Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Б. И. Бертяев, И. И. Реут, Об уравнении состояния, сжимаемости и внутреннем давлении в металлах с ОЦК, ГЦК и ГПУ решётками, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2008, выпуск 2(), 215–223

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu619>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.147.182.235

26 апреля 2023 г., 16:50:12

Физика твёрдого тела

УДК 536.71

ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ, СЖИМАЕМОСТИ И ВНУТРЕННЕМ ДАВЛЕНИИ В МЕТАЛЛАХ С ОЦК, ГЦК И ГПУ РЕШЁТКАМИ

Б. И. Бертяев, И. И. Реут

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mails: physics@samgtu.ru; gaven@mail.ru

По данным о модуле всестороннего сжатия и коэффициенте объёмного термического расширения просчитан объём, занимаемый атомом в металлах с ОЦК, ГЦК и ГПУ решётками. Результаты расчёта хорошо согласуются с кристаллографическими данными, что позволило просчитать величины внутреннего давления в металлах при комнатной температуре.

Ключевые слова: кристаллическая решётка, внутреннее давление, уравнение состояния, тепловое расширение, сжимаемость, модуль объёмного сжатия.

Введение. При решении практических задач, связанных с использованием металлов как конструкционных материалов, возникает потребность расчёта термодинамических свойств при заданных температурных и механических нагрузках. Для этих целей используются различные полуэмпирические модели уравнения состояния, отражающие функциональную связь между температурой T , давлением P , объёмом V и плотностью ρ в состоянии термодинамического равновесия.

Уравнение состояния допускает возможность рассчитать такие величины, как объёмный коэффициент термического расширения β , модуль всестороннего сжатия K , представляющего собой силовую характеристику межатомного взаимодействия, и установить связь между коэффициентами β и K . По определению объёмный коэффициент теплового расширения β задаётся следующим соотношением:

$$\beta = 3\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1)$$

где α — линейный коэффициент теплового расширения. Объёмная упругость или сжимаемость определяется формулой

$$B = \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (2)$$

Бертяев Борис Иванович — доцент кафедры физики Самарского государственного технического университета; к.ф.-м.н.

Реут Игорь Игоревич — аспирант кафедры защиты в чрезвычайных ситуациях Самарского государственного технического университета.

Между величинами β и K существует связь вида

$$\beta \cdot K = \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (3)$$

Модуль всестороннего сжатия и объёмный коэффициент теплового расширения являются важными термодинамическими характеристиками вещества. В этой связи возникает естественная мысль увязать упругость системы и её тепловое расширение с особыми свойствами потенциальной энергии, а именно, с её чувствительностью к закону расположения частиц в пространстве. Принято считать, что статистическая механика способна описать термодинамические свойства любой системы частиц, если известны силы, действующие между атомами. Трудности на этом пути связаны с учётом всех взаимодействий в реальных кристаллах. Решение задачи в основном сводится к заданию более или менее правдоподобного потенциала межатомного взаимодействия с последующим сравнением результатов расчёта с экспериментальными данными. Потенциал должен удовлетворять двум основным условиям: иметь минимум при некотором значении r_0 , чтобы обеспечить устойчивость кристаллической решётки по отношению к малым деформациям, и обладать асимметрией, чтобы обеспечить аангармонизм в колебаниях атомов. В строго гармоническом кристалле частоты нормальных мод не зависят от объёма, что приводит к отсутствию эффекта теплового расширения. Для металлов в аангармонических кристаллах уравнение (1) приближённо можно представить в виде [1]

$$\beta = \frac{1}{K} \left(\Gamma C_v^{\text{ion}} + \frac{2}{3} C_v^{\text{эл}} \right), \quad (4)$$

где Γ — коэффициент Грюнайзена, C_v^{ion} и $C_v^{\text{эл}}$ — решёточная и электронная удельные теплоёмкости.

В классической теории упругости пренебрегают микроскопической атомной структурой твёрдого тела, рассматривая его как непрерывную среду. Для изотропного твёрдого тела модуль

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)} \quad (5)$$

рассматривается как коэффициент пропорциональности между деформацией и внешним давлением. Здесь E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона.

Таким образом, отсутствие возможности адекватного описания кристаллических систем в рамках решёточной модели служит достаточным стимулом для дальнейших теоретических исследований.

1. Одноуровневая модель кристаллической системы. Будем полагать, что атомы кристаллической решётки находятся на одном энергетическом уровне, которому соответствует одинаковая плотность частиц с объёмом

$$v \approx \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{V}{N}, \quad (6)$$

где V — объём кристалла, N — число частиц, r — радиус сферы, содержащей одну частицу. Состояние атомов в такой системе можно описать, согласно [2],

уравнением состояния вида

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \varsigma = \left(\exp \frac{E}{kT} - 1 \right)^{-1}, \quad (7)$$

где v_0 — объём, занимаемый атомом при $T = 0$, ς — относительная доля свободного объёма (ОДСО), k — постоянная Больцмана. Энергию E можно представить в виде

$$E = Pv, \quad (8)$$

где P — внутреннее давление в системе. Если принять

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_0}, \quad (9)$$

то Δr можно рассматривать как амплитуду смещения атома. Тогда наличие одного уровня означает, что движение атомов в системе носит согласованный (когерентный) характер.

С учётом (8) уравнение состояния (7) принимает вид

$$\varsigma = \left(\exp \frac{Pv}{kT} - 1 \right)^{-1}. \quad (10)$$

Данное уравнение является базовым для получения соотношений (1)–(7) в явном виде.

Рассмотрим малое изменение относительной доли свободного объёма $d\varsigma$, представив это изменение, согласно (9), в виде

$$d\varsigma = \frac{\partial \varsigma}{\partial P} dP + \frac{\partial \varsigma}{\partial v} dv + \frac{\partial \varsigma}{\partial T} dT = -B' dP + \beta dT, \quad (11)$$

где

$$B' = \frac{1}{kT} (\varsigma + \varsigma^2) \left[v + P \frac{\partial v}{\partial P} \right] \quad (12)$$

— обобщённая сжимаемость, а

$$3\alpha = \beta = \frac{1}{T} (\varsigma + \varsigma^2) \ln \left(1 + \frac{1}{\varsigma} \right) \quad (13)$$

— объёмный коэффициент термического расширения.

При изотермическом сжатии из выражения (10) следует

$$-d\varsigma = B' dP. \quad (14)$$

Полагая $d\varsigma = \varepsilon$ и $dP = P'$, получим

$$-\varepsilon = \frac{1}{kT} (\varsigma + \varsigma^2) \left[v + P \frac{\partial v}{\partial P} \right] P'. \quad (15)$$

Здесь ε — деформация, P' — внешнее давление. Слагаемое $P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right) P'$ квадратично по давлению.

Опыт показывает, что для твёрдых тел существует область деформаций, в пределах которой выполняется закон Гука. Для металлов она составляет около 2–5 % от объёма образца. Полагая в этой области $v = \text{const}$, получим:

$$-\varepsilon = BP', \quad (16)$$

где

$$B = \frac{1}{K} = \frac{v}{kT} (\varsigma + \varsigma^2) \quad (17)$$

— сжимаемость в линейной области деформаций.

Так как, согласно (9),

$$v = \frac{kT}{P} \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{\varsigma}\right),$$

выражение (17) примет вид

$$B = \frac{1}{P} (\varsigma + \varsigma^2) \ln\left(1 + \frac{1}{\varsigma}\right). \quad (18)$$

Легко заметить, что выражения (13) и (18) симметричны. Разделив (13) на (18), получим зависимость (7) в виде

$$\beta K = \frac{P}{T}. \quad (19)$$

Уравнение (19) позволяет непосредственно рассчитать величину внутреннего давления в кристаллической системе.

Таким образом, уравнение состояния (9) позволяет представить выражения (1)–(3) в явном виде соотношениями (13), (17)–(19).

2. Применение модели к расчёту объёма v . В работе [2] высказано предположение, что при всестороннем сжатии системы «кристалл – граница» основной вклад в сопротивление сжатию должна вносить кристаллическая фаза. В связи с этим разумно предположить, что объём v , содержащийся в (17), должен соответствовать объёму, занимаемому атомом в кристаллической решётке. Представим объём v в виде

$$v = Ad^3, \quad (20)$$

где A — параметр, величину которого требуется определить, d — постоянная кристаллической решётки. Из кристаллографии известно, что для ОЦК решёток $A = 0,5$, для ГЦК — $A = 0,25$.

Задача состоит в том, чтобы рассчитать величину параметра A и сопоставить его значение с кристаллографическими данными. По степени согласия величины A с кристаллографическими данными можно судить о достоверности предложенной модели.

Расчёты проводились для металлов с ОЦК, ГЦК и ГПУ решётками при температуре 300 К. В табл. 1 размещены данные о величине постоянной решётки d и модуле K для металлов с ОЦК и ГЦК решётками, взятые из справочников [3, 4]. В металлах с плотной упаковкой атомов (ГПУ решётка)

симметрия кристалла характеризуется двумя значениями постоянной решётки — d и c . В табл. 2 представлены данные о величинах d , c и модуле K в металлах с ГПУ решёткой и алмаза.

Согласно (17) $K \sim \frac{1}{v} \approx \frac{1}{d^3}$, что физически оправдано. По данным табл. 1 и 2, такая зависимость наблюдается у группы щелочных металлов. Аналогичную тенденцию можно отметить у Zn, Mg, Bi и Co. У Ni, Pd и Pt — напротив, более высокому значению d соответствует более высокое значение K . У Au и Ag значения d почти совпадают. Однако модуль K у Au в 1,6 раза выше, чем у Ag.

Для расчёта ОДСО в металлах использовалось уравнение (13). Значения линейного коэффициента термического расширения α также брались из справочников [3, 4]. Данные расчёта ОДСО представлены в табл. 3, 4.

Сравнительный анализ данных табл. 1, 2 и табл. 3, 4 свидетельствует о явной зависимости модуля K от величины ОДСО. Например, самый высокий модуль K у алмаза, а самый низкий — у цезия. Отношение модулей $\frac{K_C}{K_{Cs}} = 272$ и отношение ОДСО $\frac{\zeta_{Cs}}{\zeta_C} = 285,5$ почти совпадают. У Fe и Zn постоянные решётки близки друг к другу, но модуль K_{Fe} в 2,9 раз выше, чем у K_{Zn} . При этом ОДСО у цинка в 3 раза выше, чем у железа. Постоянные решётки у Li и Ni почти одинаковые, но модуль K_{Ni} в 14 раз превосходит модуль K_{Li} . Однако величина ζ_{Li} всего в 6,15 раза превосходит значение ζ_{Ni} . Почти двукратное расхождение можно объяснить, если учесть, что параметр A в ОЦК решётке в два раза выше, чем в ГЦК решётке. Таким образом, чем выше значение ОДСО в металле, тем ниже модуль упругости K . Данные табл. 1–4 позволя-

Таблица 1

Данные о постоянной решётки d и модуле K в металлах с ОЦК и ГЦК решётками

Элемент ОЦК	$d \cdot 10^{10}$, м	$K \cdot 10^{-9}$, Па	Элемент ГЦК	$d \cdot 10^{10}$, м	$K \cdot 10^{-9}$, Па
Li	3,51	11,80	Al	4,05	73,40
Na	4,23	6,20	Ag	4,09	100,30
K	5,33	3,40	Au	4,08	164,20
α -Fe	2,87	171,11	Cu	3,61	137,00
Rb	5,59	2,66	Ni	3,52	180,26
Cs	6,05	1,62	Pd	3,89	181,00
Mo	3,15	253,10	Pt	3,92	263,00
W	3,16	300,10	Pb	4,95	42,353

Таблица 2

Данные о постоянных решётки d , c и модуле K в металлах с ГПУ решёткой и алмаза

Элемент ГПУ	Zn	Mg	Sn	Bi	Co	C
$d \cdot 10^{10}$, м	2,66	3,21	5,82	4,75	2,51	3,57
$c \cdot 10^{10}$, м	4,937	5,213	3,178	—	4,071	5,894
$K \cdot 10^{-9}$, Па	61,46	35,06	55,7	33,3	167,1	560

Таблица 3

Значения α и теоретические значения ОДСО ς для ОЦК и ГЦК металлов

Элемент ОЦК	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\varsigma \cdot 10^2$	Элемент ГЦК	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\varsigma \cdot 10^2$
Li	56	1,110	Al	22,7	0,354
Na	71	1,493	Ag	19	0,284
K	79,6	1,728	Au	14	0,197
α -Fe	12	0,169	Cu	16,5	0,242
Rb	90	2,030	Ni	13,5	0,195
Cs	97	2,170	Pd	11,6	0,163
Mo	6,2	0,077	Pt	9	0,120
W	4,6	0,055	Pb	28,5	0,478

Таблица 4

Значения α и теоретические значения ОДСО для металлов с ГПУ решёткой и алмаза

Элемент	Zn	Mg	Sn	Bi	Co	C
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	30,4	25,5	22,04	14,3	14,5	0,8
$\varsigma \cdot 10^2$	0,519	0,42	0,349	0,212	0,212	0,0076

Таблица 5

Рассчитанные значения d^3 , объёма v и параметра A в металлах с ОЦК и ГЦК решётками

Элемент ОЦК	$d^3 \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	$v \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	A_d	Элемент ГЦК	$d^3 \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	$v \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	A_d
Li	4,325	3,128	0,72	Al	6,643	1,593	0,24
Na	7,570	4,409	0,58	Ag	6,843	1,450	0,21
K	15,142	6,930	0,46	Au	6,793	1,280	0,19
α -Fe	2,364	1,180	0,50	Cu	4,700	1,250	0,26
Rb	17,770	8,155	0,47	Ni	4,474	1,176	0,26
Cs	22,140	11,780	0,53	Pd	5,886	1,400	0,24
Mo	3,126	2,076	0,66	Pt	6,023	1,310	0,22
W	3,155	2,500	0,79	Pb	12,130	1,900	0,17

Таблица 6

Рассчитанные значения d^3 , объёма v и параметра A для металлов с ГЦУ решёткой и алмаза

Элемент	Zn	Mg	Sn	Bi	Co	C
$d^3 \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	1,882	3,310	19,710	10,720	1,581	4,550
$c^3 \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	12,003	14,166	3,21		6,747	20,475
$v \cdot 10^{29}, \text{м}^3$	1,292	2,806	2,123	5,870	1,167	9,732
A_d	0,69	0,85	0,11	0,55	0,74	2,14
A_c	0,11	0,2	0,66		0,17	0,47

ют рассчитать величину d^3 , объём v и параметр A из выражений (17), (20). Результаты расчёта представлены в табл. 5, 6.

Расчёты показывают, что совокупность значений параметра A в ОЦК металлах лежат в интервале от 0,46 до 0,79 и в среднем составляет около 0,59, что с хорошей степенью точности соответствует ожидаемому кристаллографическому значению, равному 0,5. Аналогично для ГЦК металлов совокупность значений параметра A лежит в интервале от 0,17 до 0,26 и в среднем составляет значение, равное 0,22, что также хорошо соответствует ожидаемому значению, равному 0,25.

Несколько завышенные значения A получаются у вольфрама и молибдена, что, возможно, связано с неточностью в экспериментальной оценке значений модуля K и коэффициента линейного расширения α .

Несколько заниженные значения A получены для Au и Pb. Для остальных элементов отклонения A от кристаллографического значения в среднем составляют около 4 %.

В отношении металлов с ГПУ решёткой результаты расчёта (табл. 6) менее очевидны. По данным табл. 6, эти металлы можно отнести и к металлам с ОЦК решёткой, и к металлам с ГЦК решёткой.

Несколько неожиданный результат получен для углерода со структурой алмаза. Данные расчёта дают параметр $A_d = 2,14$, что физически кажется абсурдным.

Если принять объём на атом в решётке алмаза равным $\frac{\pi}{6} \cdot d^3$, то объём v должен содержать в себе четыре атома углерода. Поэтому жёсткость кристалла скорее всего следует увязывать с постоянной решётки c .

Таким образом, расчёты свидетельствуют о зависимости энергии E от характера упаковки атомов в кристаллических системах.

Необходимо отметить сильную зависимость модуля K от величины ОДСО. Оценим величину модуля при криогенных температурах, пренебрегая изменением объёма v .

В работе [2] рассчитаны величины ОДСО для Ag, Fe, Au и Cu при $T = 5$ К. Данные расчёты представлены в табл. 7, из которой следует, что значения ОДСО для этих металлов на пять порядков ниже, чем при комнатной температуре. Подставляя значения ς в уравнение (18), при условии, что объём v для этих металлов соответствует данным табл. 5, можно рассчитать модуль K .

Таблица 7
Данные расчёта ОДСО ς и модуля K при $T = 5$ К

Элемент	Fe	Ag	Au	Cu
$\varsigma \cdot 10^8$	1,411	1,472	2,162	0,720
$K \cdot 10^{-14}$ Па	4,146	3,234	2,490	7,670

Данные расчёта показывают, что модуль K при криогенных температурах почти на четыре порядка превосходит его значения при комнатной температуре.

Однако при температурах выше комнатной модуль K слабо зависит от температуры. Например, согласно [2] при температуре полиморфного превращения в Fe величина модуля составляет $1,05 \cdot 10^{11}$ Па, что в 1,6 раза меньше его значения при комнатной температуре.

3. Расчёт внутреннего давления. При расчёте давления используются общие принципы термодинамики, согласно которым давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

где $F = U - TS$ — свободная энергия. Так как энтропия S и внутренняя энергия U связаны соотношением

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad (21)$$

то давление можно выразить через внутреннюю энергию кристалла:

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right]. \quad (22)$$

Как правило, решение задачи сводится к заданию вида внутренней энергии, учитывающей вклад потенциальной, тепловой и электронной энергий. Такие модели содержат эмпирические параметры, которые лишают нас возможности судить о степени реалистичности таких моделей. В нашем случае внутреннее давление можно рассматривать как фактор, играющий определяющую роль в характере расположения частиц в пространстве. Это заключение непосредственно вытекает из того обстоятельства, что данные теоретического расчёта объёма v (табл. 5, 6) хорошо согласуются с кристаллографическими. Поэтому есть основания полагать, что рассчитанные ниже величины внутреннего давления в металлах соответствуют реальным значениям.

Для расчёта внутреннего давления в металлах достаточно воспользоваться уравнением (19). Результаты расчёта представлены в табл. 8.

Результаты расчёта свидетельствуют о высоком уровне внутреннего давления в металлах. Самое низкое давление у Cs, а самое высокое — у Ni. Отметим, что для группы щелочных металлов давление снижается с ростом массы атома. Аналогичная тенденция наблюдается для Al, Cu, Ag и Au.

Заключение. Итак, термодинамический анализ металлов, выполненный в рамках одноуровневой модели кристаллической системы, позволил выявить

Таблица 8

Рассчитанные значения давления P в металлах с ОЦК, ГЦК и ГПУ решётками

Элемент ОЦК	$P \cdot 10^{-3}$, кг/см ²	Элемент ГЦК	$P \cdot 10^{-3}$, кг/см ²	Элемент ГПУ	$P \cdot 10^{-3}$, кг/см ²
Li	5,87	Al	14,80	Zn	16,59
Na	3,91	Ag	16,92	Mg	7,94
K	2,40	Au	20,43	Sn	10,91
Rb	1,96	Cu	15,20	Bi	4,24
Cs	1,39	Ni	21,71	Co	21,52
α -Fe	18,24	Pd	18,64	C	3,98
Mo	13,92	Pt	21,02		
W	12,26	Pb	10,72		

связь симметрии кристаллической решётки с её тепловыми и механическими свойствами. Кристалл оказывается «растянутым» внутренним давлением при любой температуре. Причём уровень давления оказывается значительным и колеблется от 10^3 кг/см² до 10^4 кг/см². В этой связи встаёт вопрос о причинах механической устойчивости кристаллической системы. Ведь чтобы «удержать» деформированный кристалл, к нему необходимо приложить отрицательное ван-дер-ваальсово давление. Эту роль может выполнять граница или поверхность кристалла. С формальной точки зрения это означает введение в модель второго уровня. Но решение этой задачи выходит за рамки данной работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ашкрофт, Н. Физика твёрдого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979. — Т. 2. — 360 с.
2. Бертяев, Б. И. Принципы организации кристаллических систем и фазовые превращения в металлах и сплавах [Текст] / Б. И. Бертяев // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. — 2001. — № 12. — С. 127–133.
3. Таблицы физических величин: Справочник [Текст] / Под ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
4. Физические величины: Справочник [Текст] / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлизова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1231 с.

Поступила в редакцию 18/IX/2008;
в окончательном варианте — 10/X/2008.

MSC: 58Z05, 74E15

ON CONSTITUTIVE EQUATION, COMPRESSIBILITY AND INNER PRESSURE IN METALS WITH BODY-CENTERED CUBIC LATTICE, FACE-CENTERED CUBIC LATTICE AND FACE-CENTERED CLOSE-PACKED LATTICE

B. I. Bertyaev, I. I. Reout

Samara State Technical University,
443100, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244.

E-mails: physics@samgtu.ru; gaven@mail.ru

According to the data of compression modulus and thermal expansion volume coefficient the volume of atom in metals with body-centered cubic lattice, face-centered cubic lattice and face-centered close-packed lattice was calculated. Results correlate well with crystallographic data, what makes it possible to calculate inner pressure in metals at ambient temperature.

Key words: *crystal latitude, intrinsic pressure, constitutive equation, thermal dilatation, compressibility, modulus of dilation.*

Original article submitted 18/IX/2008;
revision submitted 10/X/2008.

Bertyaev Boris Ivanovich, Ph. D. (Phis. & Math.), Dept. of Physics of Samara State Technical University.

Reout Igor' Igorevich, Postgraduate Student, Dept. of Protection in Emergency Situations of Samara State Technical University.