

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОДНИКОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
И ПЕРЕХОД МЕТАЛЛА В НЕМЕТАЛЛ

М. М. Мартынюк, О. Г. Пантелейчук

(Москва)

Путем анализа термодинамических и электрических свойств жидкой металлической фазы при ее непрерывном изменении показано, что линия перехода металла в неметалл должна совпадать или находиться в непосредственной близости от линии спинодаль — квазиспинодаль. Для этой линии удовлетворительно выполняется закон соответственных состояний. Измерена зависимость относительного электросопротивления R/R_0 от энтальпии $H = H_T - H_0$ (R_0 и H_0 относятся к $T_0 = 298^\circ \text{K}$) для Cu, Ag, Au и Al при нагреве проволочного образца импульсом тока длительностью менее 10^{-4} сек под давлением p до 15 кбар. Изучено влияние давления на относительное сопротивление R/R_0 и энтальпию H этих металлов в твердом и в жидком состояниях. Показано, что при $p > (1 \div 3)$ кбар линия зависимости начальной точки электрического взрыва проводника от давления соответствует линии перехода металла в неметалл. С использованием этой зависимости оценены критическая температура и критическое давление Cu, Ag, Au и Al.

1. Процесс электрического взрыва проводника рассматривается с точки зрения термодинамики и кинетики перехода жидкого металла в пар в условиях большой скорости его нагрева. Можно ожидать [1, 2], что при нагреве проводника под давлением импульсом тока длительностью $10^{-5} \div \div 10^{-7}$ сек начальная точка электрического взрыва, после которой электросопротивление металла резко возрастает, а в окружающей среде возникает ударная волна, будет находиться в окрестности верхней границы существования жидкометаллической фазы при ее непрерывном изменении. Эта граница в переменных, давление p — объем V , определяется [3, 4] спинодалью

$$(1.1) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T > 0 \quad \text{при } p < p_c$$

критической точкой

$$(1.2) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \text{при } p = p_c$$

и квазиспинодалью (кривая за критических переходов)

$$(1.3) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \text{при } p > p_c$$

(p_c — критическое давление, T — температура). Так как производная $(\partial p / \partial V)$ обратно пропорциональна флуктуациям удельного объема $\overline{\Delta V^2}$ [5]

$$(1.4) \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = kT / \overline{\Delta V^2}$$

(k — постоянная Больцмана), то при приближении к этой границе со стороны жидкой фазы в силу (1.1) — (1.4) флуктуации резко возрастают.

Это приводит к резкому падению электропроводности жидкого металла вследствие локализации электронов проводимости атомами, находящимися в местах с пониженной плотностью. Другой причиной уменьшения электропроводности является рассеяние электронов проводимости на флуктуациях концентрации заряда в жидком металле. Таким образом, при непрерывном изменении жидкометаллической фазы ее переход в пар сопровождается электронным переходом металла в неметалл.

Резкое увеличение электросопротивления жидкой ртути вблизи квазиспинодали и критической точки подтверждается экспериментом [6]. Как следует из (1.1) и (1.4), увеличение электросопротивления должно иметь место и в окрестности спинодали, но при медленном нагреве жидкого металла наблюдать это явление нельзя из-за трудности реализации большого перегрева жидкой фазы. Возможность попадания в область метастабильной металлической жидкости в условиях электрического взрыва проводников в воздухе рассматривалась в [2].

Расчет спинодали для ртути по формуле [7], а также расчет квазиспинодали для закритической области по данным [6] показывают, что линия спинодаль — квазиспинодаль в приведенных координатах $\pi = p / p_c$, $\tau = T / T_c$ (индекс c относится к критическим параметрам) приближенно может быть представлена прямой линией

$$(1.5) \quad \pi = 11.1 \tau - 10.1$$

Спинодаль, рассчитанная по формуле [7] для цезия, а также экспериментальные данные для спинодали ряда органических жидкостей [8] описываются уравнением

$$(1.6) \quad \pi = 10\tau - 9$$

которое близко к (1.5). Это указывает на выполнимость закона соответственных состояний для линии спинодаль — квазиспинодаль различных жидкостей.

Так как при пересечении линии спинодаль — квазиспинодаль флуктуации плотности достигают максимального значения, то можно считать, что эта линия совпадает с линией перехода металл — неметалл. В пользу этого утверждения свидетельствует приближенное совпадение относительной критической плотности ряда металлов с плотностью в точке перехода металл — неметалл, рассчитанной для модели из проводящих шаров в диэлектрической среде [9].

В [10] рассматривался переход жидкой ртути в неметаллическое состояние без учета влияния флуктуаций, исходя из представлений о зонной структуре этого металла. Установлен следующий приближенный критерий для определения точки перехода

$$(1.7) \quad g = N(E_F) / N(E_F)_f = 1/3$$

что соответствует удельному сопротивлению ртути $\sim 300 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми в жидком металле; $N(E_F)_f$ — плотность состояний для модели свободных электронов. Если принять критерий (1.7), то согласно данным [6] линия перехода металл — неметалл для ртути не совпадает с линией спинодаль — квазиспинодаль. Она в интервале давлений до $1.7 p_c$ приближенно может быть представлена прямой, сдвинутой параллельно линии (1.5) в сторону более низких температур на $0.05 T_c$. Продолжение этой прямой в область метастабильной жидкости дает точку $0.87 T_c$ при $p = 0$. Экспериментальные данные для электропроводности калия в закритической области [11] дают основание полагать, что для щелочных металлов линия перехода металл — неметалл совпадает с линией спинодаль — квазиспинодаль. Согласно (1.6)

эта линия пересекает ось температур в точке $0.90 T_c$. Из этих оценок следует, что точка перехода металл — неметалл T_{i_0} при $p = 0$ связана с T_c соотношением

$$(1.8) \quad T_{i_0} = bT_c$$

где $b = 0.87$ по подобию с ртутью и $b = 0.90$ по подобию с цезием.

Исходя из таких представлений, начальную точку электрического взрыва проводника, после которой сопротивление жидкого металла резко возрастает, можно отождествить с точкой перехода металл — неметалл. Такое отождествление справедливо при следующих условиях: а) влияние магнитного поля тока на форму образца должно быть исключено, б) при $p < p_c$ время импульсного нагрева должно быть настолько малым, чтобы испарением металла через поверхность образца и через поверхность гетерогенных зародышей пара можно было пренебречь; в то же время оно не должно быть настолько малым (не менее 10^{-7} сек), чтобы нарушить стационарность процесса гомогенного зародышеобразования [2].

На возможность перехода жидкого металла в состояние с плохой проводимостью в процессе электрического взрыва проводника указывалось в [12]. Экспериментальные подтверждения этого предположения были получены при взрыве медных проволок в капиллярах [13] и при взрыве в пластической среде под давлением [1].

Так как при электрическом взрыве проводника в воздухе существует опасность его преждевременного разрушения магнитным полем, а также не исключено возникновение разряда, шунтирующего образец и искажающего форму осциллограмм, то в данной работе, так же как в [1], для устранения этих факторов производился электрический взрыв проводников в пластической среде, находящейся под давлением. В отличие от [1] в данной работе благодаря повышению точности импульсных измерений получены количественные результаты. Этот метод дает возможность исследовать влияние давления на высокотемпературные свойства металлов и получить зависимость начальной точки электрического взрыва от давления, которая сопоставляется с линией перехода металл — неметалл.

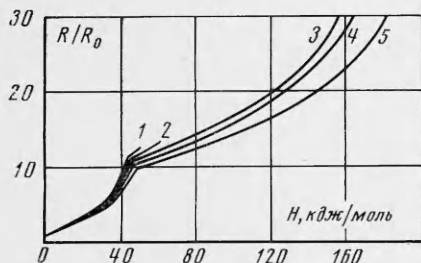
2. Методом нагрева проволоочного образца (диаметр $0.2 \div 0.3$ мм, длина 20 мм) импульсом тока длительностью ~ 100 мксек произведено осциллографическое измерение зависимости относительного электросопротивления R/R_0 от энтальпии $H = H_T - H_0$ (H_0 и R_0 отнесены к $T_0 = 298^\circ \text{K}$) для Cu (99.96), Ag (99.97), Au (99.99) и Al (99.99). Для таких импульсов влияние индуктивных наводок на форму осциллограмм незначительно и может быть учтено [14]. Образец, запрессованный в таблетке из фторпласта 3 (тефлон), находился внутри стальной камеры типа поршень — цилиндр при постоянном давлении, которое для различных опытов изменялось в интервале до 15 кбар. Для заданного давления по осциллограммам тока и напряжения на образце на ЭВМ «Минск-22» рассчитывалась зависимость R/R_0 от H [14]; расчеты производились для температур от комнатной (298°K) до начальной точки электрического взрыва.

Эта зависимость представлена для меди (фиг. 1) и золота (фиг. 2). Аналогичные кривые в диапазоне давлений до 15 кбар получены для серебра и алюминия. На фиг. 1 кривая 1 — результаты опыта в воздухе; 2—5 — опыты в тефлоне под давлением: 2—0.2, 3—3, 4—6, 5—15 кбар. На фиг. 2 кривая 1 — опыт в воздухе, 2—5 — опыты в тефлоне под давлением: 2—0.2, 3—1, 4—3, 5—6 кбар.

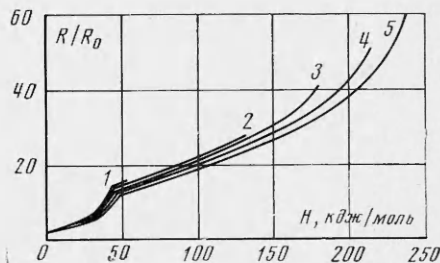
На полученных кривых начало плавления металла определялось точкой R_1/R_0 , H_1 , после которой зависимость R/R_0 от H отклонялась от линейной; конец плавления отмечался точкой излома R_2/R_0 , H_2 . По этим

точкам определялось изменение сопротивления металла при плавлении R_2 / R_1 и теплота плавления $\Lambda = H_2 - H_1$.

Опыт показал, что по мере увеличения давления значения R_1 / R_0 , R_2 / R_0 , R_2 / R_1 для данного металла убывали, а H_1 , H_2 и Λ возрастали. Для опытов в тефлоне под давлением до 6 кбар зависимость этих величин от давления близка к линейной. Влияние давления на электросопротивление жидкого металла более сильное, чем для твердого: барический коэффициент сопротивления $\beta = -dR / R_0 dp$ вблизи температуры плавления T_2



Фиг. 1



Фиг. 2

для жидкого металла почти на порядок выше, чем для твердого. Для жидкого состояния вплоть до нормальной температуры кипения T_b (значение $H = H_b$ при T_b взято из [15]) величина β слабо увеличивается с возрастанием температуры. Резкое увеличение β для четырех исследованных металлов наблюдалось при приближении к начальной точке электрического взрыва (фиг. 1, 2).

Зависимость R / R_0 от H для данного металла при заданном давлении p характеризуется параметром

$$(2.1) \quad \delta = (1 / R_0) (dR / dH)_p = \alpha_p / C_p$$

где $\alpha_p = (1 / R_0) (dR / dT)_p$ — температурный коэффициент электросопротивления, $C_p = (dH / dT)_p$ — теплоемкость при постоянном давлении. Для твердого состояния δ постоянно. Аналогичная зависимость наблюдается для жидкого состояния в интервале от T_2 до температур, превышающих T_b . С увеличением давления для твердого и жидкого состояний величина δ убывает. Влияние давления p на уменьшение α_p более сильное, чем на C_p .

В опытах в воздухе и при небольшом давлении в тефлоне образцы разрушались вскоре после плавления. Это может быть обусловлено проявлением гидромагнитных неустойчивостей жидкого цилиндра. При $p > >(1 \div 2)$ кбар для Cu, Ag и Au и при $p > 3$ кбар для Al наблюдаются значения соответствующие жидкому состоянию при $T > T_b$ (фиг. 1, 2). По-видимому, при $p > 3$ кбар давление достаточным для подавления неустойчивостей образца. Давление замедляет рост зародышей пара, что при $p < p_c$ способствует перегреву жидкого металла выше температуры его кипения. При $p > p_c$ образование зародышей пара невозможно.

Начальная точка электрического взрыва проводника R_t / R_0 , H_t , до которой рассчитывалась зависимость R / R_0 от H (фиг. 1, 2), фиксировалась резким увеличением напряжения на образце и изломом на осциллограмме тока, после которого ток быстро убывал до нуля. В случае подавления гидромагнитных неустойчивостей это указывает на резкое падение электропроводности металла после начальной точки электрического взрыва. В этой точке в окружающей среде возникла сильная ударная волна, фронт которой регистрировался резким увеличением напряжения на пьезо-

электрическом датчике из титаната бария, который был вмонтирован в дно камеры высокого давления. При увеличении давления амплитуда ударной волны уменьшалась.

При подавлении неустойчивостей жидкого образца электросопротивление R_t / R_0 в начальной точке электрического взрыва для исследованных металлов достигало $30 \div 60$, а значение энтальпии H_t в этой точке превышало оценочные данные для H_b при T_b [15]. Зависимость H_t от p в этом случае была близка к линейной, причем H_t слабо возрастала с увеличением p

$$(2.2) \quad H_t = H_{t_0} + \gamma p$$

где p — давление, рассчитанное по усилию пресса и сечению пуансона камеры высокого давления; H_{t_0} — значение H_t , полученное линейной экстраполяцией зависимости H_t от p к нулевому значению p . Значения H_{t_0} и производной $\gamma = dH_t / dp$ для использованных металлов приведены в таблице.

	H_{t_0} , $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	$H_{t_0}^*$, $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	γ , $\frac{\text{кдж}}{\text{моль} \cdot \text{кбар}}$	T_c , °К	p_c , бар
Cu	155	145	2.5	5330	420
Ag	120	110	2.0	4110	150
Au	213	196	3.0	7610	2510
Al	112	107	2.2	4140	90

3. Слабая линейная зависимость H_t от p указывает на то, что она не может быть аналогом температурной зависимости давления насыщенного пара (бинодаль). Эта особенность зависимости H_t от p и резкое увеличение сопротивления металла вблизи этой линии в условиях проведенных опытов свидетельствует о том, что она может быть сопоставлена с линией перехода металл — неметалл: (2.2) сравнимо с (1.5) или (1.6).

Эта аналогия подтверждается также значением удельного сопротивления исследованных металлов в начальной точке электрического взрыва. Если учесть, что в этой точке объем меди более чем в два раза превышает объем при $T_0 = 298^\circ \text{K}$, и если учесть, что изменение объема жидкого металла при импульсном нагреве происходит только в радикальном направлении образца [16], то для исследованных металлов удельное сопротивление ρ_t в начальной точке взрыва превышает в $60\text{—}120$ раз его значение ρ_0 при $T_0 = 298^\circ \text{K}$. Это отношение по порядку величины согласуется со значением ρ / ρ_0 для ртути в точке перехода металл — неметалл [6, 10].

Значение энтальпии в начальной точке электрического взрыва при $p = 0$ является величиной, характеризующей термодинамические свойства взрываемого металла; оно должно быть отнесено к точке перехода металл — неметалл, расположенной в окрестности спинодали при $p = 0$. Полученное значение H_{t_0} нельзя отнести к нулевому давлению, так как было обнаружено, что при импульсном нагреве проводника в тефлоне среда производила на его поверхность дополнительное давление Δp_d , действие которого проявлялось в снижении R_2 / R_0 на $\Delta R_2 / R_0$ для опытов в тефлоне при слабом давлении (0.2 кбар) в сравнении с R_2 / R_0 для опытов в воздухе. Дополнительное давление связано с действием сил инерции, которые возникают при быстром тепловом расширении образца в тефлоне. Величина Δp_d была оценена с помощью соотношения $\Delta p_d = (\Delta R_2 / R_0) / \beta_2$, где β_2 — значение барического коэффициента сопротивления жидкого металла вблизи температуры плавления для опытов в тефлоне. Для Cu, Ag и Au Δp_d составляло $4 \div 6 \text{ кбар}$, для Al $\sim 2 \text{ кбар}$.

С учетом этого давления при допущении, что Δp_d оставалось неизменным во всем интервале жидкого состояния, значение H_{t_0} было уменьшено на $\Delta H_{t_0} = \gamma \Delta p_d$, и таким образом получено $H_{t_0}^* = H_{t_0} - \Delta H_{t_0}$ (таблица). Вследствие слабой зависимости H_t от p поправка ΔH_{t_0} составляла не более 8% H_{t_0} . Найденная таким способом поправка ΔH_{t_0} преувеличена, так как Δp_d уменьшается через некоторое время после окончания плавления образца. Среднеквадратичный разброс экспериментальных значений H_t в области линейной зависимости H_t от p составлял 5 ÷ 6% $H_{t_0}^*$.

Полученное в [2] значение $H_t = 152$ кдж/моль для меди при взрыве в воздухе медной проволоки импульсом тока длительностью менее 10 мксек (время нагрева жидкой фазы $\Delta t = 1.6$ мксек) согласуется с результатами данной работы: оно заключено между значениями H_{t_0} и $H_{t_0}^*$. Для Au $H_t = 129$ кдж/моль из [2], полученное при взрыве в воздухе при $\Delta t = 7.7$ мксек меньше значения $H_{t_0}^*$ из таблицы. Это сравнение показывает, что в [2] скорость нагрева для Cu была достаточной для того, чтобы жидкий металл успел нагреться до точки перехода металл — неметалл прежде, чем образец разрушился из-за действия магнитного поля и роста гетерогенных зародышей пара. Для Au скорость нагрева в [2] меньше минимальной скорости, которая обеспечивает достижение окрестности спинодали и получение сильного электрического взрыва, связанного с переходом метастабильной жидкости в стабильное состояние.

Выше (соотношения (1.5), (1.6) и (1.8)) отмечалось подобие в приведенных координатах для линии спинодали — квазиспинодали и линии перехода металл — неметалл различных веществ. Если допустить, что соотношение (1.8) выполняется для исследованных металлов, то по полученным значениям $H_{t_0}^*$ можно определить для них значение T_c

$$(3.1) \quad T_c = \frac{T_{t_0}}{b} = \frac{1}{b} \left[T_2 + \frac{H_{t_0}^* - H_2}{C_2} \right]$$

где C_2 — среднее значение теплоемкости жидкого металла, которое с учетом данных [15] взято при температуре плавления T_2 . Значения T_c , полученные при $b = 0.87$, представлены в таблице. Там же приведены оценки критического давления p_c , полученные экстраполяцией температурной зависимости давления насыщенного пара из [15] к $T = T_c$.

Из оценок следует, что в условиях проведенных опытов линейный участок зависимости H_t от p следует отнести к квазиспинодали и что линия перехода металла в неметалл достигалась в области закритического состояния исследованных металлов. При малых давлениях эта линия не достигалась из-за преждевременного разрушения образцов под действием магнитного поля и из-за роста гетерогенных зародышей пара.

Поступила 22 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартынюк М. М., Ганжела Н. Ф. Исследование электрического сопротивления медных проводников при импульсном нагревании. Изв. вузов, Физика, 1970, № 3, стр. 30—34.
2. Каримходжаев И., Мартынюк М. М. Осциллографическое исследование электрического взрыва меди и золота. ПМТФ, 1974, № 3.
3. Семенченко В. К. К термодинамике полимеров. 1. Термодинамика мезофаз. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, вып. 3.
4. Семенченко В. К., Мартынюк М. М. К термодинамике полимеров. 2. Сравнение выводов термодинамики мезофаз с экспериментальными данными. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, вып. 5.
5. Hill T. L. Thermodynamics of small systems, pt 2. New York — Amsterdam, Benjamin, 1964.

6. Кикоин И. К., Сенченко А. П. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0—2000° С и давлений 200—5000 атмосфер. Физика металлов и металловедение, 1967, т. 24, вып. 5, стр. 813—858.
 7. Furth R. On the theory of the liquid state. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1941, vol. 37, No. 3, pp. 252—275.
 8. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., «Наука», 1972.
 9. Ross R. G. On the metal-insulator and critical densities. Phys. Letters, 1971, vol. A34, No. 3, pp. 183, 184.
 10. Mott N. F. Conduction in non-crystalline systems. IV. Liquid semiconductors. Philos. Mag., 1971, vol. 24, No. 187.
 11. Freyland W. F., Hensel F. The electrical properties of metals in the liquid-gas critical region. Berichte Bunsen Gesellschaft. Phys. Chem., 1972, Bd 76, No. 3/4, pp. 347—349.
 12. Eiselt B. Uber den Ablauf von Drahtexplosionen. Z. Phys., 1952, Bd 132, Nr 1, S. 54—71.
 13. Некрашевич И. Г., Лабуда А. А. К вопросу о природе паузы тока при электрическом взрыве проволочек. Инж.-физ. ж., 1958, № 9, стр. 94—101.
 14. Мартынюк М. М., Герреро Г. Э. Исследование электросопротивления и теплосодержания металлов импульсным методом. Ж. техн. физ., 1972, т. 42, вып. 1, стр. 187—193.
 15. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D., Kelley K. K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. New York — London, J. Wiley, 1963.
 16. Кульгачук В. М., Новоскольцева Г. А. Изучение кинетики нагрева и испарения взрывающихся проволочек рентгенографическим методом. Ж. техн. физ., 1966, т. 36, вып. 3, стр. 549—556.
-