



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: 18.97.9.174

May 13, 2025, 14:21:38



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

плотность пара

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

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: $\varphi_s', \varphi_s'', \varepsilon_s'(\tau, \varphi_s'), \varepsilon_s''(\tau, \varphi_s'')$, а по известной плотности смеси определить сухость пара

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

Тогда приведенная энергия двухфазной смеси жидкость — пар

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

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.