



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

S. N. Kolgatin, A. V. Khachatur'yants, Interpolation
equations of state of metals,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 447–451

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6335>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 19, 2025, 23:40:03



УДК 541.572.7

ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Колгатин С. Н., Хачатурьянц А. В.

Получены интерполяционные уравнения состояния для 13 металлов в широком диапазоне параметров, включающем области конденсированного, двухфазного, газообразного и плазменного состояний. Подгоночные константы определены по параметрам критической точки и стандартным термодинамическим данным. Уравнения записаны в приведенной форме.

Особенностью процессов, происходящих с металлами во многих современных исследованиях (лазерное воздействие, электрический взрыв проводников, управляемый термоядерный синтез и др.), является чрезвычайно широкий диапазон непрерывно изменяющихся состояний металла — от конденсированного до плазменного. Наибольший интерес в этих исследованиях вызывают фазовые переходы жидкость — газ, поведение металла вблизи критической точки и в области плотной низкотемпературной плазмы. Между тем известные уравнения состояния [1, 2], приемлемые в области высоких энергосодержаний, мало пригодны для анализа перечисленных выше явлений. Уравнения состояния в [3—5] предполагают определение многочисленных констант из обширных экспериментальных данных. Поэтому такие уравнения удается построить для немногих металлов. Усложнение вида уравнений и увеличение числа подгоночных констант не могут компенсировать недостаток экспериментальных данных. В то же время отражение в уравнениях качественного поведения параметров состояния имеет первостепенное значение. Так, в [6] получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных по воздействию лазерного излучения на мишени из висмута при использовании в расчетах полуэмпирического уравнения состояния ртути (для нее имеются экспериментальные данные в околоскритической области), а приведенная форма уравнений оправдала перенос этих данных на висмут.

С учетом ограниченности экспериментальных возможностей и результатов, а также особенностей процессов с металлами в упомянутых выше физико-технических исследованиях к уравнениям состояния, предлагаемым в данной работе, предъявлялись следующие требования: использование минимума исходных данных; учет особенностей критического состояния; явное выделение двухфазной области состояний.

В основу работы положены результаты [2, 7]. Структура предложенных в [2] интерполяционных формул несколько изменена с целью улучшения описания свойств металла в двухфазной области, вблизи критической точки и в области низкотемпературной плазмы.

В однофазной области выражения для энергии и давления записываются в приведенной форме в виде суммы упругой (при $T=0$ К), тепловой, электронной и ионизационной (только для энергии) составляющих

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_\tau + \varepsilon_e + \varepsilon_\kappa, \quad (1)$$

$$\varepsilon_y = A \left[1 + \frac{1}{m-n} (n\delta^{m/3} - m\delta^{n/3}) \right], \quad \delta = \varphi/r, \quad (2)$$

$$\varepsilon_\tau = \frac{2+z}{1+z} \tau, \quad z = \frac{l\tau}{m^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_e = \frac{Z^2}{\beta} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{\beta\tau}{Z} \right), \quad \beta = \beta_R \varphi^{-7/2}, \quad (4)$$

$$Z = \frac{Z_c + \varphi \exp[a(\varphi - 1)]}{1 + \varphi \exp[a(\varphi - 1)]}, \quad (5)$$

$$\varepsilon_n = \alpha Z_c, \quad (6)$$

$$\pi = \pi_y + \pi_\tau + \pi_e, \quad (7)$$

$$\pi_y = rKA \frac{mn}{3(m-n)} [\delta^{m/3+1} - \delta^{n/3+1}], \quad (8)$$

$$\pi_\tau = \frac{\gamma + z/3}{1 + z/2} K\varphi\varepsilon_\tau, \quad (9)$$

$$\pi_e = {}^2/3 K\varphi\varepsilon_e, \quad (10)$$

Приведенные параметры: $\pi = p/p_k$ — давление, $\varphi = \rho/\rho_k$ — плотность, $\tau = T/T_k$ — температура, $\varepsilon = E/{}^3/2 RT_k/\mu$ — внутренняя энергия. Индекс «к» относится к критической точке, «0» — к нулевой изотерме. Входящие в уравнения (1)–(10) константы A , K , r , β_k , α вычисляются из формул

$$A = \Lambda/{}^3/2 RT_k/\mu, \quad K = {}^3/2 RT_k \rho_k/\mu p_k, \\ r = \rho_0/\rho_k, \quad \beta_k = b_k T_k/{}^3/2 R/\mu; \quad \alpha = \frac{IN_\Lambda}{\mu} / {}^3/2 \frac{RT_k}{\mu} \quad (11)$$

по исходным данным: Λ — теплота сублимации при $T=0$ K; b — электронная теплоемкость, рассчитываемая для вырожденного электронного газа [8]; I — потенциал ионизации. Критические параметры металлов приняты по данным [9]. Константы m , n , γ , l , k , a — подгоночные.

Упругая составляющая энергии и давления в форме (2) и (8) качественно отражает вид нулевой изотермы, причем работа расширения вещества от нормальной плотности до нулевой совпадает с теплотой сублимации для любых m и n . При выборе значений m и n использовались рекомендации [10]. Как показывает сравнение с экспериментальными данными по холодному и ударному сжатию [11, 12], формула (8) с выбранными значениями m и n удовлетворительно описывает упругую составляющую давления примерно до двукратного сжатия металлов.

Интерполяционная формула (3) тепловой составляющей энергии обеспечивает асимптотические значения мольной теплоемкости для идеального газа $C_v = {}^3/2 R$ и для конденсированного состояния $C_v = 3R$. При этом множитель в формуле теплового давления (9) имеет соответствующие асимптоты ${}^2/3$ и γ (параметр Грюнайзена).

Интерполяционное уравнение для электронной составляющей (4) предложено в [2]. При большой плотности и сравнительно невысоких температурах оно переходит в известную формулу внутренней энергии вырожденного электронного газа [8]

$$\varepsilon_e = {}^1/2 \beta T^2. \quad (12)$$

При малых плотностях и высоких температурах формула (4) переходит в уравнение энергии идеального газа (плазмы)

$$\varepsilon = Z\tau. \quad (13)$$

В [2] Z рассматривалась как подгоночная постоянная, величина которой подбиралась при сравнении с расчетами по модели Томаса — Ферми. В пределе очень высоких температур константа Z совпадает, очевидно, с зарядовым числом ядра. Однако формула (4) непригодна для случая низкотемпературной плазмы малой плотности. Для расширения ее области применения используется интерполяционная формула (5), которая в случае малых плотностей обеспечивает переход Z к степени ионизации Z_c , рассчитываемой по уравнениям Саха. При высоких плотностях $Z \rightarrow 1$. Наиболее резкое возрастание величины Z с ростом плотности происходит вблизи критической точки, что соответствует представлениям о переходе металл — диэлектрик в этой области. Хотя формула (5) подбиралась

как интерполяционная, ее структура имеет определенное теоретическое обоснование [13].

Для определения констант k , l , a , γ используются термодинамические условия критической точки

$$\pi=1, \partial\pi/\partial\varphi=0, \partial^2\pi/\partial\varphi^2=0 \text{ при } \tau=1, \varphi=1$$

и данные для одного состояния на пограничной кривой жидкость — пар (обычно вблизи точки нормального плавления)

$$\pi(\tau, \varphi)=\pi_*$$

Таким образом, автоматически обеспечивается учет особенностей критического состояния, хотя сами критические параметры для большинства металлов известны весьма приближенно.

Чтобы получить уравнения пограничной кривой, разделяющей области однофазного и двухфазного состояний (бинодали), используется зависимость упругости насыщенных паров металла от температуры в следующей форме:

$$\pi_* = \exp[(1-\tau^{-1})(C_0 + C_1\tau + C_2\tau^2)].$$

Константы C_0 , C_1 и C_2 определены с помощью стандартных термодинамических данных [14]. Согласованные с уравнениями (1)–(10) значения приведенной плотности на бинодали определяются как корни уравнения

$$\pi(\varphi, \tau) - \pi_*(\tau) = 0.$$

Рассчитанные таким образом плотности жидкости и пара аппроксимированы следующими формулами [15]:

плотность жидкости

$$\varphi_*' = 1 + a_1(1-\tau) + b_1(1-\tau)^{1/2},$$

плотность пара

$$\varphi_*'' = \frac{1}{\varphi_*'} \exp \left\{ -(\varphi_*' - 1)^2 \left[a_2 + b_2 \left(\frac{\varphi_*' - 1}{\varphi_*' - r} \right)^2 \right] \right\}.$$

В двухфазной области давление является функцией только температуры: $\pi = \pi_*(\tau)$. Чтобы найти значение энергии в двухфазном состоянии, соответствующем данным τ и φ , необходимо по известной величине τ вычислить параметры на пограничных кривых: φ_*' , φ_*'' , $\varepsilon_*'(\tau, \varphi_*')$, $\varepsilon_*''(\tau, \varphi_*'')$, а по известной плотности смеси определить сухость пара

$$x = (\varphi_*'/\varphi - 1) / (\varphi_*'/\varphi_*'' - 1).$$

Тогда приведенная энергия двухфазной смеси жидкость — пар

$$\varepsilon = \varepsilon_*'(1-x) + \varepsilon_*''x.$$

Исходные данные и константы для 13 металлов приведены в таблице. Отбор обусловлен частым использованием этих металлов в экспериментах, упомянутых выше. Тугоплавкие металлы не рассматривались из-за слишком большой неопределенности их критических параметров. Использование приведенной формы уравнений состояния позволяет распространить полученные результаты на другие металлы, термодинамически подобные рассмотренным.

Поскольку интерполяционные уравнения состояния охватывают широкий диапазон параметров и получены по небольшому числу исходных данных (в основном по энергии связи Λ [14] и критическим параметрам [9]), они не могут претендовать на высокую точность описания свойств металлов. При этом большая часть описываемой уравнениями области состояний вообще не исследована экспериментально. В тех интервалах параметров, где свойства металлов изучались, экспериментальные данные удовлетворительно описываются полученными уравнениями. Так, расхождение опытных и расчетных давлений, плотностей и энергий жидкости и пара на бинодали не превышает 10%. Отметим, что параметр γ , имеющий смысл коэффициента Грюнайзена для нормальных условий, оказался для всех металлов близким к его экспериментальным значениям [11, 12]. Об удачной структуре приведенных уравнений состояния свидетельствует,

Исходные данные и константы уравнений состояния для 13 металлов

Исходные данные и константы	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Zn	Cd	Hg	Al	Pb	Bi	Fe
$\rho_0, 10^3 \text{ кг/м}^3$	0,547	1,014	0,903	1,613	2,00	9,02	7,32	8,83	14,4	2,71	11,31	10,43	7,82
$\Lambda, \text{ МДж/кг}$	22,95	4,728	2,311	0,972	0,60	5,296	1,99	0,995	0,322	9,21	0,945	1,058	7,427
$P_K, 10^5 \text{ Па}$	689	275	152	159	144	7460	2630	1600	1510	4470	1840	1260	8250
$T_K, \text{ К}$	3223	2573	2223	2093	2057	8390	3190	2790	1763	8000	4980	4200	9600
$\rho_K, 10^3 \text{ кг/м}^3$	0,105	0,206	0,194	0,346	0,428	2,39	2,29	2,74	4,2	0,64	3,25	2,66	2,03
r	5,21	4,922	4,655	4,662	4,673	3,774	3,197	3,22	3,429	4,23	3,48	3,92	3,85
A	3,694	3,387	3,259	3,183	3,108	3,216	3,269	3,214	2,938	2,49	3,153	4,222	3,465
K	8,83	10,455	9,05	6,646	5,737	5,276	5,298	5,301	3,049	5,294	5,294	5,291	5,275
β_K	0,575	0,65	0,832	0,897	1,027	1,81	0,409	0,455	0,318	1,522	1,374	1,437	1,905
m	4	5	5	5	5	6	7	8	9	6	7	6	6
n	2	2	2	2	2	4	5	6	6	4	5	4	4
γ	1,013	1,104	1,066	1,204	1,028	1,917	2,37	2,179	2,944	2,121	2,693	2,048	1,805
l	2,579	4,288	4,590	5,454	4,482	4,871	3,625	4,055	7,370	20,82	7,253	2,800	3,810
k	0,879	1,247	1,006	0,747	0,619	1,479	2,061	2,905	2,515	2,431	2,048	1,604	1,547
a	2,628	2,683	2,153	1,729	1,383	1,940	6,385	6,543	5,185	2,361	2,946	1,750	1,759
C_0	6,403	4,784	4,268	4,871	4,509	4,682	4,726	4,634	4,181	4,384	4,679	4,993	4,832
$-C_1$	3,376	0,4325	-0,551	2,872	1,863	1,640	1,566	1,594	0,697	0,692	1,103	1,743	3,639
C_2	7,289	-0,0837	-0,8674	3,448	2,509	3,936	3,652	2,588	0,990	-0,693	5,681	3,623	5,061
a_1	1,404	1,2163	0,1136	0,3755	-0,807	-0,229	0,575	-0,390	0,8995	0,692	0,2245	-1,022	-0,536
b_1	2,751	2,639	3,42	3,195	4,314	2,934	1,650	2,641	1,636	2,375	2,163	3,822	3,320
a_2	0,904	0,447	0,383	0,382	0,228	1,020	2,841	1,375	1,025	0,515	2,656	0,479	0,755
$b_2 \cdot 10^2$	2,58	6,04	3,67	3,35	2,04	3,26	1,09	1,21	0,025	7,30	0,709	1,68	2,48

по мнению авторов данной работы, и то, что практически все константы уравнений оказались порядка единицы и близкими для термодинамически подобных металлов.

Авторы выражают благодарность Н. Б. Волкову и А. М. Степанову за полезные обсуждения.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
27.VII.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В.* Квантостатистическое уравнение состояния.— Физика плазмы, 1976, т. 2, вып. 5, с. 858.
2. *Кормер С. Б., Урлин В. Д., Попова Л. Т.* Интерполяционное уравнение состояния металлов.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, № 3, с. 686.
3. *Альшuler Л. В., Бушман А. В., Фортгов В. Е., Шарипджанов И. И.* Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широкой области фазовой диаграммы.— Численные методы механики сплошной среды, 1976, т. 7, № 1, с. 5.
4. *Брод Г.* Расчеты взрывов на ЭВМ. М.: Мир, 1975, с. 240.
5. *Бурцев В. А., Калинин Н. В.* Численное исследование передачи энергии из индуктивно-емкостного накопителя в индуктивную нагрузку при помощи электро-взрывных размыкателей тока.— Препринт К-0490, Л. НИИЭФА им. Д. В. Ефремова, 1981, с. 44.
6. *Анисимов С. И., Гальбург В. А., Иванов М. Ф. и др.* К теории взаимодействия лазерного излучения с металлами.— ЖТФ, 1979, т. 49, № 3, с. 512.
7. *Morris E.* The equation of state of copper and of other metals near their critical points. AWRE-Report, 1964, № 0-36/64.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976, с. 187.
9. *Фортгов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А.* Оценка параметров критической точки.— ТВТ, 1975, т. 13, № 5, с. 1072.
10. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. М.: ИЛ, 1962, с. 269.
11. *Anderson M. S., Gutman E. J., Packard J. R., Swenson C. A.* Alkali metals: an experimental equation of state.— J. Phys. Chem. Solids, 1969, v. 30, № 6, p. 1587.
12. Физика взрыва. 2-е изд. / Под ред. К. П. Станюковича; М.: Наука, 1975, с. 750.
13. *Анисимов М. А., Запрудский В. М.* Влияние перехода металл — диэлектрик на критическое состояние проводящих жидкостей.— ДАН СССР, 1979, т. 245, № 1, с. 78.
14. Термические константы веществ. Спр. / Под ред. В. М. Глушко; М.: Наука, 1962.
15. *Филиппов Л. Ц.* Подobie свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978, с. 80.