

01;03;05

Уравнение состояния магния в области высоких давлений

© К.В. Хищенко

Институт теплофизики экстремальных состояний
Объединенного института высоких температур РАН, Москва
E-mail: konst@ihed.ras.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2004 г.

Представлена калорическая модель уравнения состояния, позволяющая описать свойства вещества в обширном диапазоне плотностей и давлений. Предложена новая методика нахождения кривой холодного сжатия при $T = 0$ К. Приводятся результаты расчетов термодинамических характеристик магния на основе предложенной модели в сопоставлении с имеющимися при высоких плотностях энергии экспериментальными данными.

Магний и легкие сплавы на его основе широко применяются в современной технике в качестве конструкционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях при интенсивных силовых и тепловых воздействиях. Магний часто используется в ударно-волновых экспериментах как эталонное вещество с малым значением динамического импеданса, характерным для плотных полимерных материалов (например, тефлона). В данной работе для магния представлено калорическое уравнение состояния $E = E(P, V)$, адекватным образом описывающее свойства конденсированной фазы в обширном диапазоне плотностей и давлений и применимое для гидродинамических расчетов адиабатических процессов при высокой концентрации энергии. В отличие от известных ранее полуэмпирических уравнений состояния этого металла [1–4] предложена новая методика нахождения кривой холодного сжатия при $T = 0$ К.

Калорическая модель уравнения состояния, принятая для описания термодинамических свойств вещества, задается в обобщенной форме

$$P(V, E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)], \quad (1)$$

где $E_c(V)$ и $P_c(V) = -dE_c/dV$ — упругие составляющие энергии и давления при $T = 0$ К, а коэффициент $\Gamma(V, E)$ определяет вклад тепловых компонент в уравнение состояния.

Объемная зависимость энергии упругого взаимодействия при сжатии $\sigma_c \geq 1$ (где $\sigma_c = V_{0c}/V$, V_{0c} — удельный объем при $P = 0$ и $T = 0$ К) задается в виде

$$E_c(V) = a_0 V_{0c} \ln \sigma_c - 3V_{0c} \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{i} (\sigma_c^{-i/3} - 1) + 3V_{0c} \sum_{i=1}^2 \frac{b_i}{i} (\sigma_c^{i/3} - 1), \quad (2)$$

обеспечивающем нормировку

$$E_c(V_{0c}) = 0. \quad (3)$$

Нетрудно заметить, что дифференцирование энергии (2) по объему дает для давления $P_c(V)$ выражение, аналогичное предложенному ранее в работе [5] как некоторое разложение модели Томаса–Ферми по степеням радиуса атомной ячейки $r_c \sim \sigma_c^{-1/3}$.

Значения коэффициентов b_i в формуле (2) определяются из условия совпадения с моделью Томаса–Ферми с квантовыми и обменными поправками [6] в области сжатий больше $\sigma_c \sim 10^3 - 10^4$:

$$b_1 = - \left[Z^2 \frac{3}{10} (4\pi/3)^{1/3} + Z^{4/3} \frac{11}{36} (3/\pi)^{1/3} \right] a_B E_H (A m_u V_{0c})^{-4/3},$$

$$b_2 = Z^{5/3} \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} a_B^2 E_H (A m_u V_{0c})^{-5/3},$$

где E_H — энергия Хартри; a_B — радиус Бора; m_u — атомная единица массы (а.е.); A — атомная масса в а.е.; Z — атомный номер элемента.

Для определения коэффициентов a_i требуется выполнение условий для давления, модуля объемного сжатия и его первой и второй производных при $\sigma_c = 1$:

$$P_c(V_{0c}) = 0, \quad (4)$$

$$B_c(V_{0c}) = -V dP_c/dV = B_{0c}, \quad (5)$$

$$B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP_c = B'_{0c}, \quad (6)$$

$$B''_c(V_{0c}) = -d(V dB_c/dV)/dB_c = B''_{0c}. \quad (7)$$

Параметры V_{0c} , B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись табличная величина удельного объема V_0 и значения изохорического сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$ и его производной по давлению $B'_S = (\partial B_S/\partial P)_S = B'_{S0}$, определенные по данным статических и динамических измерений. Последнее условие (7) призвано обеспечить монотонность интерполяционной кривой давления, которая может быть нарушена при отрицательных значениях B''_{0c} вследствие знакопеременности коэффициентов a_i .

Энергия на холодной кривой в области разрежения $\sigma_c < 1$ задается полиномом [7]

$$E_c(V) = V_{0c} [a_m(\sigma_c^m/m - \sigma_c^l/l) + a_n(\sigma_c^n/n - \sigma_c^l/l)] + E_{sub}, \quad (8)$$

позволяющим обеспечить табличное значение [8] энергии сублимации $E_c = E_{sub}$ при $V \rightarrow \infty$ и равенство (4). Выполнение условий (3), (5) и (6) оставляет в выражении (8) лишь два свободных параметра — l и n .

Зависимость коэффициента Γ от объема и энергии определяется подобно калорической модели [3,9] в виде

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3} [E - E_c(V)]/E_a}, \quad (9)$$

при этом $\sigma = V_0/V$, выражение для $\gamma_c(V)$ соответствует случаю малых тепловых энергий, а значение γ_i характеризует область сильно разогретого конденсированного вещества. Энергия ангармонизма E_a задает тепловую энергию перехода от одного предельного случая к другому и находится из данных динамических экспериментов при высоких давлениях.

Объемная зависимость упругой компоненты коэффициента Γ задается согласно выражению [10]

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\sigma_n^2 + \ln^2 \sigma_m}{\sigma_n^2 + \ln^2(\sigma/\sigma_m)}, \quad (10)$$

в котором

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[1 + \frac{E_0 - E_c(V_0)}{E_a} \right]^2,$$

E_0 и γ_0 — удельная внутренняя энергия и значение коэффициента Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ при нормальных условиях. Нетрудно заметить, что принятая форма зависимости $\gamma_c(V)$ обеспечивает выполнение

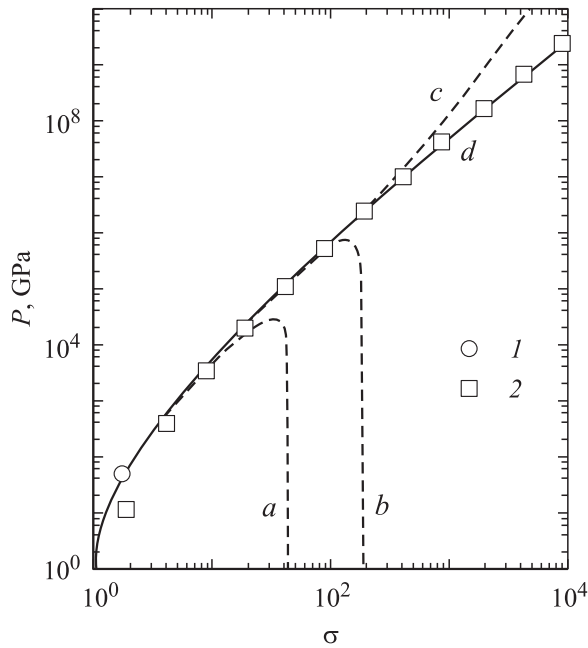


Рис. 1. Давление на кривой упругого сжатия магния при $T = 0$ К. Аппроксимационные кривые: a — [1], b — [2], c — [3,4,11], d — данная работа. Эксперимент: 1 — [12], теоретический расчет: 2 — [6].

условия $\gamma(V_0, E_0) = \gamma_0$, а также асимптотику $\gamma_c = 2/3$ в предельных случаях малых и высоких степеней сжатия. Подгоночные параметры σ_n и σ_m в выражении (10) определяются из требования оптимального описания опытных данных по измерениям динамической сжимаемости пористых образцов и хода изоэнтроп разгрузки исследуемого вещества.

Найденные коэффициенты уравнения состояния, оптимальным образом обобщающего имеющуюся термодинамическую информацию для магния в рамках представленной калорической модели (1)–(10), приведены ниже: $V_0 = 0.5747$, $V_{0c} = 0.5668$, $a_0 = 3785.043$, $a_1 = -2034.798$, $a_2 = -97.789$, $a_3 = 317.442$, $b_1 = -2766.977$, $b_2 = 797.079$, $a_m = 15.133$, $a_n = -0.904$, $m = 3.975$, $n = 12$, $l = 1$, $E_{sub} = 5.95$, $\gamma_{0c} = 1.45$, $\sigma_m = 0.5$, $\sigma_n = 1$, $\gamma_i = 0.5$, $E_a = 20$. Единицы из-

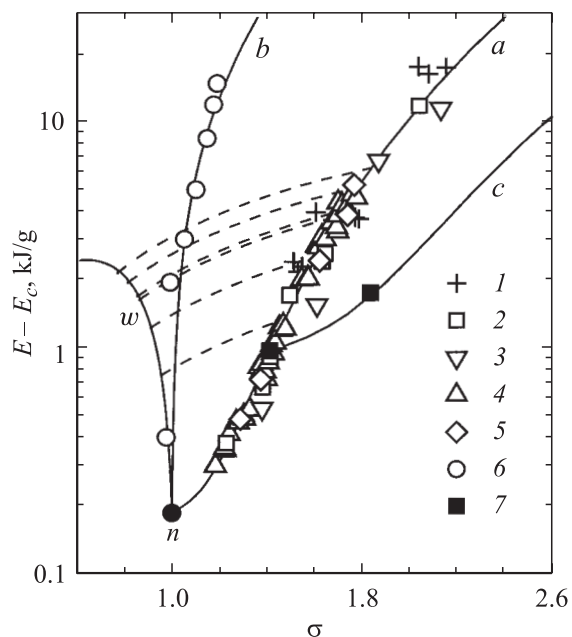


Рис. 2. Диаграмма состояний магния при высоких удельных тепловых энергиях: a и b — ударные адиабаты образцов с исходной пористостью $m = \rho_0/\rho_{00} = 1$ (a) и 2.096 (b), где $\rho_0 = 1/V_0$, ρ_{00} — начальная плотность образцов; c — кривая повторного нагружения; w — линия конечных состояний при адиабатической разгрузке ударно-сжатых исходно сплошных образцов в воздух; штриховые линии — изэнтропы расширения, соответствующие измерениям [21]; n — состояние при нормальных условиях. Эксперимент: 1 — [14], 2 — [15], 3 — [16], 4 — [17], 5 — [18], 6 — [19], 7 — [20].

мерения коэффициентов соответствуют исходным единицам: $P = 1 \text{ GPa}$, $V = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $E = 1 \text{ kJ/g}$.

Кривая упругого сжатия, представленная на рис. 1, характеризует качество расчета термодинамических характеристик магния при $T = 0 \text{ K}$. Как видно из рис. 1, предложенные ранее аппроксимационные зависимости $P_c(\sigma)$ [1–4,11] применимы в интервале степеней сжатия $\sigma \lesssim 200$, а при более высоких плотностях либо имеют нефизический характер, либо дают большую численную погрешность. В то же

время следует отметить, что применимость выражения (2) ограничена областью энергий, при которых движение электронов может считаться нерелятивистским [13]: $5Am_u E_c / (3Z) \ll m_e c^2$, где m_e — масса электрона, c — скорость света. Это условие можно представить в виде $\sigma^{2/3} \ll 2Zm_e c^2 / (5Am_u V_0 c b_2)$, что дает границу применимости полученной в настоящей работе холодной кривой магния по степени сжатия $\sigma \ll 3 \cdot 10^6$.

Представленная на рис. 2 диаграмма демонстрирует всю область высокоэнергетических состояний магния, которая была исследована в волнах ударного сжатия сплошных [14–18] и пористых [19] образцов, а также при косом столкновении ударных волн [20] и адиабатической разгрузке в воздух [21]. Сравнение результатов расчета с опытными данными [14–21] показывает, что разработанное уравнение состояния обеспечивает надежность описания параметров металла во всем экспериментально изученном диапазоне степеней сжатия $0.7 \lesssim \sigma \lesssim 2.2$ и удельных тепловых энергий $E - E_c(\sigma) \lesssim 20$ kJ/g.

Автор благодарен И.В. Ломоносову за интерес и ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами Президента РФ МК–2103.2003 и Российского фонда фундаментальных исследований № 03–02–16687. Автору также приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Кормер С.Б., Урлин В.Д. // ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 3. С. 542–545.
- [2] Кормер С.Б., Урлин В.Д., Попова Л.Т. // ФТТ. 1961. Т. 3. В. 7. С. 2131–2140.
- [3] Bushman A.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V. // High Pressure Equations of State: Theory and Applications / Ed. by Eliezer S., Ricci R.A. Amsterdam: North Holland, 1991. P. 249–262.
- [4] Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1992.
- [5] Калиткин Н.Н., Говорухина И.А. // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 2. С. 355–362.
- [6] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Препринт ИПМ АН СССР, № 35. М., 1975.
- [7] Bushman A.V., Fortov V.E. // Sov. Tech. Rev. B: Therm. Phys. / Ed. by Scheindlin A.E., Fortov V.E. New York: Harwood Academic Publ., V. 1. P. 219–336.

- [8] *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T.* et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park: ASME, 1973.
- [9] *Бушман А.В., Ломоносов И.В.* // Исследование свойств вещества в экстремальных условиях / Под ред. Фортова В.Е., Кузьменкова Е.А. М.: ИВТАН, 1990. С. 34–40.
- [10] *Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В.* и др. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. В. 5. С. 1662–1670.
- [11] *Ломоносов И.В.* Дис. докт. физ.-мат. наук. Черногловка: ИПХФ РАН, 1999.
- [12] *Olijuk H., Holzappel W.B.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 7. P. 4682–4683.
- [13] *Киржниц Д.А.* // УФН. 1971. Т. 104. В. 3. С. 489–508.
- [14] *Skidmore I.C., Morris E.* // Thermodynamic of Nuclear Materials. Vienna: IAEA, 1962. P. 173–216.
- [15] *Альцшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. В. 12. С. 1967–1976.
- [16] *Isbell W.H., Shipman F.H., Jones A.H.* General Motors Corp., Mat. Sci. Lab. Report MSL-68-13, 1968.
- [17] *LASL Shock Hugoniot Data* / Ed. by Marsh S.P. Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
- [18] *Альцшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* и др. // ПМТФ. 1981. № 2. С. 3–34.
- [19] *Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Сутулов Ю.Н.* и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. В. 3. С. 1024–1038.
- [20] *Альцшулер Л.В., Петрунин А.П.* // ЖТФ. 1961. Т. 31. В. 6. С. 717–725.
- [21] *Баканова А.А., Дудолодов И.П., Жерноклетов М.В.* и др. // ПМТФ. 1983. № 2. С. 76–81.