

9. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. М. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. IV. Ч. 1.— Л.: Наука, 1980.
10. Geyling F. T. Basic fluid-dynamic considerations in the drawing of optical fibers.— B. S. T. J., 1976, v. 55, N 8.
11. Колпацников В. Л., Мартыненко О. Г., Шнип А. И. Динамическая модель реакции процесса вытяжки стекловолокна на возмущающие воздействия. Препринт ИТМО АН БССР, № 9.— Минск, 1979.

Поступила 12/IV 1985 г.

УДК 539.89

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ПОЛНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ α -, ϵ -, γ -ФАЗ ЖЕЛЕЗА

А. В. Жуков

(Томск)

Описанная в [1] модель численного моделирования $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ фазового перехода железа в волнах напряжений содержит уравнения состояния, имеющие ограниченную область применимости. Они не учитывают термического возбуждения электронов проводимости и наличия тройной $\alpha - \epsilon - \gamma$ -точки на кривой фазового равновесия, эффект которых должен проявиться при ударном нагружении пористых или предварительно нагретых образцов.

В данной работе предлагаются термодинамически полные уравнения состояния α -, ϵ -, γ -фаз железа, свободные от указанных недостатков.

Незначительная модификация разработанного в [2] метода позволяет записать следующее выражение для термодинамического потенциала энтропии S как функции собственных переменных плотности ρ и удельной внутренней энергии E :

$$(1) \quad S(\rho, E) = S_0 + h \ln(1 + y + Ly^2), \quad y = \frac{E - E_s(\rho)}{hT_0\Theta(\rho)},$$

где $E_s(\rho)$ — энергия на изэнтропе, проходящей через начальную точку (давление $p = 0$, температура $T = 293$ К); $h = 3R/A = 0,4466$ кДж/(кг·град); $L = \nu T_0/R/6 = 0,029$; ν — коэффициент электронной теплоемкости, одинаковый для всех фаз; R — газовая постоянная; A — атомный вес; Θ — относительная характеристическая температура.

Для представления функций E_s и Θ используем те же зависимости, что и в [1]:

$$(2) \quad E_s(\rho) = \frac{B_0}{\rho_0} \frac{\rho}{2\mu^2} [e^{2\mu(1-x)} - 2e^{\mu(1-x)} + \beta_0],$$

$$\Theta(\rho) = e^{\gamma_0(1-x^3)}, \quad x = (\rho_0/\rho)^{1/3}.$$

Здесь B_0 — модуль объемной адиабатической сжимаемости; γ_0 — термодинамический коэффициент Грюнрайзена; μ — параметр формулы.

Т а б л и ц а 1

Фаза	ρ_0 , 10 ³ $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	B_0 , ГПа	γ_0	μ	β_0	S_0 , кДж/ кг·град
α	7,85	169	1,69	3,56	1,0	0
γ	8,13	180,7	1,90	3,646	1,015974	0,105
ϵ	8,36	197,9	1,94	3,755	1,011806	0,02

Примечание. $\beta_0^\gamma = \frac{B_0^\alpha \rho_0^\gamma \mu_\gamma^2}{B_0^\gamma \rho_0^\alpha \mu_\alpha^2}, \quad \beta_0^\epsilon = \frac{B_0^\alpha \rho_0^\epsilon \mu_\epsilon^2}{B_0^\epsilon \rho_0^\alpha \mu_\alpha^2}.$

Из (1), (2) обычным образом можно получить выражения для температуры $1/T = \partial S/\partial E$, давления $p = -T\rho^2\partial S/\partial\rho$ и других величин.

В табл. 1 даны параметры формул (1), (2) для α -, ϵ -, γ -фаз железа. Нормировочные константы S_0 , β_0 выбраны таким образом, чтобы обеспечить единый уровень отсчета для энергии и энтропии всех фаз от соответствующих значений для α -фазы при нормальных условиях. Параметры определены из условия оптимального описания экспериментальных фазовых границ, скачков термодинамических величин на них, ударных адиабат α -, ϵ -фаз, изобары γ -фазы.

На ряде примеров, не вдаваясь в кинетические аспекты фазовых превращений, проиллюстрируем свойства и возможности предлагаемых уравнений. На рис. 1 показана фазовая диаграмма, определяемая равенством термодинамических потенциалов $\Phi = E + p/\rho - TS$. Рассчитанные параметры тройной точки $p = 10,4$ ГПа, $T = 750$ К близки к имеющимся оценкам в [4, 5].

В табл. 2 приведены скачки термодинамических величин в тройной точке. Для энтропии наблюдается неплохое согласие между нашим расчетом и оценками из [4], для изменения объема расхождение более заметно. Это связано с использованием в [4] заниженного значения величины Δv для $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ -перехода. Сравнение наших расчетов с экспериментальными [6] и теоретическими [7] результатами по изменению объема при $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ - и $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -переходах указывает на правильность приведенных величин.

На рис. 2 штриховой линией представлено прогнозируемое фазовое $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -равновесие до давлений ~ 200 ГПа. Величина ΔS изменяется незначительно, слегка уменьшаясь, Δv уменьшается более чем на порядок.

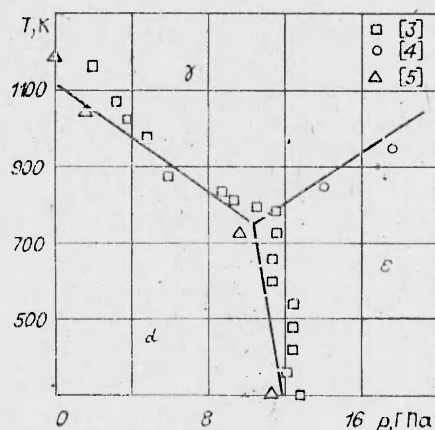


Рис. 1

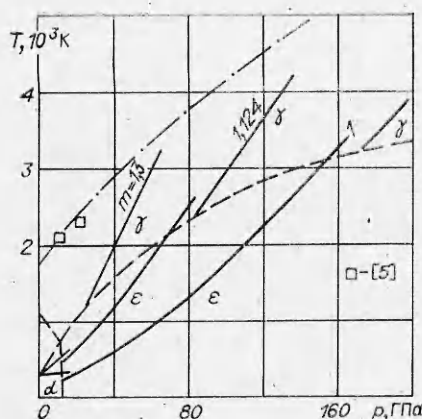
Здесь же даны рассчитанные ударные адиабаты стабильных и метастабильных фаз, определяемые уравнением $2E = p(mv_0^2 - v)$, где m — пористость α -фазы в начальном состоянии. Штрихпунктирной линией показано плавление по критерию Линденмана [2].

В координатах массовая скорость u — скорость фронта ударной волны D рассчитанные адиабаты приведены на рис. 3, где штриховые линии — границы потери устойчивости α -фазы, волнистые — ϵ -фазы. Знаками нанесены экспериментальные результаты. Наблюдается неплохое согласие между расчетом и экспериментом. Однако если наличие $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ -перехода на экспериментальных адиабатах не вызывает сомнения, то об идентификации $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ -перехода говорить затруднительно, поскольку величина отличия расчетных адиабат ϵ - и γ -фаз сравнима с ошибкой опыта.

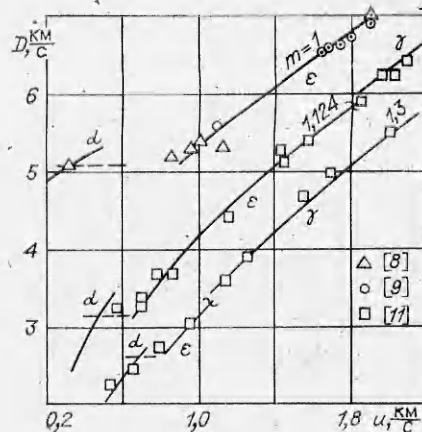
Переход $\alpha \leftrightarrow \gamma$ можно наблюдать на предварительно нагретых образцах до температуры ~ 800 К. Изменение начальной температуры не приводит к существенному сдвигу адиабат фаз относительно друг друга.

Таблица 2

Переход	Источник	$\Delta v, \frac{\text{см}^3}{\text{кг}}$	$\Delta S, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
$\alpha \leftrightarrow \epsilon$	Расчет	-6,48	0,0223
	[4]	-4,92	0,0224
$\epsilon \leftrightarrow \gamma$	Расчет	2,82	0,0823
	[4]	2,42	0,0863
$\gamma \leftrightarrow \alpha$	Расчет	3,66	-0,105
	[4]	2,50	-0,109



Р и с. 2



Р и с. 3

Проведенное обсуждение уравнений состояния показывает, что они могут быть использованы для анализа и численного моделирования фазовых переходов в волнах напряжений в широкой области изменения начальных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков А. В., Корнеев А. П., Симоненко В. Г. Численное моделирование фазовых переходов в ударных волнах.— Изв. АН СССР. МТТ, 1984, № 4.
2. Жданов В. А., Жуков А. В. Термодинамически полные уравнения состояния металлов (твердая фаза).— ПМТФ, 1978, № 5.
3. Джонсон П., Стейн Б., Дэвис Р. Температурная зависимость фазового перехода в железе при сжатии его ударными волнами.— В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965.
4. Bundy F. P. Pressure-temperature phase diagram of iron to 200 kbar, 900°C.— J. Appl. Phys., 1965, v. 36, N 2.
5. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении.— М.: Наука, 1979.
6. Giles P. M., Longenbach M. H., Marder A. R. High-pressure $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ martensitic transformation in iron.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, N 11.
7. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ.— М.: Мир, 1972.
8. Альтшулер Л. В., Чекин Б. С. Метрология высоких импульсных давлений.— В кн.: Докл. I Всесоюз. симпози. по импульсным давлениям. М.: ВНИИФТРИ, 1974, т. 1.
9. Мак-Куин Р., Марш С. Уравнения состояния девятнадцати металлических элементов по ударно-волновым измерениям до 2 Мбар.— В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1975.
10. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ.— Л.: Химия, 1977.
11. Мак-Куин Р., Марш С., Тейлор Дж. и др. Уравнение состояния твердых тел по результатам исследований ударных волн.— В кн.: Высокоскоростные ударные явления. М.: Мир, 1979.

Поступила 6/III 1985 г.

УДК 539.21

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ БАРИЯ

А. А. Вааль, Д. Е. Чернов

(Томск)

Большая группа ионных кристаллов, имеющих при нормальных условиях структуру типа NaCl, представлена щелочно-галогенидными соединениями и шестнадцатью кристаллами халькогенидов щелочно-земельных металлов (окислами, сульфидами, селенидами, теллуридами). Анализ существующих экспериментальных данных