

УДК 536.424

К ИССЛЕДОВАНИЮ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ ЛЬДА

В. Е. Чижов

*Московский инженерно-физический институт,
115409 Москва*

Результаты экспериментов [1, 2] показывают, что в формировании сложной волновой картины, возникающей при взрывном или ударном нагружении льда, заметную роль может играть кинетика фазовых переходов одних форм H_2O в другие. Так, по данным [1], в диапазоне давлений от 150 до 200 МПа отмечается начало плавления льда I, при давлениях от 200 до 500 МПа образуется смесь льда I и воды, а при давлениях от 600 до 1700 МПа конечной фазой является лед VI (эксперимент ставился на образце льда I при температуре $T = (263 \pm 2)$ К). Если учесть, что в условиях термодинамического равновесия область существования льда I в температурном диапазоне 240...273 К ограничена давлениями порядка 200 МПа, то наличие этой фазы льда вплоть до давлений 500 МПа может свидетельствовать о неравновесном характере фазовых переходов во льду.

Общие принципы описания конденсированных сред с фазовыми переходами, основанные на законах термодинамики необратимых процессов, и некоторые модели кинетики фазовых переходов изложены в [3]. Подход к описанию двухфазных сред с фазовым переходом, предложенный в [4], обобщен в [5] на случай N сосуществующих трансформирующихся фаз и применен к исследованию ударного нагружения висмута. В [6, 7] содержатся обзоры результатов теоретических и экспериментальных исследований по фазовым переходам при ударно-волновом нагружении материалов.

В данной работе проведено теоретическое изучение нагружения льда с учетом кинетики фазовых переходов. Установленные ранее [8, 9] термические уравнения состояния и термодинамические свойства льдов I, III, V, VI и воды использованы для описания быстрого нагружения льда и динамики фазовых переходов. Проведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными.

1. $p - T$ -диаграмма H_2O и модель многофазной среды. Для исследования нагружения льда с учетом кинетических эффектов в качестве независимых переменных примем температуру T и давление p . На рис. 1 приведена фазовая $p - T$ -диаграмма H_2O в диапазоне изменения температуры $240 \leq T \leq 300$ К и давления $0 \leq p \leq 10^3$ МПа. Множество точек (p, T) , соответствующих рис. 1, обозначим через Ω . В [8, 9] приведены результаты подробного изучения термодинамических свойств льда и воды в указанных диапазонах изменения p и T и получены термические уравнения состояния льдов I, III, V, VI и жидкой воды, а также установлены их термодинамические свойства. Эти результаты используются для исследования влияния кинетики на характер нагружения льда.

Согласно [9], индексами 1, 3, 5, 6, w будем отмечать величины, относящиеся соответственно ко льдам I, III, V, VI и воде. Множество индексов $\{1, 3, 5, 6, w\}$ обозначим через Ψ , область термодинамически стабильного существования фазы i ($i \in \Psi$) — через Ω_i , а линии фазовых переходов — парой индексов, заключенных в фигурные скобки: $\{ij\}$. Как видно

из рис. 1, $p - T$ -диаграмма H_2O является весьма сложной: при сравнительно узких диапазонах изменения температуры и давления множество Ω включает, по меньшей мере, пять фаз и семь линий фазовых переходов. В [9] представлены уравнения $p = p_{ij}(T)$, используемые для аналитического описания линий $\{ij\}$.

При исследовании процесса динамического нагружения льда будем исходить из следующих предположений [3, 5, 7]: 1) сдвиговые напряжения, возникающие при деформации льда, пренебрежимо малы, так что давление p является единственной существенной характеристикой тензора напряжений (обоснованность данного предположения применительно ко льду обсуждена в [8, 9]); 2) смешанная фаза H_2O , образующаяся при нагружении льда, макроскопически однородна, но микроскопически состоит из малых включений чистых фаз, причем возможными поверхностными эффектами пренебрегаем; 3) все включения чистых фаз находятся в локальном термодинамическом равновесии, хотя вся смесь в целом может быть неравновесной; 4) температура и давление одинаковы для всех фаз, образующих смесь; 5) процесс нагружения является адиабатическим.

Исходя из предположений 1-4, введем в рассмотрение удельную внутреннюю энергию и удельный объем смеси фаз по формулам

$$E(p, T) = \sum_{i \in \Psi} x_i E_i(p, T); \quad (1.1)$$

$$V(p, T) = \sum_{i \in \Psi} x_i V_i(p, T). \quad (1.2)$$

Здесь $E_i(p, T)$ и $V_i(p, T)$ — удельная внутренняя энергия и удельный объем i -й чистой фазы соответственно; x_i — массовая доля фазы i в смеси. Суммирование в (1.1), (1.2) проводится по всем индексам i , принадлежащим множеству индексов Ψ . Для величин x_i выполняются очевидные соотношения

$$\sum_{i \in \Psi} x_i = 1, \quad 0 \leq x_i \leq 1 \quad (i \in \Psi).$$

В процессе нагружения льда при наличии фазовых переходов значения x_i ($i \in \Psi$) изменяются во времени. Для завершения формулировки модели необходимо задать кинетические соотношения, описывающие скорости изменения x_i .

2. Описание кинетики фазовых переходов во льду. Обозначим через α_{ij} скорость изменения x_i при переходе фазы i в фазу j ($i, j \in \Psi$). Считая величины α_{ij} неотрицательными для любой пары индексов, запишем

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{\substack{j \in \Psi \\ j \neq i}} (\alpha_{ji} - \alpha_{ij}). \quad (2.1)$$

В каждой разности $\alpha_{ji} - \alpha_{ij}$, входящей в сумму (2.1), лишь одно из слагаемых может быть отлично от нуля, а второе обязательно равно нулю.

Для задания величин α_{ij} ранее использовались различные модели. В простейшем случае двухфазных смесей [6] считается, что α_{12} пропорциональна разности между величиной x_1 и ее равновесным значением. В [5] принимается, что α_{ij} пропорциональны $G_i - G_j$, где G — функция Гиббса соответствующей фазы. Если считать, что при фазовом переходе имеют место небольшие отклонения от равновесных состояний, то разность

$G_i - G_j$ может быть разложена по степеням $p - p_{ij}(T)$ [3] ($p = p_{ij}(T)$ — уравнение линии $\{ij\}$) с сохранением лишь линейных членов, и тогда α_{ij} пропорциональны разности $p - p_{ij}(T)$.

В [3] для двухфазной смеси предложено обобщение зависимости $\alpha_{ij} \sim p - p_{ij}(T)$ на случай сравнительно больших отклонений точки (p, T) , соответствующей смешанной фазе, от линий фазового равновесия. В настоящей работе примем следующий закон изменения α_{ij} , обобщающий предложенный в [3] на случай N сосуществующих фаз:

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} x_i A_{ij} \{1 - \exp[d_{ij}(p - f_{ij}(T))\Delta_{ij}^{-1}]\}, & \text{если } x_i > 0 \text{ и } (p, T) \in \Omega_j, \\ 0, & \text{если } x_i = 0 \text{ или } (p, T) \notin \Omega_j. \end{cases} \quad (2.2)$$

Здесь A_{ij} и Δ_{ij} — постоянные; $f_{ij}(T)$ — функции температуры; $d_{ij} = \pm 1$. Выражения для функций $f_{ij}(T)$, а также значения d_{ij} для всех пар индексов $i, j \in \Psi$ ($i \neq j$), используемые в (2.2), приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значение индекса i	$f_{i1}(T)$	$f_{i3}(T)$	$f_{i5}(T)$	$f_{i6}(T)$	$f_{iw}(T)$
1		$p_{13}(T)$	$p_{13}(T)$	$p_{13}(T)$	$p_{1w}(T)$
3	$p_{13}(T)$		$p_{35}(T)$	$p_{35}(T)$	$p_{3w}(T)$
5	$p_{35}(T)$	$p_{35}(T)$		$p_{56}(T)$	$p_{5w}(T)$
6	$p_{56}(T)$	$p_{56}(T)$	$p_{56}(T)$		$p_{6w}(T)$
w	$p_{1w}(T)$	$p_{3w}(T)$	$p_{5w}(T)$	$p_{6w}(T)$	

Таблица 2

Значение индекса i	d_{i1}	d_{i3}	d_{i5}	d_{i6}	d_{iw}
1		-1	-1	-1	-1
3	1		-1	-1	1
5	1	1		-1	1
6	1	1	1		1
w	1	-1	-1	-1	

Обсудим выбор функций $f_{ij}(T)$ в формулах (2.2). Если области Ω_i и Ω_j термодинамически стабильного существования фаз i и j имеют общую границу, то в качестве функции $f_{ij}(T)$ выбираем уравнение соответствующей линии фазового перехода. Может, однако, оказаться, что в точке (p, T) , находящейся в области стабильности фазы j , смесь содержит фазу i , область $\bar{\Omega}_i$, которой не имеет общей границы с Ω_j . Например, по данным [1], лед I присутствует в смеси фаз вплоть до давлений 500 МПа, что может отвечать Ω_5 — области стабильности льда V. В таких случаях для льда I в настоящей работе выбрана следующая модель: скорость возможного перехода льда I в лед V или лед VI тем выше, чем больше давление p превышает максимально возможное значение давления при данной температуре T в области $\bar{\Omega}_i$, т. е. величину $p_{13}(T)$. Следовательно, в качестве функций $f_{15}(t)$ и $f_{16}(T)$ используем $p_{13}(T)$. Выбор функций $f_{ij}(T)$ для других пар индексов $i, j \in \Psi$ в аналогичной ситуации показан в табл. 1.

Параметры A_{ij} в (2.2) представляют максимально возможные ско-

рости фазовых переходов, а Δ_{ij} — характерные величины разностей $|p - f_{ij}(T)|$ [3]. При выборе Δ_{ij} в настоящей работе учитывались протяженности зон Ω_i ($i \in \Psi$) на $p - T$ -диаграмме, а также данные [1] о примерном фазовом составе многофазной смеси, образующейся при нагружении льда.

Выбор значений A_{ij} был обусловлен наличием характерного времени, которое в экспериментах [1] составляло величину $L/D = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с (L — толщина образца льда (порядка 10^{-1} м), а D — скорость распространения ударной волны (около $4 \cdot 10^3$ м/с)). Предполагалось также аналогично [5], что переходы между твердой и жидкой фазами — более медленные процессы, чем переходы из одной твердой фазы в другую. Выбранные значения A_{ij} и Δ_{ij} , использованные в расчетах, приведены в приложении. Отметим, что в настоящее время, по-видимому, отсутствует количественная физическая теория, позволяющая рассчитать эти значения для конкретных веществ с необходимой точностью. Указанные в приложении значения A_{ij} и Δ_{ij} следует рассматривать как параметры выбранной модели, которые могут уточняться по мере развития микроскопической кинетической теории фазовых переходов и накопления новых экспериментальных данных.

3. Расчет динамического нагружения льда. В [8, 9] проведен расчет равновесного плавления льдов I, III, V и VI при квазистатическом адиабатическом нагружении вдоль кривых плавления $\{1w\}$, $\{3w\}$, $\{5w\}$ и $\{6w\}$ соответственно. С кинетической точки зрения скорость такого нагружения столь мала, что фазовые переходы происходят «мгновенно», так что в каждый момент времени двухфазная смесь находится в состоянии термодинамического равновесия.

С целью изучения влияния кинетики фазовых переходов на процесс динамического нагружения льда рассмотрим следующую задачу. Пусть единица массы льда, находящегося первоначально при температуре T_0 и давлении p_0 , подвергается адиабатическому динамическому нагружению, описываемому соотношением $p = p(t)$, где t — время. Для определения состояния льда при $t > 0$ необходимо проинтегрировать систему уравнений:

$$\frac{dE}{dt} + p \frac{dV}{dt} = \dot{Q}; \quad (3.1)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(p, T) \quad (i = 1, 3, 5, 6, w), \quad (3.2)$$

$$E(p, T) = \sum_{i \in \Psi} x_i E_i(p, T), \quad V(p, T) = \sum_{i \in \Psi} x_i V_i(p, T), \quad p = p(t).$$

Функции $F_i(p, T)$ определяются соотношениями (2.1) и (2.2). Используя термодинамические равенства

$$-\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T = \beta_{Ti}, \quad \frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p = \alpha_{Ti},$$

$$H_i(p, T) = E_i + pV_i, \quad \left(\frac{\partial E_i}{\partial p} \right)_T = V_i(p\beta_{Ti} - T\alpha_{Ti})$$

(β_{Ti} — коэффициент изотермической сжимаемости, α_{Ti} — коэффициент объемного расширения, H_i — энтальпия фазы i) и выполнив преобразования уравнений (3.1) и (3.2), приходим к задаче Коши — определить функции $T(t)$, $x_i(t)$, удовлетворяющие системе обыкновенных дифференциальных

уравнений при $t > 0$:

$$\frac{dT}{dt} = \left[\sum_{i \in \Psi} (-H_i F_i + \dot{p}(t) T x_i \alpha_{Ti} V_i) \right] \left\{ \sum_{i \in \Psi} x_i \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{p, V_i} + p \alpha_{Ti} V_i \right] \right\}^{-1},$$

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(p, T) \quad (i = 1, 3, 5, 6, w), \quad p = p(t),$$
(3.3)

а также начальным условиям при $t = 0$:

$$T = T_0, \quad x_1 = 1, \quad x_3 = 0, \quad x_5 = 0, \quad x_6 = 0, \quad x_w = 0. \quad (3.4)$$

Здесь через \dot{p} обозначена производная dp/dt . Зависимость $p(t)$ считается заданной. В рассматриваемой задаче принимаем

$$p(t) = p_* t / t_* \quad (0 \leq t \leq t_*). \quad (3.5)$$

Варьируя параметры p_* и t_* , можно изучать влияние амплитуды и скорости нагружения на характер фазового состояния единицы массы льда.

Система (3.3) с начальными условиями (3.4) интегрировалась численно методом Рунге — Кутты. Для функций E_i , H_i , α_{Ti} , β_{Ti} , V_i ($i \in \Psi$) были использованы зависимости, установленные ранее в [8, 9]. Начальная температура T_0 выбрана равной 263 К, а давление в (3.5) $p_* = 10^3$ МПа. Расчеты проводились для двух значений времени нагружения (формула (3.5)): $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ с. Кроме того, для учета влияния начальной температуры на процесс быстрого нагружения льда было проведено интегрирование (3.3), (3.4) при $T_0 = 253$ К и $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с. При решении (3.3), (3.4) на каждом шаге по времени вычислялись функции $T(t)$, $x_i(t)$ и затем по формулам (1.2) — значения удельного объема смеси V . Это позволило построить $p - T$ - и $p - V$ -диаграммы динамического нагружения льда. Результаты расчетов представлены на рис. 1-3.

На рис. 1 нанесены линии равновесных фазовых переходов $\{ij\}$, разделяющие области Ω_i ($i \in \Psi$) термодинамической стабильности фаз льда. Здесь 1 — траектория состояний многофазной смеси, соответствующая $T_0 = 263$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с, а 2 — аналогичная траектория для $T_0 = 263$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-5}$ с, штриховая линия отвечает $T_0 = 253$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с. Видно, что изменение времени приложения нагрузки или начальной температуры льда существенно меняет траектории состояний многофазной смеси на $p - T$ -диаграмме.

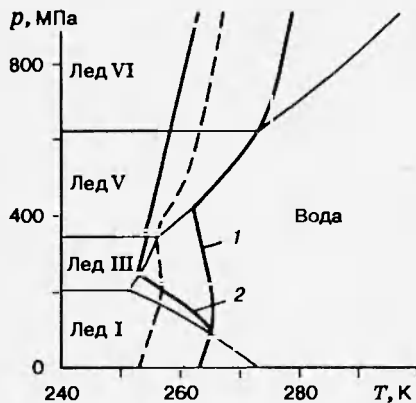


Рис. 1

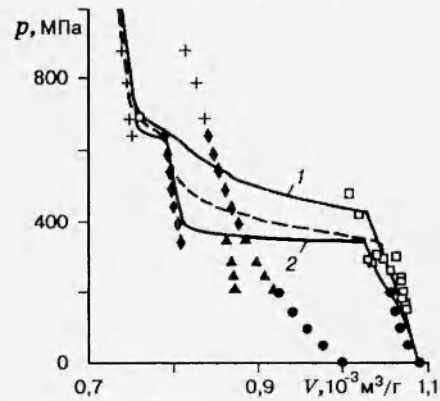


Рис. 2

На рис. 2 приведена $p - V$ -диаграмма, где кружки, треугольники, ромбы и крестики — данные статических экспериментов [10], ограничиваю-

щие области равновесного существования двухфазных смесей воды и льдов I, III, V и VI, а квадраты — результаты [1] по ударному нагружению образца льда при $T_0 = (263 \pm 2)$ К. Видно, что данные по динамическому нагружению заметно отличаются от результатов статических экспериментов. Расчетная кривая 1, как и на рис. 1, соответствует $T_0 = 263$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с, 2 — $T_0 = 263$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-5}$ с, а штриховая — $T_0 = 253$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с. Как следует из рис. 2, быстрое нагружение льда носит существенно неравновесный характер, а кривая 1 отвечает экспериментальным данным по динамическому нагружению.

На рис. 3 представлено изменение во времени массовых долей фаз льда в многофазной смеси при нагружении для $T_0 = 263$ К, $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с. Обозначения 1, 5, 6, w на рис. 3 относятся к x_1 , x_5 , x_6 и x_w . Динамика величин x_i определяется длительностью нагружения t_* и параметрами A_{ij} и Δ_{ij} в формулах (2.2).

Таким образом, в настоящей работе на основе полученных в [8, 9] термических уравнений состояния и термодинамических функций льдов I, III, V, VI и воды в диапазоне изменения температуры 240...300 К и давления 0...10³ МПа построена модель нагружения льда с учетом кинетики фазовых переходов. Проведены численные расчеты и построены p — V - и p — T -диаграммы состояния многофазной смеси для различных значений времени нагружения и при разных начальных температурах. Кривая на p — V -диаграмме для $T_0 = 263$ К и $t_* = 3 \cdot 10^{-6}$ с согласуется с экспериментальными данными [10] по ударному нагружению льда. Установлено, что изменение длительности нагрузки или начальной температуры в рамках рассмотренной модели существенно влияет на фазовое состояние смеси.

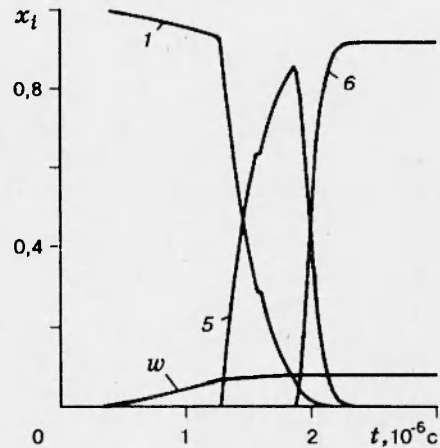


Рис. 3

Результаты работы могут служить основой для математического моделирования распространения волн сжатия по льду с учетом кинетики фазовых переходов.

4. Приложение. 1. Численные значения величин A_{ij} , с⁻¹:

$$\begin{aligned} A_{13} &= 1 \cdot 10^5, & A_{15} &= 3 \cdot 10^7, & A_{16} &= 3 \cdot 10^7, & A_{1w} &= 1 \cdot 10^5, \\ A_{35} &= 1 \cdot 10^7, & A_{36} &= 1 \cdot 10^7, & A_{3w} &= 1 \cdot 10^5, & A_{56} &= 3 \cdot 10^7, \\ A_{5w} &= 2 \cdot 10^5, & A_{6w} &= 2 \cdot 10^5, & A_{w5} &= 1 \cdot 10^4, & A_{w6} &= 1 \cdot 10^4. \end{aligned}$$

2. Численные значения величин Δ_{ij} , МПа:

$$\begin{aligned} \Delta_{13} &= 1 \cdot 10^3, & \Delta_{15} &= 1 \cdot 10^3, & \Delta_{16} &= 1 \cdot 10^3, & \Delta_{1w} &= 1 \cdot 10^2, \\ \Delta_{35} &= 5 \cdot 10^2, & \Delta_{36} &= 5 \cdot 10^2, & \Delta_{3w} &= 5 \cdot 10^2, & \Delta_{56} &= 1 \cdot 10^2, \\ \Delta_{5w} &= 5 \cdot 10^1, & \Delta_{6w} &= 5 \cdot 10^1, & \Delta_{w5} &= 1 \cdot 10^2, & \Delta_{w6} &= 1 \cdot 10^2. \end{aligned}$$

Автор благодарен CONACYT за поддержку этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Larson D. B. Shock-wave studies of ice under uniaxial strain conditions // J. Glaciology. 1984. V. 30, N 105. P. 235–240.
2. Фомин В. А. Действие заряда во льду, сопровождающееся таянием в волне сжатия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1985.
3. Нигматулин Р. И. Механика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
4. Andrews D. J. Calculation of mixed phases in continuum mechanics // J. Comput. Phys. 1978. V. 7, N 2. P. 310–326.
5. Hayes D. B. Wave propagation in condensed medium with N transforming phases: Application to solid-I — solid-II — liquid bismuth // J. Appl. Phys. 1975. V. 46, N 8. P. 3438–3443.
6. Альтшулер Л. В. Фазовые превращения в ударных волнах (обзор) // ПМТФ. 1978. № 4. С. 93–103.
7. Duvall G. E., Graham R. A. Phase transitions under shock-wave loading // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49, N 3. P. 523–579.
8. Нагорнов О. В., Чижов В. Е. Термодинамические свойства льда, воды и их смеси при высоких давлениях // ПМТФ. 1990. № 3. С. 41–48.
9. Чижов В. Е. О термодинамических свойствах и термических уравнениях состояния фаз льда высокого давления // ПМТФ. 1993. № 2. С. 113–123.
10. Bridgman P. W. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1911. V. 47, N 13. P. 441–558.

Поступила в редакцию 28/XI 1994 г.
