

ОБ ИСПАРЕНИИ УДАРНО-СЖАТЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАСШИРЕНИИ

А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, М. В. Жерноклетов,

В. Н. Зубарев, Г. В. Симаков

(Москва)

1. Характерная особенность исследования свойств металлов динамическими методами состоит в том, что они позволяют определять в широком диапазоне параметров практически только давление p , удельный объем v и внутреннюю энергию E как функцию давления и объема. Полученная при этом экспериментальная информация оказывается неполной для построения уравнения состояния (УС) ввиду отсутствия таких важных термодинамических характеристик, как температура T и энтропия ударно-сжатого вещества. Экспериментальное измерение этих величин совместно с другими параметрами ударного сжатия встречает серьезные трудности, обусловленные невозможностью использования для металлов оптических методов регистрации.

Однако энтропия и температура на ударных адиабатах могут быть определены по параметрам конечного состояния металла при его изэнтропическом расширении. На принципиальные возможности такого способа определения температуры и энтропии в ударных волнах впервые обратил внимание Я. Б. Зельдович [1].

Для ударных волн с давлениями в сотни ГПа в [2] предложен и экспериментально осуществлен на свинце способ определения энтропии на адиабате Гюгонно, основанный на исследовании процесса испарения металлов в волнах разгрузки. Выявление эффектов испарения в [2] проводилось путем измерения скорости изэнтропического расширения в воздух с начальным давлением $p_0 = 10^5$ Па образцов свинца, сжатых ударными волнами различной интенсивности. Найденный резкий излом в зависимости скорости расширения w свинца в воздух от массовой скорости u в ударной волне связывался с давлением разгрузки, при котором начиналось испарение, что определяло для одной из изэнтроп точку ее пересечения с линией равновесия жидкость — пар, параметры которой, включая энтропию, предполагались известными. Значение массовой скорости u , соответствующее резкому излому кривой $w(u)$, определяет давление и степень сжатия на адиабате Гюгонно. В силу изэнтропичности процесса разгрузки энтропия в точке пересечения изэнтропой фазовой границы равна энтропии в ударно-сжатом состоянии.

В данной работе экспериментально находились скорости расширения в воздух пяти металлов (Al, Mg, Cu, Sn и Cd), различающихся энергиями связи и температурами кипения. Из приведенного ряда металлов наименьшая энергия связи у Cd ($Q_{св} = 1$ кДж/г), наибольшая — у Al, превосходящая энергию связи Cd в 12 раз. Для трех металлов (Al, Mg, Cu) получены плавные монотонные зависимости $w(u)$, что свидетельствовало о прохождении кривых разгрузки по состояниям конденсированного металла. Для Cd и Sn излом кривых $w(u)$ выявил «критические» давления ударного сжатия, выше которых процесс расширения приводил к частичному испарению металла.

2. Выявление эффектов испарения проводилось аналогично [2] путем измерения скорости изэнтропического расширения в воздух при нормальном давлении металлических образцов, сжатых ударными волнами различной интенсивности. По результатам экспериментов определялась зависимость скорости разгрузки w от массовой скорости u в ударной волне.

Рассмотрим схематическую $p-v$ -диаграмму (фиг. 1) и состояния, достигаемые в эксперименте, с учетом того, что у некоторых изэнтроп разгрузки конечные состояния лежат внутри двухфазной области жидкость — пар (область плавления на фиг. 1 не изображена). На фиг. 1 изображены: 1 — ударная адиабата, 2 — изэнтропы разгрузки (штриховые линии — метастабильные изэнтропы), 3 — кривая конечных состояний при разгрузке в воздух, 4 — граница двухфазной области жидкость — пар.

При переходе через границу фазового равновесия изменение изэнтропической сжимаемости будет равно [2]:

$$(2.1) \quad \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_{S_2} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_{S_1} = - \frac{T}{C_{v_1}} \left(\frac{dS_1}{dp} \right)^2.$$

В (2.1) полные производные относятся к линии фазового равновесия, индекс 1 относится к жидкой фазе, 2 — к области сосуществования фаз. Изменение массовой скорости на изэнтропе связано с производными в (2.1) соотношением

$$(2.2) \quad (\partial u / \partial p)_s = \sqrt{-(\partial v / \partial p)_s}.$$

Из сравнения (2.1) и (2.2) следует, что вхождение изэнтропы в двухфазную область со стороны жидкой (испарение) или газовой (конденсация) фаз вызывает дополнительное увеличение скорости $w = u_\phi + u(p \approx 0)$, где u_ϕ — массовая скорость на фронте ударной волны. Зависимость скорости разгрузки в конечных состояниях от параметров начального состояния в волне сжатия будет монотонной при расширении металла по метастабильным адиабатам (штриховые линии на фиг. 1) и имеет два излома при равновесном расширении. Из них должен быть более заметен излом, соответствующий началу испарения, из-за существенного различия сжимаемости в жидком и газовом состояниях. Наличие излома экспериментальной кривой $w(u)$ позволяет, таким образом, выявить факт испарения металла. Координаты излома дают возможность выделить в эксперименте изэнтропу ab (см. фиг. 1), конечное состояние которой находится на линии равновесия. Значение w_b по известной ударной адиабате воздуха определяет давление p_b в воздухе, которое в силу условия непрерывности течения на контактной границе совпадает с давлением расширяющегося металла. Давление и степень сжатия в исходном a -состоянии изэнтропы при этом находятся по величине u_a в точке излома кривой $w(u)$.

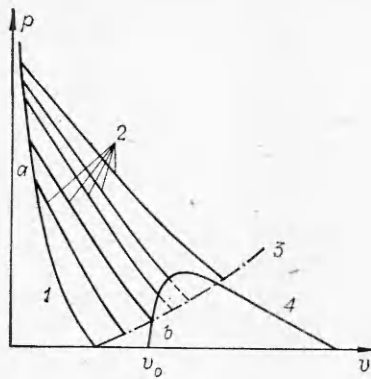
Подробное описание экспериментальной техники дано в [2]. Суть опытов состояла в создании мощных ударных волн в образцах исследуемых металлов с помощью тарированных взрывных устройств с последующей регистрацией скорости разлета при выходе ударной волны на границу раздела металл — воздух.

При использовании фотохронографического метода регистрации скоростей разлета экспериментально определялась не скорость разлетающегося металла, как в [2], а скорость воздушной ударной волны. Переход к массовым скоростям не представляет труда, поскольку динамическая сжимаемость воздуха хорошо известна [3]. Это позволило в определенной мере повысить точность и надежность результатов.

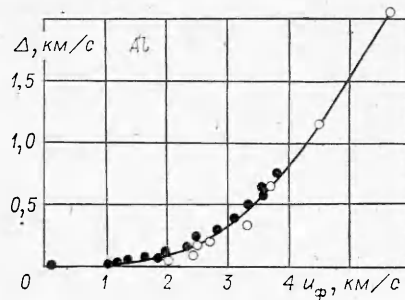
Результаты экспериментов по определению скоростей расширения сведены в табл. 1, где приведены также параметры начальных и конечных состояний исследуемых образцов. Давления и массовые скорости, отвечающие начальным состояниям на фронте ударной волны, находились по известным параметрам экранов взрывных устройств и опубликованным в [4] адиабатам Гюгонио исследуемых металлов. Конечные давления, соответствующие состояниям при разгрузке в воздух, определялись по измеренным значениям w или D и динамической адиабате воздуха [3]. В табл. 1 приведены также разности $\Delta = w - 2u$, характеризующие отклонения от «правила удвоения». Приведенные в табл. 1 значения w получены усреднением 4—7 опытов. Как видно из табл. 1, использованный набор взрывных устройств позволил определить скорости разгрузки в весьма широком интервале давлений ударного сжатия: $p \approx 30$ —200 ГПа.

Полученные экспериментальные данные иллюстрируются на фиг. 2—6, где также нанесены экспериментальные точки ● одиночных опытов [5]. Обращает внимание различие в ходе зависимостей $\Delta(u)$ двух групп металлов: I — Al, Mg, Cu; II — Cd, Sn. Для первой группы металлов экспериментальные результаты описываются едиными восходящими кривыми во всем обследованном интервале давлений. В зависимостях $\Delta(u)$ для Cd и Sn можно выделить два участка с разными наклонами. Наиболее отчетливо излом кривой выражен у Cd.

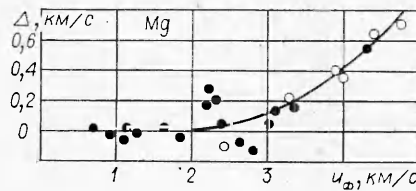
Плавное возрастание скоростей разлета по мере увеличения интенсивностей ударных волн в сжатых состояниях Al, Mg и Cu говорит о том,



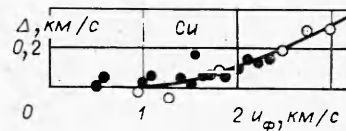
Ф и г. 1



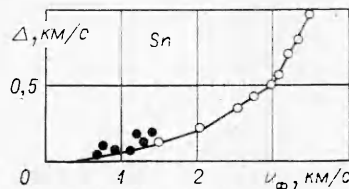
Ф и г. 2



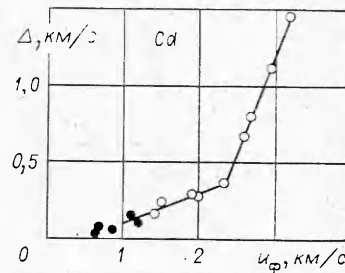
Ф и г. 3



Ф и г. 4



Ф и г. 5



Ф и г. 6

что при разгрузке в воздух эти металлы остаются в конденсированном состоянии. Проведенные на основании полуэмпирических УС Al, Mg, Cu [6] расчеты энтропий конденсированной фазы также показали, что достигнутые в эксперименте амплитуды давлений ударного сжатия недостаточны, чтобы при разгрузке попасть в двухфазную область.

Изломы в зависимостях $\Delta(u)$ у Cd и Sn свидетельствуют в соответствии с вышесказанным о начале испарения образцов в волне разгрузки. Координаты изломов соответствуют изэнтропам с параметрами исходных a (на ударных адиабатах) и конечных b -состояний (при разгрузке в воздух), приведенными в табл. 2.

3. Для определения температуры T_b по заданным значениям p_b на линии равновесия воспользуемся известным (см., например, [7, 8]) соотношением, связывающим давление насыщенного пара с температурой:

$$(3.1) \quad \ln p = A(1 - T_K/T),$$

где T_K — температура кипения. Найденная по (3.1) температура определяла энтропию*:

$$(3.2) \quad S_b = S_K + C_{pж} \ln(T/T_K) - \alpha v p,$$

$$\text{где} \quad S_K = S(T_K); \quad \alpha = (1/v)(dv/dp).$$

Последний член в (3.2) мал и не учитывался. Теплоемкость $C_{pж}$ считалась постоянной.

* За начало отсчета всюду принимаем энтропию при нормальных условиях.

Таблица 1

Состояние на ударной адиабате		Состояние при разгрузке в воздухе			Состояние на ударной адиабате		Состояние при разгрузке в воздухе		
<i>u</i> , км/с	<i>p</i> , ГПа	<i>w</i> , км/с	<i>p</i> , МПа	Δ , км/с	<i>u</i> , км/с	<i>p</i> , ГПа	<i>w</i> , км/с	<i>p</i> , МПа	Δ , км/с
<i>Алюминий</i>					<i>Олово</i>				
2,02	44	4,06	21,6	0,02	1,47	52	3,05	13,5	0,11
2,47	58	5,02	33	0,08	2,02	83	4,25	24	0,21
2,52	60	5,20	35,5	0,16	2,53	118	5,40	38	0,34
2,72	67	5,62	41	0,18	2,74	134	5,89	45	0,41
3,33	89	6,98	63	0,32	2,98	153	6,45	54	0,49
3,72	105	8,08	84	0,64	3,08	161	6,71	58,6	0,55
4,55	142	10,33*	139	1,23	3,20	171	7,10	65	0,70
5,67	200	13,40*	234	2,06	3,33	183	7,47	72	0,81
					3,48	196	7,93	81	0,97
<i>Магний</i>					<i>Кадмий</i>				
2,46	32	4,85	31	-0,07	1,39	58	2,95	11,7	0,17
3,27	49	6,77	60	0,23	1,46	62	3,17	13,5	0,25
3,90	64	8,20	87	0,40	1,90	92	4,09	22,2	0,29
3,99	66	8,36	90	0,38	1,95	96	4,18	23,2	0,28
4,40	76	9,45	115	0,65	2,33	126	5,02	33,1	0,36
4,78	87	10,28	137	0,72	2,58	148	5,83	44,7	0,67
<i>Медь</i>					2,62	152	6,04	47,9	0,80
0,95	45	1,88	5	-0,02	2,90	179	6,92	62,1	1,12
1,27	66	2,50	8,5	-0,04					
1,75	102	3,58	17	0,08					
2,40	161	5,02	34	0,22					
2,72	194	5,73	44	0,29					
2,95	219	6,21	51	0,31					

* Измерения сделаны М. И. Бражник. Особенности подобных измерений при высоких скоростях описаны в [18].

Таблица 2

Металл	Параметры на ударной адиабате			Характеристика изобары $p=10^5$ Па				Конечные состояния при разгрузке					
	<i>u</i> , км/с	<i>p</i> , ГПа	ρ , г/см ³	T_K , К	S_K , Дж/г·К	$C_{pж}$, Дж/г·К	<i>A</i>	w_b , км/с	p_b , МПа	T_b , К	ρ_b , г/см ³	S_b , Дж/г·К	$S_{b'}$, Дж/г·К
Cd	2,32	124	13,74	1040	0,410	0,264	11,52	5,0	32,8	2090	6,37	0,593	0,602
Sn	3,04	158	12,69	2786	0,663	0,241	12,376	6,58	56,5	5890	3,70	0,835	0,822
Pb	2,20	133	19,34	2033	0,304	0,157	10,57	4,80	33	4000	6,40	0,41*	—

* Уточненное значение по [17] с учетом данных [19].

По температуре определялась также плотность металлов в конечных состояниях [9]: $\rho_{Cd} = 8,02 - 1,1 \cdot 10^{-3} (t - 320)$, $\rho_{Sn} = 7,01 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 232)$, $\rho_{Pb} = 10,71 - 1,39 \cdot 10^{-3} (t - 327)$ (t , °C).

Принятые по [10] характеристики на изобарах $p = 10^5$ Па, результаты вычислений T , S и ρ в конечных состояниях Cd и Sn приведены в средней и правой частях табл. 2.

Точность определения энтропии жидкого металла по (3.2) контролировалась расчетами со стороны газовой фазы. В этом случае ее значение на изобарах будет равно разнице между энтропией газа на линии равновесия и скачком энтропии насыщенного пара:

$$(3.3) \quad S_{ж} = S_p - \Delta S_{исп}.$$

В соответствии с [8] принималось, что зависимость приведенной теплоты испарения от приведенной температуры для металлов имеет единую форму:

$$(3.4) \quad \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{R} \frac{T}{T_{\text{кр}}} = c \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр}}}\right)^d.$$

Постоянные c и d для Cd находились по значениям $\Delta H_{\text{исп}}$ при температурах кипения и плавления. У Sn зависимость $\Delta H_{\text{исп}}(T)$ по [9] в интервале температур $T_{\text{пл}} - T_{\text{к}}$ имеет «волнообразный» характер, поэтому значения c и d определялись на втором спадающем участке при $T = 0,275T_{\text{кр}}$ и $T = 0,375T_{\text{кр}}$. Критические температуры Cd и Sn оценивались многими авторами, их результаты содержатся в [11, 12]. На основании этих оценок принималось, что для Cd $T_{\text{кр}} = 2700$ К, для Sn $T_{\text{кр}} = 8000$ К. С этими значениями критических температур постоянные в (3.4) равны

$$\begin{aligned} \text{Cd: } c &= 4,81, \quad d = 0,165; \\ \text{Sn: } c &= 4,50, \quad d = 0,026. \end{aligned}$$

Энтропия одноатомного идеального газа $S_{\text{г}}$ рассматривалась как сумма двух составляющих, характеризующих поступательное движение атомов $S_{\text{пост}}$ и их электронное состояние $S_{\text{эл}}$. Развернутая форма отдельных составляющих энтропии принималась по [8], а необходимые при нахождении $S_{\text{эл}}$ уровни энергии возбуждения электронных состояний и их статистические веса взяты из [13].

Вычисленные этим способом значения $S_{\text{б}}$ приведены в последнем столбце табл. 2. Как видно, разница при расчетах энтропии на линии равновесия двумя вышеописанными способами невелика. Полученные значения определили энтропию ударного сжатия Cd и Sn соответственно при давлениях в 124 и 158 ГПа.

4. Представляет интерес сопоставить найденные энтропии и энтропии ударного сжатия, рассчитанные в следующих предположениях: решеточная теплоемкость постоянная и равна $C_{\text{V}} = 3R/\mu$, электронная теплоемкость $C_{\text{эл}} = \beta_0(v/v_0)^{1/2}T$ [14], коэффициент Грюнайзена $\gamma = \gamma_0(v/v_0)$ [15]. Скачок энтропии $\Delta S_{\text{м}}$ при ударном плавлении принимался [16] тем же, что и при $p = 10^5$ Па, а уменьшение температуры за счет плавления учитывалось соотношением $\Delta T_{\text{м}} = (\Delta S_{\text{м}}/C_{\text{V}})T_{\text{м}}(p_{\text{м}})$, где $T_{\text{м}}$ — температура ударного плавления, связанная с давлением уравнением Симона. Расчет $T_{\text{а}}$ и $S_{\text{а}}$ с последующим введением поправок $\Delta S_{\text{м}}$ и $\Delta T_{\text{м}}$ осуществлялся по известным формулам [2, 15]:

$$(4.1) \quad \frac{dS}{du} = \frac{u^2 D'_u}{DT};$$

$$(4.2) \quad \frac{dS}{dT} = C_{\text{V}} \left(\frac{1}{T} + \frac{\gamma}{v} \frac{dv}{dT} \right).$$

Значения C_{V} , ρ_0 , γ_0 , $\Delta S_{\text{м}}$ и $T_{\text{м}}$ приведены в табл. 3 вместе с рассчитанными энтропиями и температурами ударного сжатия Cd и Sn при их «критических» давлениях $p_{\text{а}}(\text{Cd}) = 124$ ГПа и $p_{\text{а}}(\text{Sn}) = 158$ ГПа.

Выбранная схема расчета термодинамических параметров на ударных адиабатах проконтролирована на свинце. Заимствованные из [2] параметры начального и конечного состояний выделенной изэнтропы Pb

Т а б л и ц а 3

Металл	ρ_0 , г/см	C_{V} , Дж/ г·К	γ_0	β_0 , эрг/г·К	$\Delta S_{\text{м}}$, Дж/г·К	$T_{\text{м}}$, К	$S_{\text{а}}$, Дж/г·К	$T_{\text{а}}$, К
Cd	8,64	0,222	2,22	60	0,093	1640	0,656	5 830
Sn	7,28	0,210	2,01	150	0,117	800	0,829	10 040
Pb	11,34	0,120	2,64	144	0,038	1730	0,422	8 530

приведены в последней строке табл. 2. Расчеты энтропии и температуры по уравнениям (4.1), (4.2), как видно из табл. 3, привели к практически близким результатам. Кроме того, эти параметры рассчитывались при других давлениях на ударной адиабате Pb, а результаты сравнивались с расчетами по сложному интерполяционному УС Pb [17].

Таблица 4

<i>p</i> , ГПа	60	100	150	200
<i>S</i> , Дж/г·К [17]	0,246	0,353	0,438	0,498
<i>T</i> ·10 ⁻³ , К	2,48	5,52	9,83	14,5
<i>S</i> , Дж/г·К(4.1), (4.2)	0,266	0,365	0,447	0,509
<i>T</i> ·10 ⁻³ , К	2,78	5,90	9,88	13,75

Приведенные в табл. 4 результаты независимых расчетов показывают их согласованность.

Проведенный анализ и, в частности, близость расчетных (табл. 3) и экспериментальных (табл. 2) энтропий доказывает возможность построения по ударно-волновым данным термодинамически полных УС металлов при давлениях в сотни ГПа, основанных на учете теплового возбуждения электронов, плавления и простейших предположений о теплоемкости и коэффициенте Грюнайзена решетки. Этот вывод, а также экспериментальное определение энтропий на адиабатах Гюгонио представляют основной результат проведенных исследований.

Поступила 13 I 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений.— ЖЭТФ, 1957, т. 32, вып. 6.
2. Альтшулер Л. В., Баканова А. А. и др. Испарение ударно-сжатого свинца в волнах разгрузки.— ЖЭТФ, 1977, т. 73 вып. 5(11).
3. Кузнецов Н. М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1965.
4. Альтшулер Л. В., Баканова А. А. и др. Ударные адиабаты металлов.— ПМТФ, 1981, № 2.
5. Compendium of Shock Wave Data. Ed. by M. van Thiel. Livermore, 1977.
6. Кормер С. Б., Урлин В. Д., Попова Л. Т. Интерполяционное уравнение состояния и его приложение к описанию экспериментальных данных по ударному сжатию металлов.— ФТТ, 1961, т. 3, вып. 7.
7. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
8. Hornung K. Liquid metal coexistence properties from corresponding states and third law.— J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, №6.
9. Handbook of chemistry and physics. Ed. by R. C. Weast. Cleveland, 1975.
10. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Metal Park, 1973.
11. Ohse R. W., von Tippelskirch H. The critical constants of the elements and some refractory materials with high critical temperatures.— J. High Temp.— High Pres., 1977, vol. 9.
12. Фортов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А. Оценка параметров критической точки.— ТВТ, 1975, № 5.
13. Moore Ch. E. Atomic Energy Levels. Vol. 3. Washington, 1958.
14. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б. и др. Уравнение состояния алюминия, меди и свинца в области высоких давлений.— ЖЭТФ, 1960, т. 38, вып. 3.
15. Высокоскоростные ударные явления /Пер с англ. под ред. В. Н. Николаевского. М.: Мир, 1973.
16. Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков.— УФН, 1968, т. 94, вып. 4.
17. Альтшулер Л. В., Бушман А. В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, вып. 2.
18. Альтшулер Л. В., Бражник М. И., Крупников К. К. Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от четырехсот тысяч до четырех миллионов атмосфер.— ЖЭТФ, 1958, т. 34, вып. 4.
19. Shaner J. W., Gathers G. R. Thermophysical and transport properties of metals at high pressure and very high temperature. UCRL — 79586, Livermore, 1977.