чем прирост тепловой энергии. С увеличением интенсивности ударной волны относительный вклад тепловых составляющих давления и энергии возрастает, и в сильных ударных волнах становится основным. Большая часть полиморфных превращений соответствует в указанном смысле сравнительно слабым ударным волнам, в которых выполняются условия термодинамической устойчивости фазы высокого давления.

Для учета плавления модифицируем уравнение твердого тела (1). Несмотря на то что фононный спектр в жидкой фазе заведомо не дебаевский (отсутствие у жидкости дальнего порядка приводит к тому, что молекулы не имеют запрещенных состояний, а следовательно, движение молекул не является дискретным), такая модифицированная модель может дать положительные результаты при достаточно больших плотностях жидкости вблизи линии фазового равновесия жидкость – твердое тело, так как движение молекулы жидкости в пределах первой координационной сферы при достаточно больших плотностях можно условно считать колебательным. Таким образом, чем выше давление, тем точнее такая модель будет выполняться.

Выражение для свободной энергии $F_L(V, T)$ одноатомной жидкости в так называемой грубой классической модели гармонического осциллятора имеет вид [10]

$$F_L(V, T) = E_{x,L}(V) + c_{v,l} T \ln \left(\frac{\theta_L(V)}{T} \right) - \frac{1}{2} c_{v,e0} T^2 \left(\frac{V}{V_{0,L}} \right)^{2/3} - \frac{RT}{A}, \quad (8)$$

где $E_{x,L}(V)$ – «холодная» составляющая внутренней энергии жидкости; $\theta_L(V)$ – характеристическая «температура Дебая» жидкости.

Внешне выражение для свободной энергии жидкости (8) отличается от выражения для свободной энергии твердого тела (1) наличием только дополнительного энтропийного слагаемого $F_c = -RT/A$. Однако различия между твердым и жидким состояниями более существенны. Так, при описании твердого и жидкого состояний используются различные холодные кривые, в отличие от уже классических работ [1; 11].

Принципиальные различия при описании твердой и жидкой фаз были заложены в работах [12; 13] и на их основе сделаны следующие заключения.

Во-первых, большая часть скачка энтропии связана с изменением структуры твердого тела при переходе к жидкости, вызванным потерей дальнего порядка и приводящим к формированию в термодинамических моделях жидкости коллективной или конфигурационной энтропии, равной нулю в идеальном кристалле. Конфигурационная часть энтропии $S_c = -\partial F_c / \partial T$ характеризует меру разупорядоченности жидкости и должна (подобно энтропии аморфных твердых тел) оставаться конечной величиной при формальном стремлении температуры к нулю $T = 0K$ [14].

Во-вторых, нулевая изотерма жидкости смещена относительно нулевой изотермы твердого тела в сторону меньших значений плотности. Это связано прежде всего с тем, что плотность жидкой фазы, экстраполированная в область низких температур, несколько меньше плотности вещества в твердом состоянии. Это подтверждается как расчетами [15], так и нулевой изотермой, полученной при обработке термодинамических функций жидкого цезия [16], которая пересекает ось нулевых значений давления при плотности, меньшей плотности твердого цезия.

Эти принципиальные отличия между термодинамическим описанием жидкого и твердого состояний лежат в основе модификации термодинамической модели, рассматриваемой в данной работе. Формально термодинамические функции как твердого тела, так и жидкости, рассматриваются во всем температурном диапазоне, включая область, близкую к $T = 0K$. Это удобно для единообразного описания обеих фаз и позволяет ввести в термодинамику жидкого состояния функции, которые характерны только для твердого состояния – такие, как плотность при температуре $T = 0K$, нулевая изотерма и др. При этом полагали, что физический смысл имеют ветви при $T > T_m$ для жидкого состояния и температуре $T < T_m$ для твердого состояния (T_m – температура плавления).

В работе не затрагивался вопрос о времени, характерном для процесса плавления в ударной волне. Рассматриваются только

два случая, когда время релаксации мало по сравнению со временем прохождения ударной волны и когда оно велико. В последнем случае реализуются ударные адиабаты «перегретой» твердой фазы.

Для «управления» величиной конфигурационной энтропии, по аналогии с [17], вводится некий параметр a_s , имеющий смысл остаточной энтропии при температуре $T = 0K$. Тогда энтропийный член свободной энергии жидкости в (8) будет иметь вид $F_c = -a_s RT / A$, что не противоречит приближению «грубой» модели жидкости при $a_s = 1$. Этот подгоночный параметр обеспечивает возможность задания правильных значений скачков энтропии и удельного объема на кривой плавления.

Рассуждения, с помощью которых в [4] получено выражение для коэффициента Грюнайзена, не ограничены каким-либо типом конденсированных сред. Это проявляется в том, что все соотношения в [3] содержат лишь общие теплофизические свойства материала, которые определены и имеют тождественный смысл как для твердого состояния, так и для жидкости. Поэтому, если повторить все приемы и математические выкладки из [3], можно получить уравнения для $E_x(V)$, $P_x(V)$ и др., имеющие функциональный вид, аналогичный твердому телу (2)–(7). Различие будет заключаться только в параметрах, определяемых конкретными начальными условиями. Поэтому для использования модифицированного уравнения состояния потребуется всего шесть констант, как и для твердого тела [3]. Константы для ряда жидких металлов представлены в [18]. Кроме того, дополнительно, для модели жидкости требуются знания скачков объема ΔV и энтропии ΔS при плавлении. Экспериментальные значения скачков энтропии собраны в работах [19; 20], данные по скачкам объема для огромного числа веществ обработаны в работе [21].

Таким образом, модифицированная модель жидкости полностью определена и замкнута начальными условиями. Совместное решение уравнения состояния (8), уравнений (2)–(7), дополненное условием Ренкина – Гюгонио

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2} P_H (V_0 - V), \quad (9)$$

позволяет построить модельную ударную адиабату жидкой фазы.

Область применения термодинамической модели

Одним из важных моментов при разработке термодинамических уравнений состояния является вопрос об области их применимости. Значения начальных параметров V_0 , β , K_t , c_v , Θ_0 , $c_{v,e0}$ модели определяются справочными данными при конкретных начальных условиях, т. е. они характеризуют только ту фазу вещества, в которой вещество существует при заданных начальных условиях. Еще одно ограничение, как и для уравнения твердой фазы, заключается в том, что соотношение (2) имеет особую точку при величине текущего объема $V = aV_0$. Она соответствует нулевому значению характеристической температуры, поэтому в этой точке испытывают разрыв все термодинамические функции материала. Поскольку данная точка лежит в области растяжений, то для корректного применения модели необходимо в области растяжений использовать иные уравнения состояния с условиями сшивки при нормальных условиях, что составляет предмет отдельного исследования.

Из-за того что модификация уравнения жидкой фазы связана с экстраполяцией данных из области твердого тела, дополнительное ограничение накладывается на уравнение состояния жидкой фазы. Использование этого уравнения возможно только при больших плотностях, вблизи линии фазового равновесия.

Плавление при высоком давлении за фронтом сильной ударной волны

Фазовым переходом первого рода (плавлением) называется равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса G по температуре и давлению. Иначе говоря, при плавлении скачкообразно изменяются такие свойства системы, как энтропия S и удельный объем V :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

Энтропия жидкой фазы всегда больше, чем энтропия твердого тела, и поэтому изменение энтропии при плавлении всегда положительно. При этом изменение объема при плавлении может быть как положительным, так и отрицательным. Неравенства $\Delta S > 0$, $\Delta V > 0$, означающие большую упорядоченность и плотность кристаллической фазы по сравнению с расплавом, представляются естественными. Они реализуются для большинства веществ и обеспечивают положительный наклон линии плавления $dP/dT > 0$. Вместе с тем известны вещества (например, галлий, висмут, вода), у которых производная отрицательна $dP/dT < 0$. В этом случае для обеспечения равновесия жидкости и кристаллической фазы низкого давления плотность жидкости должна быть больше плотности кристалла. Эти вещества, так называемые аномальные, в работе не рассматриваются.

По мере увеличения давления ударной волны тепловая энергия, сообщаемая веществу, непрерывно растет, и, начиная с некоторых давлений, должен начаться переход первоначально твердого вещества в жидкое состояние. Дальнейший ход зависимости $T(P)$ вдоль динамической адиабаты можно понять, проведя аналогию с плавлением при атмосферном давлении, когда увеличение энергии, сообщаемой веществу, начавшему плавиться, не приводит к повышению температуры, пока оно полностью не расплавится. Дальнейшее нагревание жидкости сопровождается увеличением температуры. Подобная же картина должна наблюдаться и при ударном сжатии с тем различием, что в области существования двух фаз – участок кривой плавления между ударными адиабатами твердого и жидкого вещества (рис. 1, участок 2–3), следует ожидать некоторого роста температуры, поскольку для кривой плавления большинства веществ, так называемых «нормальных», $dT/dP > 0$.

Затрата энергии на плавление приводит к резким изломам ударной адиабаты в $T-P$ плоскости, и учет плавления при ударном сжатии вещества приводит к существенным погрешностям при вычислении температур (рис. 1, точки 3–4). В. Д. Урлиным [11] теоретически было показано, что плавление не сильно сказывается как на кинематических параметрах ударной волны, так и на форме динамической адиабаты в координатах

$P-V$. Именно этим можно объяснить высокую точность вычисления ударных адиабат в большинстве работ по ударному сжатию, несмотря на отсутствие плавления в уравнении состояния.

Модель уравнения состояния как твердой фазы, так и жидкости, построена. Остается определить функциональный вид кривой плавления. Рассмотрим некоторые модели описания кривой плавления $T_m(P)$.

В науке широкое распространение получила гипотеза Линдермана, согласно которой плавление происходит в том случае, когда амплитуда колебаний достигает половины межатомного расстояния в кристалле. Из известного выражения, связывающего полную энергию гармонического осциллятора с амплитудой колебаний, отождествляя частоту осциллятора с частотой Дебая, можно получить соотношение, которое называют уравнением Линдермана – Гильвари:

$$\frac{M\theta^2 V_M^{2/3}}{T_m} = C_l^2, \quad (10)$$

где M – молекулярный вес; V_M – молекулярный объем; θ – температура Дебая; T_m – температура плавления; C_l – постоянная Линдермана, пропорциональная амплитуде колебаний.

Это соотношение является строгим следствием автомодельности статистической

суммы для потенциала $1/r^n$ и соответствует постоянству отношения потенциальной и кинетической энергий на кривой плавления. Несмотря на значительную популярность критерия (10) в задачах плавления, он носит лишь качественный характер [22; 23]. Динамические данные из [2; 24; 25] свидетельствуют о значительных погрешностях критерия Линдермана (10), которые приводят к слишком малым значениям производной dT_m/dP при давлениях, близких к нулю, и чрезмерно большим значениям производной при высоких давлениях.

Другой, полуэмпирический, способ описания кривой плавления предложен Кеннеди [26], согласно которому температура на кривой плавления

$$T_m = T_m^0 \left(1 + C_k \frac{\Delta V}{V_0} \right), \quad (11)$$

где T_m^0 – температура плавления при атмосферном давлении; C_k – константа вещества; $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\delta_B - 1}{\delta_B}$, δ_B – степень сжатия вещества вдоль изотермы Бриджмена при давлении, отвечающем температуре T_m .

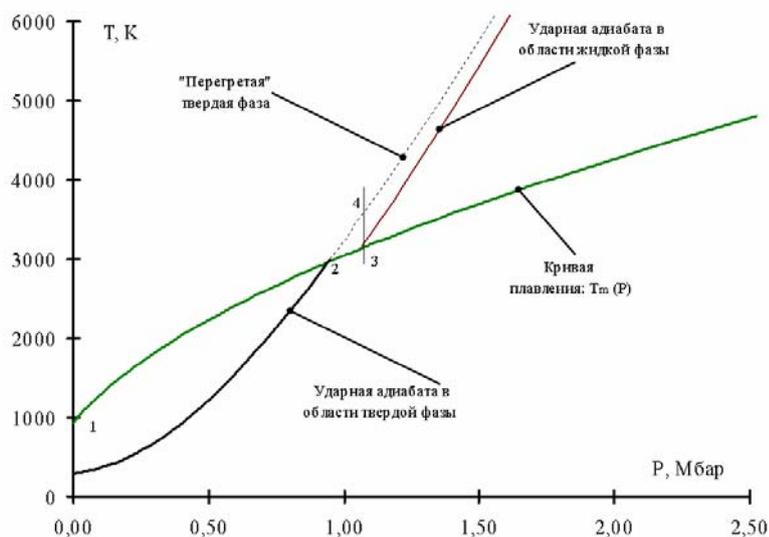


Рис. 1. Кривая плавления и ударная адиабата в областях твердой и жидкой фаз

По заключению Кормера [24], зависимость (11) неудовлетворительно описывает многие динамические эксперименты из-за отсутствия физически обоснованных предположений о связи кривой плавления с изотермой Бриджмена.

В работе [27] Рейнольдсом и др. было представлено еще одно теоретическое соотношение для описания кривой плавления:

$$\frac{T_m}{T_0 K_t P} = 2 \left(\gamma_m - \frac{1}{3} \right) (1 + C_R K_t P), \quad (12)$$

где γ_m – значение коэффициента Грюнайзена в точке плавления; K_t – изотермический модуль объемного сжатия; $C_R = a_2/a_1^2$ – константа плавления, которая связана с величиной сжатия формулой

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = a_1 P + a_2 P^2.$$

Несмотря на теоретически обоснованный подход к выводу выражения (12), критерий не пользуется популярностью из-за сложности вычисления и низкой точности [28].

Наиболее точной из всех приведенных формул для описания кривой плавления является уравнение Симона [29], которое появилось как результат рациональной обработки экспериментальных данных:

$$\frac{P_m - P_0}{b} = \left(\frac{T_m}{T_m^0} \right)^{C_s} - 1, \quad (13)$$

где b и C_s – константы уравнения Симона для кривой плавления; T_m^0 – температура плавления при давлении P_0 .

Константы плавления для уравнения (13) приведены в работах [30; 31] более чем для двухсот веществ. К сожалению, все представленные константы определены для низкотемпературной области, и экстраполяция их в область высоких давлений и температур приводит к значительным погрешностям. Поэтому использование уравнения Симона требует наличия надежных экспериментальных данных по плавлению во всей плоскости давлений и температур, которые зачастую отсутствуют.

Более последовательный учет плавления осуществлен в работах [2; 3; 11; 25; 32] и др. путем добавления к решеточному члену потенциала жидкой фазы функции, свободные параметры которой обеспечивают точные

экспериментальные значения скачков энтропии и объема при плавлении. Это позволяет выстраивать предположения о поведении ударной адиабаты после плавления.

Поэтому же пути пошел и автор, записывая уравнения состояния в форме (1)–(8). Для построения кривой плавления воспользуемся условием фазового равновесия

$$\begin{cases} P_L = P_S \\ T_L = T_S \\ F_L = F_S + P \Delta V_m \end{cases}. \quad (14)$$

Последнее уравнение в (14) является равенством химических потенциалов обеих фаз, приходимся на 1 моль вещества. Обозначение: S – твердое состояние; L – жидкое состояние; m – значения на кривой плавления.

Результаты расчетов

Из системы уравнений состояния твердой (1) и жидкой (8) фаз, учитывая соотношение Ренкина – Гюгонио (9) и условие фазового равновесия (14), вычислены динамические адиабаты и кривые плавления нескольких металлов.

Расчет проводился численно итерационным методом. В качестве эталонной кривой выбиралась ударными адиабатами твердого тела. В этом случае сначала принимается $a_s = 1$ в (8) и подбирается такое значение a_x , при котором различие между расчетной и эталонной ударными адиабатами жидкости оказывается минимальным. Затем с найденным a_x подбирается значение a_s из условия равенства химических потенциалов твердого тела и жидкости и заданных скачков энтропии и объема на кривой плавления. После этого с новым значением a_s вычисления повторяются.

Результаты расчета ударных адиабат, претерпевающих фазовый переход в координатах $T-P$, представлены на рис. 2. В качестве косвенного подтверждения правильности учета плавления за фронтом ударной волны в созданном уравнении состояния можно сослаться на работу Сахарова [33], в которой на основании измерения вязкости за фронтом ударной волны в алюминии сделан вывод, что он остается в твердой фазе вплоть до давлений в 1 Мбар. Согласно расчетам (см. рис. 2), плавление алюминия в расчете начинается при давлении $P = 1,07$ Мбар. Переход Al в жидкое

состояние заканчивается при давлении $P = 1,2$ Мбар. Это также соответствует выводам работы [34], в которой экспериментально показано, что плавление на ударной адиабате происходит в интервале давлений 1,05–2,02 Мбар.

Расчет для свинца показал (см. рис. 2), что плавление Pb начинается при давлении $P = 0,36$ Мбар, а переход Pb в жидкое состояние заканчивается при давлении $P = 0,41$ Мбар. Полученные результаты неплохо согласуются с данными [35], где отмечено, что плавление в ударной волне возникает, когда массовая скорость достигает $\sim 650\text{--}700$ м/с, что соответствует давлению 0,23–0,25 Мбар. В [36] показано, что при давлении 0,4 Мбар свинец за фронтом ударной волны уже находится в расплавленном состоянии. В экспериментальной работе [37] утверждается, что плавление свинца происходит именно в ударной волне, а не при его

разгрузке. Интервал, в котором происходит плавление свинца, составляет 0,2–0,3 Мбар.

В соответствии с теоретическим предсказанием [11] были проведены расчеты (рис. 3), в которых показано, что плавление мало сказывается на форме адиабаты в координатах $P\text{--}V$. Изломы на диаграмме столь малы (зона плавления на графике выделена звездочками), что они практически не заметны. Величины этих изломов сравнимы с погрешностью данных, получаемых в ударных экспериментах. Многочисленные экспериментальные значения не представлены на рис. 3, чтобы не затенять и без того плохо видимые изломы на ударных адиабатах. (В высокой точности расчетов ударных адиабат по описанному уравнению состояния без учета плавления можно убедиться по данным работы [3].)

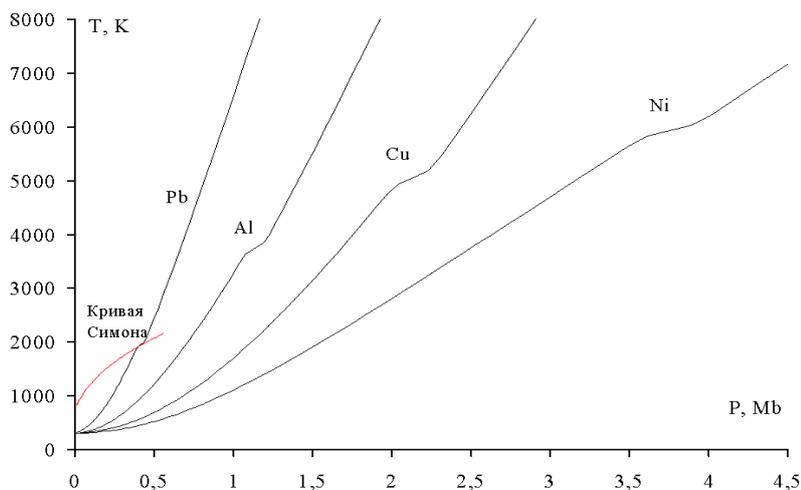


Рис. 2. Ударные адиабаты металлов с учетом плавления

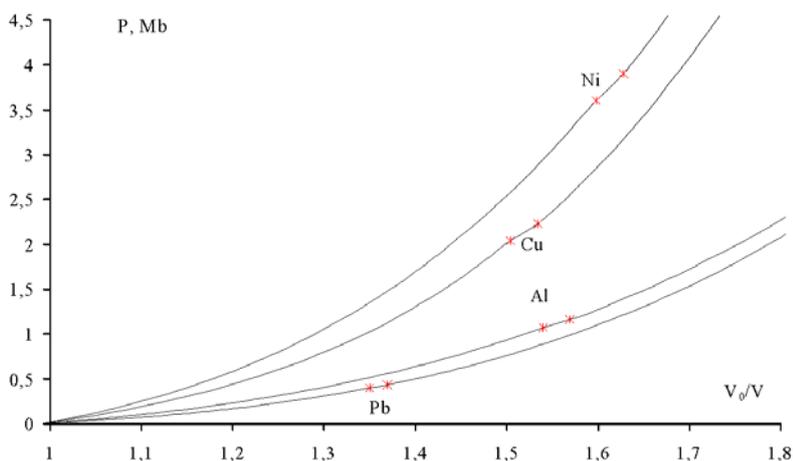


Рис. 3. Ударные адиабаты металлов с учетом плавления

Далее, перейдем к рассмотрению кривой плавления, которую находили как границу между фазами с соответствующими уравнениями состояния. На рис. 4 представлены расчетная кривая плавления алюминия, экспериментальные данные из [38; 39] и кривая плавления Симона с параметрами в (13) для наилучшего описания данных из [38; 39]. Расчетная кривая плавления лежит несколько ниже оптимальной, но при этом погрешность в вычислении температуры на кривой плавления не превышает 10 % во всем рассмотренном диапазоне давлений.

На рис. 5 приведены кривая плавления свинца и экспериментальные данные из [40–42], получено неплохое соответствие.

Для оценки нанесена кривая плавления Симона для свинца, построенная по данным [30] и экстраполированная в область высоких давлений. Так как параметры в (13) выбирались на основе низкотемпературных экспериментов [30], кривая плавления Симона показывает заниженные значения величин температуры плавления.

Исходя из проведенного сравнения результатов расчета с существующими экспериментальными данными можно сделать вывод о высокой точности вычислений и правомерности использования условия фазового равновесия (14) при расчете кривых плавления рассмотренных металлов.

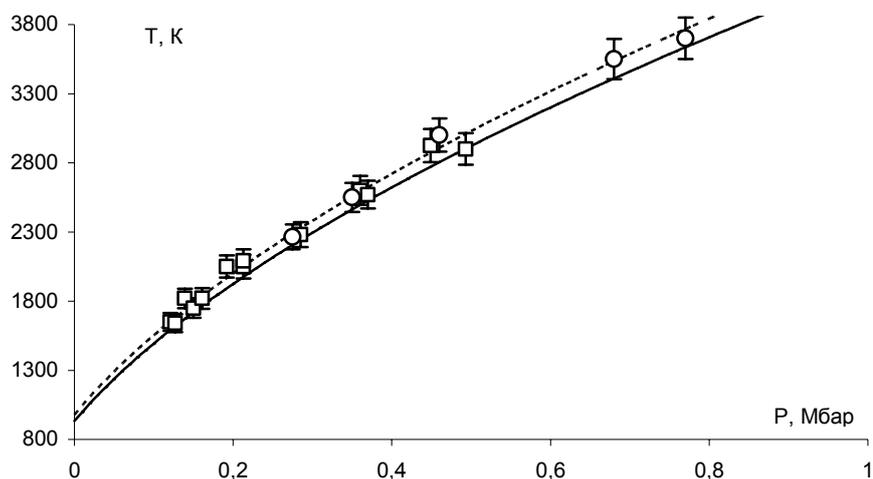


Рис. 4. Кривая плавления Al (сплошная линия – авторский расчет; \square – экспериментальные данные из [38]; \circ – из [39]; штриховая линия – кривая Симона)

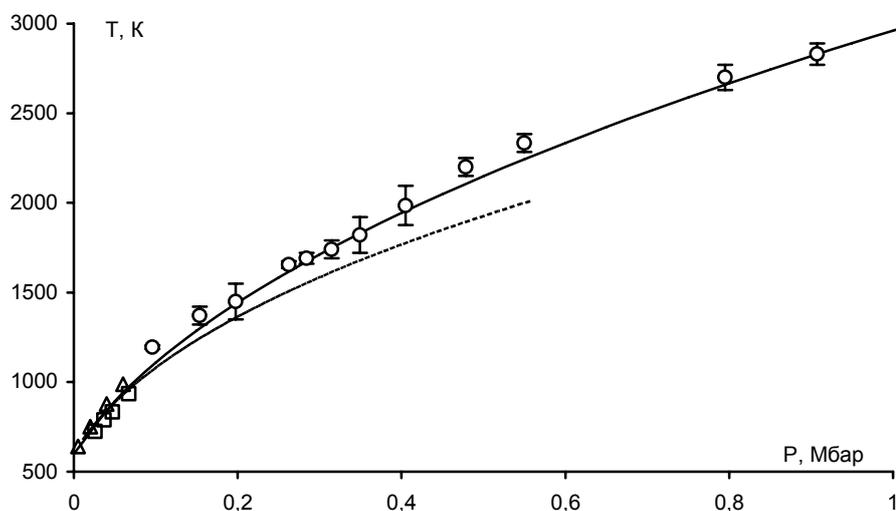


Рис. 5. Кривая плавления Pb (сплошная линия – авторский расчет; экспериментальные данные: ○ – [40]; △ – [41]; □ – [42]; штриховая линия – кривая Симона)

По аналогии с [22; 23] перейдем теперь к рассмотрению изменения скачка объема и энтропии вдоль кривой плавления. На графиках показаны изменения скачка объема

$\Delta V_m / V_S$ (рис. 6, а) и скачка энтропии $\Delta S_m / R$ (рис. 6, б) вдоль кривой плавления для трех материалов – Al, Cu и Pb.

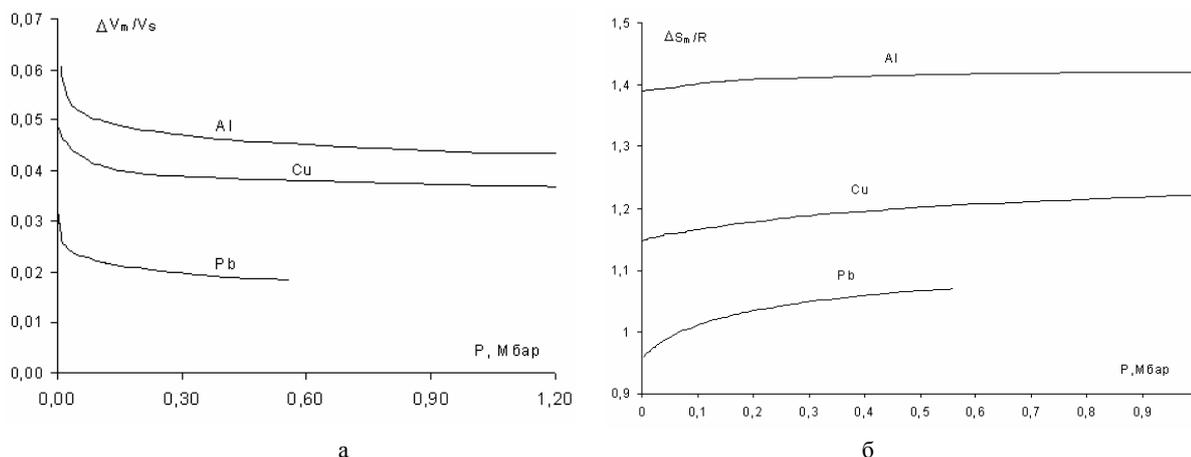


Рис. 6. Изменение скачка объема (а) и энтропии (б) вдоль кривой плавления

При низких давлениях значение скачка $\Delta V_m / V_S$ уменьшается весьма существенно. Это явление объясняется тем, что сжимаемость жидкостей при низких давлениях намного превышает сжимаемость соответствующего твердого тела [22; 23]. Однако при давлениях порядка 0,2 Мбар сжимаемость жидкости заметно приближается к сжимаемости твердого тела. В соответствии с этим величина $\Delta V_m / V_S$ уменьшается с увеличением давления, и весьма вероятно, что это отношение стремится к конечному пределу. Что касается скачка энтропии, то он изменяется очень слабо, и в некотором приближении его можно считать постоянным.

Выводы

Таким образом, в работе проведена модификация уравнения состояния твердой фазы введением конфигурационной энтропии, что позволило описывать жидкую среду такой же функциональной зависимостью [3], но со своими начальными параметрами. Это позволило не только построить уравнение состояния для жидкости, но и определить зависимость температуры плавления от давления как границу между фазами с соответствующим состоянием. Показано, что процесс плавления практически не заметен

на ударной адиабате в плоскости $P-V$, однако в плоскости $T-P$ наблюдаются резкие изломы адиабаты. Расчетное положение кривой плавления согласуется с найденными экспериментальными данными, хотя это не дает полного основания для вывода о точности расчета адиабаты жидкой фазы, однако качественную картину полностью подтверждает.

Список литературы

1. Альтиулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В. и др. Изэнтропии разгрузки и уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 2. С. 741–760.
2. Бушман А. В., Фортон В. Е. Модели уравнений состояния веществ // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 177–232.
3. Краус Е. И. Малопараметрическое уравнение состояния твердого вещества при высоких плотностях энергии // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2007. Т. 2, вып. 2. С. 65–73.
4. Молодец А. М. Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред // ФГВ. 1995. Т. 31, № 5. С. 132–133.

5. Slater I. C. Introduction in the chemical physics. N. Y.; L.: McGraw Book company, Inc., 1935. 239 p.
6. Ландау Л. Д., Станюкович К. П. Об изучении детонации конденсированных взрывчатых веществ // ДАН СССР. 1945. Т. 46. С. 399–406.
7. Dugdale J. S., McDonald D. The thermal expansion of solids // Phys. Rev. 1953. Vol. 89. P. 832–851.
8. Зубарев В. Н., Ващенко В. Я. О коэффициенте Грюнайзена // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 886–891.
9. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В. Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова. М.: Наука, 2000. 425 с.
10. Цянь Сюэ-сэнь. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
11. Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне // ЖЭТФ. 1965. Т. 49, № 2. С. 485–492.
12. Воробьев В. С. О возможности интерполяции приближения Дебая для описания жидкой и газовой фазы // ЖЭТФ. 1996. Т. 109, № 1. С. 162–173.
13. Воробьев В. С. О модели описания кристаллического и жидкого состояний // ТВТ. 1996. Т. 34, № 3. С. 397–406.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Физ.-мат. лит., 2000. 496 с.
15. Воробьев В. С. Исследование равновесия жидкость-пар с помощью интерполяционного уравнения состояния // ТВТ. 1995. Т. 33, № 4. С. 557–564.
16. Kozhevnikov V. F., Naurzakov S. P., Senchenkov A. P. Thermodynamic properties of cesium in the liquid phase and in the vicinity of the critical point // J. Moscow Phys. Soc. 1991. Vol. 1. No. 1. P. 171.
17. Молодец А. М., Молодец М. А., Набатов С. С. Термодинамические потенциалы углерода // ФГВ. 2000. Т. 36, № 2. С. 88–93.
18. Веббер Дж., Стефенс Р. Распространение звука в жидких металлах и сплавах // Физическая акустика. М.: Мир. 1970. Т. 4 (Б). С. 75–123.
19. Физические величины: Справ. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
20. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
21. Станкус С. В. Измерение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Новосибирск, 1991. 78 с. (Препринт / АН СССР. Сиб. отд-ние. Институт теплофизики. № 247.)
22. Стишов С. М. Плавление при высоких давлениях // УФН. 1968. Т. 96, вып. 3. С. 467–496.
23. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН. 1974. Т. 114, вып. 1. С. 1–40.
24. Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков // УФН. 1968. Т. 94, вып. 4. С. 641–687.
25. Кормер С. Б. Экспериментальное определение температур ударного сжатия NaCl и KCl и их кривые плавления до давлений 700 Кбар // ЖЭТФ. 1965. Т. 48, № 4. С. 1033–1049.
26. Kraut E. A., Kennedy G. C. New melting law at high pressures // Phys. Rev. 1966. Vol. 151. P. 668–675.
27. Reynolds C. L., Faughnan K. A., Barker R. E. New equation for the influence of pressure on melting // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 2943–2946.
28. Kumari M., Dass N. The melting laws // Phys. Stat. Sol. 1988. Vol. 146. P. 105–110.
29. Simon F., Glatzel G. Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve // Z. anorg. und allgem. Chem. 1929. Bd. 178. S. 309.
30. Babb S. E. Parameters in the Simon equation relating pressure and melting temperature // Rev. Mod. Phys. 1963. Vol. 35. P. 400–413.
31. Cannon J. F. Behavior of elements at high pressures // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. Vol. 3. No. 3. P. 781–824.
32. Урлин В. Д., Иванов А. А. О плавлении при сжатии ударной волной // ДАН СССР. 1963. Т. 149. С. 1303–1305.
33. Сахаров А. Д. и др. Экспериментальное исследование устойчивости ударных волн и механических свойств вещества при высоких давлениях и температурах // ДАН СССР. 1964. Т. 159. С. 1019–1022.
34. Минеев В. Н., Савинов Е. В. Вязкость и температура плавления алюминия, свинца и хлористого натрия при ударном сжатии // ЖЭТФ. 1967. Т. 52, № 3. С. 629–636.
35. Беляков Л. В. и др. О плавлении свинца в ударной волне // ДАН СССР. 1966. Т. 170. С. 540–543.

36. Новиков С. А., Сеницина Л. М. О влиянии давления ударного сжатия на величину критических напряжений сдвига в металлах // ПМТФ. 1970. № 6. С. 107–110.
37. Батюков Ю. В. и др. Плавление свинца при ударном сжатии // ПМТФ. 1988. № 1. С. 149–151.
38. Hånström A., Lazor P. High pressure melting and equation of state of aluminium // J. Alloys Comp. 2000. Vol. 305. P. 209–215.
39. Boehler R., Ross M. Melting curve of aluminum in a diamond cell to 0.8 Mbar: implications of iron // Earth Plan. Sci. Lett. 1997. Vol. 153. P. 223–227.
40. Godwal B. K., Meader C. Ultrahigh-pressure melting of lead: a multidisciplinary study // Science. 1990. Vol. 248. No. 4954. P 462–465.
41. Mirwald P. W., Kennedy G. C. Melting temperature of lead and sodium at high pressures // J. Phys. Chem. Solids. 1976. Vol. 37. P. 795–797.
42. Akaishi M., Kanda H., Setaka N., Fukunaga O. Pressure correction at high temperature using the melting curve of Pb // Japan J. Appl. Phys. 1977. Vol. 16. No. 6. P. 1077–1078.

Материал поступил в редколлегию 19.05.2008

E. I. Kraus

Few-Parameter Equation of State of the Shock Adiatat with Allowance for Melting

The model equations for thermodynamic functions of liquid status based on volume and temperature dependence of Gruneisen coefficient are offered. Thermal components are described by the Debye's model. Despite the perfect analogy to solid-state body the distinction in an elastic component of energy and pressures is taken into consideration when deriving the equations. The configuration entropy is embedded into thermodynamic functions of liquid. It describes a disorderliness measure of liquid and results in the final values of the entropy when temperature formally amounts to zero. The melting curve as the boundary between phases is constructed.

Keywords: equation of state, shock wave, melting curve.