

нию к распространению малых возмущений, что может привести к возникновению различных особенностей течения.

В целом приведенные сопоставления и расчеты показывают, что полученные интерполяционные функции вполне удовлетворительно отражают известные термодинамические свойства воды и водяного пара в области давлений $p > 10^5$ Па. Поэтому построенная модель может быть использована при решении различных прикладных задач механики сплошных сред, задач теплопроводности с фазовыми переходами и т. п.

Поступила 20 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Rice M. H., Walsh J. M. Equation of state of water to 250 kilobars.— «J. Chem. Phys.», 1957, vol. 26, N 4, p. 824.
2. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров.— ИМТФ, 1961, № 1.
3. Jüza J. An equation of state for water and steam, Nakladatelstvi Československe. Akademie VĚD Praha, 1966.
4. Вукалович М. П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М., «Машиностроение», 1967.
5. Замыцлиев Б. В., Менжулин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара.— ИМТФ, 1971, № 3.
6. Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
7. Кормер С. Б., Фунтиков А. И., Урлин В. Д., Колесникова А. Н. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, вып. 3.
8. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замыцлиев Б. В. О построении приближенных ударных адабат твердых тел в гидродинамической области.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 3.
9. Latter R. Temperature behavior of the Tomas — Fermi statistical model for atoms.— «Phys. Rev.», 1955, vol. 29, N 6.
10. Коньшинев В. П. Константа Грюнайзена в приближении Томаса — Ферми.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 5.
11. Баканова А. А., Зубарев В. В., Сутулов Ю. Н., Трунин Р. Ф. Термодинамические свойства воды при высоких давлениях и температурах.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, вып. 3.
12. Барк Л. С., Гансон П. П., Мейстер И. А. Таблицы скорости звука в морской воде. М., Вычислительный центр АН СССР, 1961.
13. Smith A. H., Lawson A. W. The velocity of sound in water as a function of temperature and pressure.— «J. Chem. Phys.», 1954, vol. 22, N 3.
14. Сычев В. В. Скорость звука в воде и водяном паре на линии насыщения.— «Инж.-техн. журн.», 1961, т. IV, № 6.
15. Мамедов А. М. Уравнение состояния, энталпий и теплоемкости воды согласно новым международным скелетным таблицам воды и водяного пара.— ТВТ, 1968, т. 6, вып. 4.

УДК 539.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ПОЛНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ (ТВЕРДАЯ ФАЗА)

B. A. Жданов, A. B. Жуков

(Томск)

Термодинамически полные уравнения состояния твердых тел строятся либо на феноменологической основе [1], либо на основе модельных представлений на атомном уровне [2]. Первый путь связан с необходимостью предварительного полного экспериментального изучения термодинамических свойств материала, результаты которого закладываются в систему дифференциальных урав-

нений в частных производных. Во втором случае обоснованная модель приводит не только к явным функциональным связям между термодинамическими величинами в широкой области значений параметров, но и дает возможность связать макроскопические характеристики материала с его атомными характеристиками, раскрыть механизм рассматриваемых явлений. При этом, поскольку обычно беспараметрическая модель невозможна, для определения подгоночных параметров вполне достаточно использовать экспериментальные значения небольшого числа легко измеримых величин. Так получаются различные разновидности уравнений состояния Ми — Грюнайзена в зависимости от конкретных предположений о структуре материала, о силе межатомной связи и о характере движения составляющих материал микрочастиц. В данной работе получено калорическое уравнение состояния в квазигармоническом приближении теории твердого тела и модели Дебая тепловых колебаний, которое позволяет провести полное термодинамическое описание, для ряда металлов.

Для получения выражения внутренней энергии как функции собственных переменных воспользуемся квазигармоническим приближением теории твердого тела и дебаевской моделью тепловых колебаний, при этом эффектом теплового возбуждения электронов металла будем пренебрегать считая его малым по сравнению с решеточной частью.

В случае высоких температур имеем [3]

$$(1) \quad E = E_x + 3NkT \left(1 + \frac{1}{20} y^2 - \frac{1}{1680} y^4 + \dots \right);$$

$$(2) \quad q = \frac{S}{3Nk} = \frac{4}{3} - \ln y + \frac{1}{40} y^2 - \frac{1}{2240} y^4 + \dots,$$

где $y = \Theta/T$; E_x , Θ — холодная энергия и характеристическая температура, зависящие только от деформации (объема); T — температура; k — постоянная Больцмана; N — число частиц. Разложения в (1), (2) являются быстро сходящимися для большинства металлов, начиная с комнатных температур, т. е. температур, при которых обычно проводятся ударные эксперименты, что позволяет ограничиться в этих выражениях квадратичными членами разложения. Исключая из (1), (2) температуру, получаем

$$(3) \quad E = E_x + 3Nk\Theta\varphi(q), \quad \varphi(q) = e^{q-4/3} \left(1 + \frac{1}{40} e^{2(4/3-q)} \right).$$

Выражение (3) удобно преобразовать к виду, где явно выделены энергия изэнтропического сжатия E_{ii} с энтропией S_0 , соответствующей начальным условиям (обычно $T_0 \approx 300$ К, $p = 0$), и энтропийная энергия E_S

$$(4) \quad E = E_{ii} + E_S, \quad E_S = 3NkT_0 \frac{\Theta}{\Theta_0} \frac{\varphi(q) - \varphi(q_0)}{\varphi'(q_0)}$$

(штрих означает производную по q).

Соотношение (4) справедливо для случая комнатных температур и выше. Аналогичную формулу можно получить и для $T \ll \Theta_0$, в этом случае $\varphi(q) \sim q^{4/3}$. В области средних температур явную зависимость внутренней энергии от энтропии построить не удается. В дальнейшем будем рассматривать только случай высоких температур.

Из вида формулы (3) видно, что энтропия и деформация входят во внутреннюю энергию не равнозначным образом. Зависимость E от S является универсальной, не зависящей от свойств конкретного материала. Отсюда непосредственно следует, что величина теплоемкости C_V зависит только от энтропии

$$C_V = \frac{\partial E / \partial S}{\partial^2 E / \partial S^2} \simeq 3Nk \left(1 - \frac{1}{20} e^{2(4/3-q)} \right).$$

Для дальнейшей конкретизации зависимости E от деформации целесообразно рассмотреть отдельно случай напряжений умеренной интенсивности и случай напряжений, реализуемых за фронтом сильных ударных волн.

Рассмотрение распространения по материалу волн напряжений умеренной интенсивности существенно связано с тензорным характером уравнений состояния. Обычно для этих целей применяют уравнения состояния, следующие из обобщенного линейного закона Гука. Тепловыми эффектами пренебрегают.

Получим на основе выражения (4) для внутренней энергии тензорные, термодинамически полные уравнения состояния. Введем в рассмотрение тензор дисторсии Λ , характеризующий изменение радиус-вектора a в результате однородной деформации в лабораторной декартовой системе координат $a = (1 + \Lambda) a_0$. Компоненты тензора конечных деформаций ϵ выражаются через Λ в виде

$$\epsilon = (1/2)(\Lambda + \Lambda^* + \Lambda^*\Lambda),$$

индекс * означает транспонирование матрицы. Разложим E в ряд по ϵ относительно начального состояния

$$(5) \quad \begin{aligned} \frac{E - E_0}{V_0} = & \frac{1}{2} C_{ikmn}^{(2)} \epsilon_{ik} \epsilon_{mn} + \frac{1}{6} C_{ikmnrs}^{(3)} \epsilon_{ik} \epsilon_{mn} \epsilon_{rs} + \\ & + \frac{3NkT_0}{V_0} \left(1 - \Gamma_{ik}^{(1)} \epsilon_{ik} - \frac{1}{2} \Gamma_{ikmn}^{(2)} \epsilon_{ik} \epsilon_{mn} \right) \frac{\varphi(q) - \varphi(q_0)}{\varphi'(q_0)}, \end{aligned}$$

где $C_{ikmn}^{(2)}$, $C_{ikmnrs}^{(3)}$ — компоненты тензоров адиабатических модулей упругости второго и третьего порядка, являющиеся соответствующими производными по ϵ от E ; $\Gamma_{ik}^{(1)}$, $\Gamma_{ikmn}^{(2)}$ — компоненты тензоров первых и вторых коэффициентов Грюнайзена.

В энтропийном члене, учитывая его малый вклад по сравнению с изэнтропийной частью в рассматриваемой области деформаций, можно ограничиться квадратичными членами по ϵ .

Из (5) обычным образом могут быть получены компоненты тензора напряжений X_{ik} как функции тензора дисторсии Λ

$$(6) \quad X_{ik} = \frac{1}{V} \left[(1 + \Lambda)_{i\mu} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\mu\nu}} (1 + \Lambda^*)_{\nu k} \right],$$

температура

$$T = T_0 \left(1 - \Gamma_{ik}^{(1)} \epsilon_{ik} - \frac{1}{2} \Gamma_{ikmn}^{(2)} \epsilon_{ik} \epsilon_{mn} \right) \frac{\varphi'(q)}{\varphi'(q_0)}$$

и другие термодинамические величины.

В случае изотропного материала тензор четвертого ранга $C^{(2)}$ характеризуется двумя коэффициентами Ламэ: λ , μ ; тензор модулей упругости третьего порядка $C^{(3)}$ сводится к трем коэффициентам Мурнагана: l , m , n . В обозначениях Фохта $\lambda = C_{12}^{(2)}$, $\mu = (C_{11}^{(2)} - C_{12}^{(2)})/2$, $l = C_{112}^{(3)}/2$, $m = (C_{111}^{(3)} - C_{112}^{(3)})/4$, $n = (C_{111}^{(3)} + 2C_{123}^{(3)} - 3C_{112}^{(3)})/2$. Тензор $\Gamma^{(1)}$ превращается в шаровой с компонентой γ_0 (термодинамический коэффициент Грюнайзена), а величины $\Gamma_{ikmn}^{(2)}$ определяются по температурной зависимости модулей упругости второго порядка

$$\Gamma_{ikmn}^{(2)} = -\gamma_0 \left(\frac{1}{\alpha B} \frac{\partial C_{ikmn}^{(2)}}{\partial T} + \frac{\partial C_{ikmn}^{(2)}}{\partial P} - \delta_{ik} \delta_{mn} + \delta_{im} \delta_{kn} + \delta_{in} \delta_{km} \right),$$

где α — коэффициент объемного теплового расширения; B — модуль сжи-

Таблица 1

Материал	$C_{11}^{(2)}$	$C_{12}^{(2)}$	$-C_{111}^{(3)}$	$-C_{112}^{(3)}$	$-C_{123}^{(3)}$	$\frac{3NkT_0}{V_0}$	ν_0	$-\Gamma_{11}^{(2)}$	$-\Gamma_{12}^{(2)}$
	кбар								
Cu	2002	1055	22 580	6320	1030	10,5	2,01	2,2	4,2
Al	1113	610	13 290	2450	480	7,6	2,48	0,5	2,5
Pb	529	361	5 760	2190	560	4,4	2,41	2,7	4,7

маемости; производные от $C^{(2)}$ по давлению p выражаются через компоненты тензора $C^{(3)}$.

В литературе практически отсутствуют надежно определенные значения коэффициентов Мурнагана. Поэтому для определения их (а для общности и коэффициентов Ламэ) воспользуемся схемой ФХР [4], устанавливающей связь между модулями упругости изотропного поликристалла и монокристалла, для которого эти модули известны.

Определенные таким образом коэффициенты формулы (5) приведены в табл. 1 для трех металлов.

В табл. 2 приведены рассчитанные зависимости эффективных модулей упругости сдвига G и коэффициентов Пуассона ν при изотермическом сжатии до давлений в 100 кбар. Модуль сдвига возрастает приблизительно на 50%, ν меняется с давлением значительно медленнее. В случае меди и свинца коэффициент ν возрастает монотонно соответственно на 2 и 4,5%. Для алюминия ν сначала уменьшается, затем после ~ 50 кбар начинает возрастать. Уменьшение ν с давлением для алюминия и его рост для меди и свинца хорошо согласуются с оценкой величины $\partial\nu/\partial p$, проведенной в [5].

Сравнение уравнений состояния, следующих из обобщенного закона Гука и выражения (6), показало, что, начиная с деформации в 2—3%, наблюдается заметное расхождение в результатах. Например, при объемной деформации в 5% различие по давлению составляет примерно 20%.

Анализ рассчитанных температурных зависимостей коэффициента теплового расширения, теплоемкости C_p , а также рассмотренных выше величин показал, что уравнения состояния (6) правильно описывают поведение материала при давлениях до 100 кбар и температурах от ~ 200 K вплоть до температур плавления.

Эти уравнения состояния могут использоваться при построении моделей упругопластических сред для решения конкретных задач механики сплошной среды, в особенности для случаев, связанных с многократным

Таблица 2

p , кбар $T_0=300$ K	Cu		Al		Pb	
	G , кбар	ν	G , кбар	ν	G , кбар	ν
-10	457	0,345	233	0,357	70	0,407
0	473	0,345	251	0,354	84	0,406
20	503	0,346	284	0,351	102	0,407
40	530	0,348	311	0,350	113	0,411
60	553	0,349	334	0,350	121	0,415
80	575	0,351	355	0,350	125	0,420
100	594	0,352	372	0,351	127	0,424

пластическим деформированием материала, приводящим к существенному росту энтропии.

Для анализа состояния материала, достигаемого за фронтом сильных ударных волн и сопутствующих этому явлений (разогрев, изэнтропическая разгрузка и др.), в ряде случаев достаточно ограничиться рассмотрением только объемных деформаций. При этом в функции $\varphi(q)$, учитывая значительный рост энтропии при ударном нагружении, разумно ограничиться первым членом, что соответствует постоянной теплоемкости $C_V = 3Nk$.

Основные соотношения в этом приближении имеют вид

$$(7) \quad E = E_{\text{и}} + 3NkT_0 \frac{\Theta}{\Theta_0} (e^{q-q_0} - 1);$$

$$(8) \quad p = p_{\text{и}} + \frac{3NkT_0}{V} \gamma \frac{\Theta}{\Theta_0} (e^{q-q_0} - 1), \quad T = T_0 \frac{\Theta}{\Theta_0} e^{q-q_0},$$

где γ — коэффициент Грюнайзена, связанный с Θ соотношением

$$(9) \quad \Theta = \Theta_0 \exp \left(\int_{V_0}^{V_0} \frac{\gamma}{V} dV \right).$$

В формулы (7)–(9) входят неизвестные функции $E_{\text{и}}$ и γ . Анализ многочисленных расчетов коэффициента Грюнайзена показывает, что приблизенно величину $\gamma(V)/V$ можно считать постоянной и равной γ_0/V_0 . Тогда $\Theta = \Theta_0 \exp(\gamma_0(1-x))$, $x = V/V_0$. Для конкретизации зависимости энергии изэнтропического сжатия $E_{\text{и}}$ от объема можно воспользоваться каким-либо интерполяционным выражением, применяемым для представления энергии холодного сжатия E_x . Известного рода соображения показывают, что в области мегабарных давлений, когда еще оболочечная структура атомов не нарушена [6], эта зависимость должна носить экспоненциальный характер

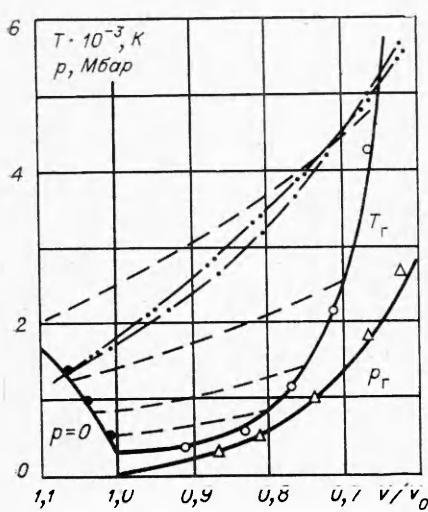
$$(10) \quad E_{\text{и}} = \frac{9}{2} V_0 \frac{B^0}{\beta^2} [\exp(2\beta(1-x^{1/3})) - 2 \exp(\beta(1-x^{1/3}))].$$

Этот потенциал широко используется в литературе при анализе объемных свойств материала и, как показывают расчеты, обладает хорошими аппроксимационными свойствами. Входящие в (10) параметры определены из условия касания второго порядка ударной адиабаты и изэнтропы $p_{\text{и}}$. Если воспользоваться линейной связью между скоростью фронта ударной волны и массовой скоростью $D = a + bu$, то будем иметь

$$(11) \quad B_{\text{и}}^0 = \rho_0 a^2, \quad \beta = 2(2b - 1),$$

где ρ_0 — плотность.

Соотношения (7)–(11) представляют полностью определенную систему функций, которая может быть использована для расчета и анализа свойств материала в условиях больших гидродинамических давлений и высоких температур. На основе этих уравнений были рассчитаны ударные адиабаты, объемные скорости звука, температура за фронтом ударных волн, остаточные температуры и ряд других термомеханических свойств материала. Наиболее показательной величиной в смысле интерполяционных свойств выбранного выражения для внутренней энергии является скорость звука, поскольку она характеризует наклон ударной адиабаты. Оказалось, что для всех рассмотренных металлов (Cu, Al, Pb, Mo, W, U) расхождение между рассчитанными нами и экспе-



Фиг. 1

ны для рассмотрения поведения в условиях интенсивных динамических нагрузок. Уравнения (8) дают возможность критерий плавления Линдемана, связывающий температуру плавления с характеристической температурой Θ , привести к виду [2]

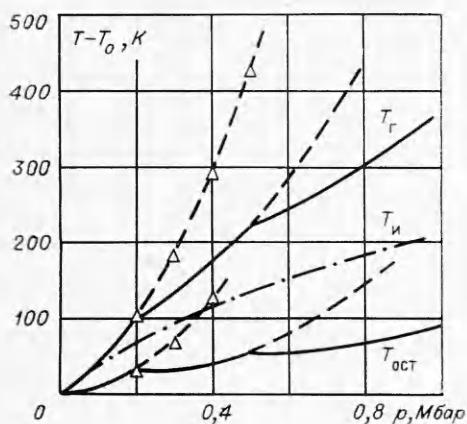
$$(12) \quad T_{\text{пл}}(V) = T_{\text{пл}}(V_0) \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} = T_{\text{пл}}(V_0) x^{2/3} e^{2\gamma_0(1-x)},$$

где $T_{\text{пл}}(V_0)$ — температура плавления при постоянном объеме V_0 (ее значения, рассчитанные с использованием (8) и экспериментальной температуры плавления при нулевом давлении, приведены в табл. 3). Как видно из (12), в рамках выбранных приближений температура плавления определяется только объемом материала.

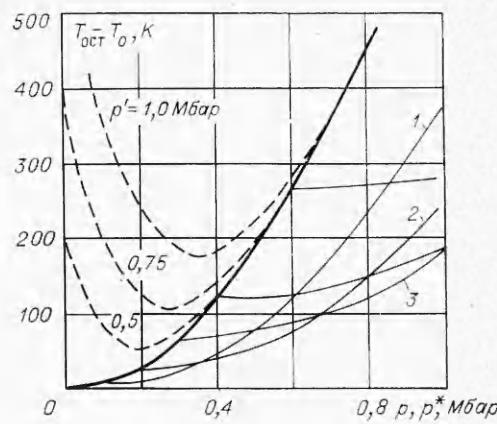
На фиг. 1 штрихпунктирной линией приведена кривая плавления (12). Общий характер ее поведения согласуется с экспериментальным фактом возрастания энтропии при плавлении (кривая плавления пересекает изэнтропии разгрузки). Существует такая область состояний на ударной адиабате, когда материал за фронтом ударной волны находится в твердом

Таблица 3

Параметры		Cu	Al	Pb	Mo	W	U
I	p , Мбар	2,05	1,0	0,47	2,8	3,44	1,16
	T , К	5370	3500	2500	7000	9350	3800
	V/V_0	0,648	0,645	0,700	0,657	0,650	0,700
	u , км/с	2,8	3,55	1,1	3,1	2,5	1,36
II	p , Мбар	1,5	0,65	0,25	2,25	2,85	0,9
	u , км/с	2,3	2,65	0,75	2,7	2,2	1,15
$T_{\text{пл}}$, К, $p=0$		1356	933	600	2898	3659	1406
$T_{\text{пл}}(V_0)$, К		1705	1136	692	3214	4123	1571



Фиг. 2



Фиг. 3

состоянии, но плавится в волне разгрузки. В табл. 3 приведены критические значения давлений, температур, объемов и массовых скоростей, начиная с которых возможно плавление в ударной волне — I и значения давлений и массовых скоростей ударной волны, начиная с которых может происходить частичное плавление разгруженного материала — II. Соответствующие значения последних величин заметно меньше первых.

На фиг. 1 двойной штрихпунктирной линией приведена кривая плавления по [9], где она рассчитана для меди, алюминия и свинца. В случае меди и алюминия наблюдается хорошее согласие между (12) и аналогичной зависимостью из [9]. Для свинца кривая плавления по [9] лежит существенно ниже. Это связано, по-видимому, с неучетом в наших расчетах электронной составляющей, которая для свинца по литературным оценкам играет заметную роль.

На фиг. 2 на примере меди приведены зависимости температуры на ударной адиабате T_g и остаточной температуры $T_{ост}$ от давления за фронтом ударной волны до трехкратного нагружения. Давление 200 кбар за фронтом первой ударной волны и 500 кбар за фронтом второй волны выбраны в данном случае условно. Штриховые линии соответствуют поведению указанных зависимостей при отсутствии последующих нагрузок. Значками нанесены расчетные значения [8], T_i — температура материала при изэнтропическом сжатии.

Из фиг. 2 видно, что ступенчатое нагружение существенно сказывается на $T - p$ -диаграмме. С ростом кратности нагружения наклон кривой $T_g(p)$ заметно уменьшается, а остаточная температура в широком интервале давлений остается практически постоянной. Такой характер поведения ударных адиабат указывает, что изэнтропическое (а реально квазизэнтропическое) сжатие может быть достигнуто за счет небольшого числа последовательных нагрузок.

На фиг. 3 сплошными линиями показана (на примере меди) зависимость остаточной температуры от давления p за фронтом вторичной ударной волны как функция давления на первичной волне p^* . Штриховыми линиями дана зависимость остаточной температуры от p^* при фиксированном давлении за фронтом вторичной волны. Из фиг. 3 видно, что существует некоторое давление в первичной волне, которое обеспечивает минимальную остаточную температуру после изэнтропической разгрузки со вторичной адиабаты с заданным давлением. Оптимальная величина p^*

Таблица 4

p' , Мбар	Cu			W		
	$T - T_0$, К	p^* , Мбар	$T - T_0$, К	$T - T_0$, К	p^* , Мбар	$T - T_0$, К
1,00	650	0,35	175	485	0,42	125
0,75	400	0,25	105	260	0,32	65
0,50	190	0,17	50	100	0,21	24

составляет 30—40% от давления во второй волне, остаточная температура уменьшается при этом приблизительно в 4 раза, по сравнению с однократным нагружением до того же давления. В табл. 4 приведены соответствующие величины для меди и вольфрама. В первом столбце приведено давление на ударной адиабате p' ; во втором и пятом — остаточные температуры после однократного нагружения до давления p' ; в третьем и шестом столбцах — оптимальное давление в первой волне p^* ; в четвертом и седьмом — минимальные остаточные температуры, которые можно получить при двухкратном нагружении до давления p' .

Предлагаемые уравнения состояния, основанные на представлении внутренней энергии в виде суммы энергии изэнтропического сжатия и энтропийной энергии, выгодно отличаются от существующих простотой рассмотрения изэнтропических процессов, что особенно существенно для анализа процессов разгрузки. Введение в энтропийную часть характеристической температуры позволило прямым образом через критерий плавления Линденмана связать кривую плавления с уравнением состояния материала. Предлагаемый критерий плавления (12) правильно в отличие от [1] описывает поведение энтропии при плавлении и значительно более удобен в практическом использовании, нежели [9].

Полученные результаты непосредственно могут быть использованы при разработке моделей сплошных сред и анализе поведения материала при динамическом воздействии.

Поступила 29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Фортов В. Е. Уравнения состояния конденсированных сред.— ПМТФ, 1972, № 6.
- Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., «Наука», 1968.
- Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М., «Мир», 1975.
- Barsch G. R. Relation between third-order elastic constants of single crystals and polycrystals.— «J. Appl. Phys.», 1968, vol. 39, N 8.
- Romain J. P., Migault A., Jaeguesson J. Relation between the Gruneisen ratio and the pressure dependence of Poisson's ratio.— «J. Phys. Chem. Sol.», 1976, vol. 37, N 12.
- Шпаковская Г. В. Оболочечные эффекты в уравнении состояния холодного сплюснутого вещества.— В кн.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 7. Новосибирск, изд. ВЦ СО АН СССР, 1976, № 1.
- Альтнулер Л. В., Корнер С. В., Бражник М. И., Владимиров Л. А., Сперанская М. П., Фунтиков А. И. Изэнтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца, железа при высоких давлениях.— ЖЭТФ, 1960, т. 38, № 4.
- Баум Ф. А., Орленко Л. И. и др. Физика взрыва. М., «Наука», 1975.
- Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, получаемых в ударных волнах.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, № 2.