

## РАСЧЕТ УДАРНЫХ АДИАБАТ И ИЗОЭНТРОП РАЗГРУЗКИ СПЛАВОВ Ni-Al МЕТОДОМ МОДЕЛЬНОГО ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Г. Е. Руденский, Р. И. Кадыров, П. П. Каминский, В. М. Кузнецов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

В рамках метода, основанного на теории функционала электронной плотности, рассчитаны ударные адиабаты и изоэнтропы разгрузки Ni, Al и их упорядоченных сплавов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. Определены остаточные температура и объем полностью разгруженного материала при различных начальных состояниях на адиабате Гюгонно. Результаты расчетов адиабат для чистых металлов расходятся с известными экспериментальными данными не более чем на 15%. Показано, что термодинамические параметры, характеризующие рассмотренные сплавы в условиях ударно-волнового эксперимента, близки к соответствующим значениям для чистого Ni и не являются концентрационными средними соответствующих характеристик чистых металлов.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные эксперименты по измерениям динамической сжимаемости позволяют с хорошей точностью определять кинетические параметры ударной волны. В то же время зарегистрировать температуру и энтропию вещества в ударной волне в большинстве случаев не удается. Информацию об этих параметрах получают из экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно-нагруженных твердых тел. В связи с этим расчет ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки представляет не только самостоятельный интерес, но и позволяет оценить корректность уравнений состояния, использованных при вычислении. В обзорах [1, 2] подробно обсуждались различные аспекты данной проблемы.

В настоящее время такие теоретические модели, как метод псевдопотенциала [3] и метод погруженного атома [4], позволяют с хорошей точностью описывать поведение однокомпонентных систем при динамическом нагружении. Однако для сплавов такая задача до сих пор не решена. В настоящей работе для расчетов ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки никеля и алюминия и их сплавов NiAl (структура B2) и Ni<sub>3</sub>Al (структура L1<sub>2</sub>) использован метод модельного функционала электронной плотности (МФЭП) [5–7], который ранее был успешно применен [7] к расчетам таких термодинамических свойств сплавов системы Ni–Al, как энтальпия образования, упругие свойства, фононные спектры и уравнения состояния.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ

Метод МФЭП [5–7] основан на теории функционала электронной плотности, в которой полная энергия твердого тела представлена как функционал  $E[\rho]$  электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ .

Основное положение метода МФЭП состоит в разбиении всех электронов системы на остовные (внутренние атомные оболочки и валентные  $d$ -электроны для переходных металлов) и почти свободные. Энергия почти свободных электронов  $E_v$  записана в приближении почти однородного электронного газа [8] как функционал соответствующей плотности  $\rho_v(\mathbf{r})$ . Энергия остов-остовного взаимодействия  $E_c$  представлена в приближении Кима — Гордона в виде суммы парных короткодействующих потенциалов, зависящих от плотности  $\rho_c(\mathbf{r})$  остовных электронов. Для записи энергии остов-валентного взаимодействия  $E_z$  в сплаве используется метод локального сохраняющего норму псевдопотенциала.

Полную энергию сплава в МФЭП в представлении многочастичных межатомных потенциалов взаимодействия можно записать в виде [7]

$$E = E_0[\bar{\rho}_v] + \sum_{ij} V(\mathbf{R}_{ij}, \bar{\rho}_v) + \sum_{ijk} V(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}), \quad (1)$$

где  $\bar{\rho}_v$  — средняя плотность почти свободных электронов в системе;  $E_0$  — объемно-зависимая часть энергии;  $\mathbf{R}_{ij}$  — вектор, соединяющий  $i$ -й и  $j$ -й узлы кристаллической решетки;  $V$  — парный потенциал межатомного вза-

имодействия. Последнее слагаемое в (1) представляет 3-частичный вклад в энергию остовалентного взаимодействия, а парные слагаемые включают в себя как энергию остовных и почти свободных электронов, так и парные слагаемые их взаимодействия. Параметры псевдопотенциала определяются из известных термодинамических свойств чистых металлов (модули упругости, равновесный объем, давление на нулевой изотерме универсального уравнения состояния [9] при 20 %-м сжатии и растяжении). Минимизирующие полную энергию функции плотности почти свободных электронов  $\rho_v(\mathbf{r})$  строятся как суперпозиция атомных функций плотности компонентов сплава.

### УДАРНЫЕ АДИАБАТЫ СПЛАВОВ NiAl И Ni<sub>3</sub>Al

Уравнение ударной адиабаты Гюгоню в случае, когда вещество перед фронтом ударной волны находится в состоянии покоя, имеет вид

$$p_H(V, T) = \frac{2(E_H(V, T) - E_0)}{V_0 - V}, \quad (2)$$

где  $p_H$  — давление на ударной адиабате;  $V_0$  — равновесный объем, приходящийся на один атом вещества;  $E_0$  — энергия вещества перед фронтом, а  $E_H$  — за фронтом ударной волны в расчете на один атом; в квазигармоническом приближении эти величины можно вычислить, зная фонный спектр  $g_n(\omega)$ .

Обыкновенно для вычисления  $p_H$  пользуются приближениями Дебая — Ми — Грюнайзена. При этом необходимые значения параметра Грюнайзена  $\gamma$ , частоты Дебая  $\omega_d$  при равновесии оцениваются из косвенных экспериментов, а зависимости этих величин от объема вычисляются по феноменологическим формулам. Такая схема расчета неприемлема для сплавов в связи с отсутствием информации о равновесном значении параметров  $\gamma$  и  $\omega_d$ . Кроме того, до сих пор не выяснено, какое из существующих приближений для объемной зависимости параметра Грюнайзена и частоты Дебая является наиболее предпочтительным. Также представляется слабо обоснованной возможность замены реального фонного спектра  $g_n(\omega)$  дебаевской функцией плотности распределения  $g_d(\omega)$ , поскольку в сплавах имеются обособленные от акустических уровней пики оптических мод колебаний.

В связи с вышесказанным было решено отказаться от приближений Дебая — Ми — Грюнайзена, и провести расчеты уравнений состо-

яния металлов и сплавов в чисто квазигармонической модели (вычисляя при каждом объеме фонный спектр и численно решая уравнение (2)). Согласно проведенным оценкам вклад электронов проводимости в давление и температуру на ударных адиабатах и изоэнтропах разгрузки в рассматриваемом диапазоне сжатий ( $x = V/V_0 > 0,7$ ) несуществен, поэтому в настоящей работе он не учитывался.

Результаты расчетов ударных адиабат Ni, Al, NiAl и Ni<sub>3</sub>Al представлены на рис. 1. Сравнение с экспериментальными данными [10, 11] для чистых металлов показывает существенное расхождение ( $\approx 20\%$ ) только при очень больших сжатиях ( $x < 0,65$ ), что связано с использованием при построении модели приближением замороженного остова и неучтенным вкладом электронов проводимости.

Экспериментальные данные для ударных адиабат сплавов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al неизвестны. Результаты вычислений (см. рис. 1) показывают, что зависимость  $p_H(V)$  для сплавов лежит ближе к адиабате чистого никеля. Это связано с сильным отрицательным отклонением равновесного объема сплавов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al от правила Зена [7], а также с тем, что значения модулей упругости рассмотренных сплавов близки к упругим постоянным никеля. Отклонение рассчитанных адиабат сплавов от правила усреднения [12] становится особенно существенным при  $x < 0,65$ .

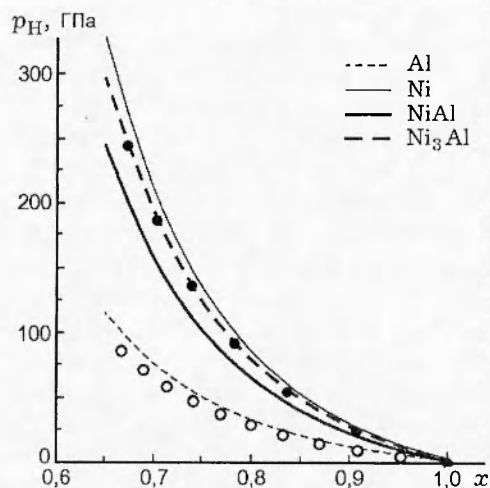


Рис. 1. Рассчитанные ударные адиабаты Al, Ni, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al:

• — эксперимент [10] для Ni, о — эксперимент [11] для Al

Металлы и сплавы	$x_H$	$p_H$ , ГПа	$T_H$ , К	$u_H$ , км/с	$x_K$	$T_K$ , К	$u_K$ , км/с
Ni	0,90	30	408	0,581	1,0178	329	1,209
	0,80	85	1014	1,385	1,0324	666	2,847
	0,70	211	3686	2,661	1,1044	1802	5,560
Al	0,90	12	396	0,669	1,0323	299	1,434
	0,80	33	782	1,549	1,0495	465	3,240
	0,70	77	2231	2,891	1,1262	934	6,128
NiAl	0,90	23	437	0,623	1,0099	350	1,273
	0,80	65	985	1,496	1,0244	648	3,053
	0,70	158	3157	2,848	1,1080	1539	5,959
Ni <sub>3</sub> Al	0,90	28	408	0,614	1,0165	331	1,275
	0,80	80	998	1,462	1,0302	646	2,998
	0,70	194	3532	2,798	1,1197	1682	5,884

Примечание.  $T_K$ ,  $x_K = V_K/V_0$ ,  $u_K$  — значения температуры, относительного изменения объема и массовой скорости в конечном состоянии при разгрузке до  $p = 0$ , рассчитанные из разных начальных точек на ударной адиабате.

### ИЗОЭНТРОПЫ РАЗГРУЗКИ

Изоэнтروпы разгрузки рассчитывали посредством численного решения уравнения  $S(V, T) = S(V_H, T_H) = \text{const}$ , где  $V_H$  и  $T_H$  — объем и температура на ударной адиабате. Результаты расчетов параметров конечного состояния рассматриваемых в настоящей работе металлов и сплавов при разгрузке до  $p = 0$  приведены в таблице.

Набор экспериментальных данных, связанных со значениями термодинамических параметров при разгрузке ударно-сжатого вещества, достаточно скуден даже для чистых металлов, а для сплавов почти отсутствует. В [13] для алюминия проведены измерения массовой скорости  $u_K$  в конце изоэнтропического расширения ударно-сжатого вещества. Сравнение отклонения  $\Delta u_K = u_K - 2u_H$  массовой скорости разлета вещества от известного правила удвоения массовой скорости на ударной адиабате  $u_H$  с рассчитанными в настоящей работе значениями  $\Delta u_K$  приведено на рис. 2. Видно, что наш расчет подтверждает экспериментально обнаруженную тенденцию для чистого алюминия и показывает неожиданное поведение  $\Delta u_K$  для сплавов.

Для никеля известны расчеты [14] остаточного объема  $V_K = x_K V_0$  и температуры  $T_K$  при разгрузке до  $p = 0$ . Сравнение этих результатов с нашим расчетом  $x_K(T_K)$  приведено на рис. 3. Как видно, оба расчета хорошо согласуются между собой. Если для чистых металлов и сплава NiAl полученные результаты вряд ли можно считать неожиданными, то для сплава Ni<sub>3</sub>Al зависимость  $x_K(T_K)$  при  $x_K < 1,15$  трижды пересекается с соответствующей кривой

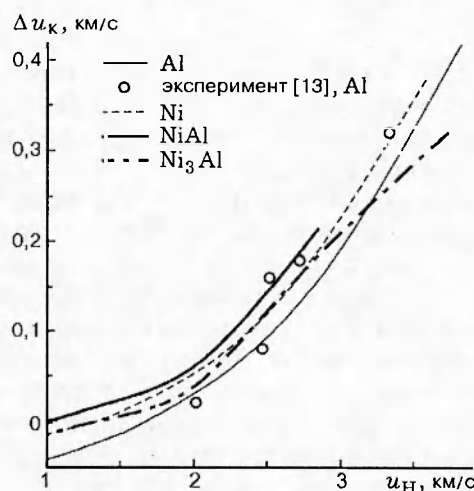


Рис. 2. Вычисленная зависимость отклонения массовой скорости  $u_K$  при разгрузке от удвоенной массовой скорости на ударной адиабате  $u_H$

для чистого никеля, что представляется весьма нетривиальным результатом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развита методика расчета ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки металлов и сплавов с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, получаемых в рамках метода МФЭП.

Проведенные в данной работе расчеты показывают, что такие термодинамические параметры сплавов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, как остаточный объем и температура, близки к соответствующим значениям чистого металла Ni и не являются концентрационными средними значений

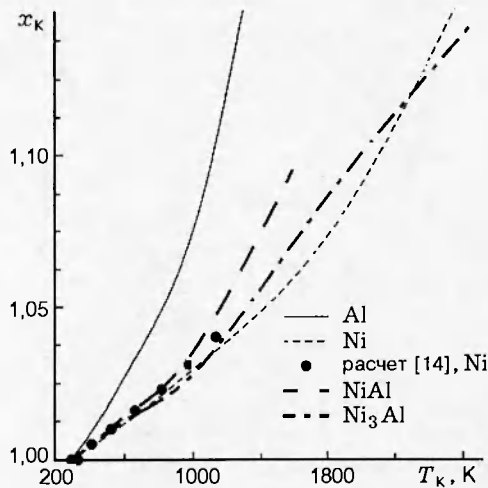


Рис. 3. Вычисленная зависимость остаточного растяжения  $x_k = V_k/V_0$  от остаточной температуры  $T_k$

для чистых компонентов. Рассчитанные значения массовой скорости в чистых металлах и в сплавах обнаруживают незначительное отклонение от «правила удвоения».

Ударные адиабаты и такие параметры разгрузки, как массовая скорость, остаточные объем и температура, полученные в настоящей работе для чистых металлов Ni и Al, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и с расчетами другими методами.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при планировании ударно-волнового эксперимента, оценки конечных термодинамических параметров при разгрузке ударно-сжатого вещества, а также для прогнозирования термодинамических свойств простых и переходных металлов и их сплавов в условиях ударно-волнового эксперимента.

Авторы выражают благодарность С. Г. Псахье за полезные рекомендации и дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бушман А. В., Канель Г. Н., Ни А. Л., Фортов В. Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980.
2. Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. А. А. Самарского, Н. Н. Калиткина. М.: Наука, 1989.
3. Лемберг В. Ф., Зольников К. П., Псахье С. Г. Псевдопотенциальный расчет ударных адиабат щелочных металлов. Томск, 1988.

(Препр. / АН СССР. Сиб. отд-ние. ИФПМ; № 6).

4. Baskes M. I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. V. 46, N 5. P. 2727–2742.
5. Кузнецов В. М., Каминский П. П., Перевалова В. Ф., Хон Ю. А. Модель функционала электронной плотности в теории сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 165–174.
6. Верозубов М. Н., Каминский П. П., Кузнецов В. М., Хон Ю. А. Моделирование ударных адиабат никеля и меди в методе функционала электронной плотности // Мат. моделирование. 1995. Т. 7, № 8. С. 75–90.
7. Kuznetsov V. M., Rudenskii G. E., Kadyrov R. I., Kaminskii P. P. Calculations of the shock Hugoniot for metals and alloys // Shock-Induced Chemical Processing: Proc. of the U.S.A.–Russian Workshop. St Petersburg, 1996. P. 97–106.
8. March N. H., Jones W. Theoretical Solid-State Physics. New York: Dover Publ. Inc., 1985. V. 1.
9. Vinet P., Rose J. H., Ferrante J., Smith J. R. Universal equation of state // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1, N 1. P. 1941–1963.
10. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Ударные адиабаты и нулевые изомеры семи металлов при высоких давлениях // ЖЭТФ. 1962. Т. 42, № 1. С. 91–104.
11. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, № 3. С. 790–798.
12. Белякова М. Ю., Жерноклетов М. В., Сутулов Ю. Н., Трунин Р. Ф. Ударное сжатие металлических сплавов // Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах / Под ред. Р. Ф. Трунина. Саратов: ВНИИЭФ, 1992. С. 187–197.
13. Баканова А. А., Дудолодов И. П., Жерноклетов М. В. и др. Об испарении ударно-сжатых металлов при расширении // Там же. С. 177–183.
14. McQueen R. G., March S. P. Equation of state for nineteen metallic elements from shock-wave measurements to two megabars // J. Appl. Phys. 1960. V. 31, N 7. P. 1253–1269.

Поступила в редакцию 28/X 1997 г.