

## ИНТЕРПОЛЯЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ NaCl, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ, ИСПАРЕНИЯ, ДИССОЦИАЦИИ И ИОНИЗАЦИИ

*С. В. Бобровский, В. М. Гоголев, Б. В. Замышляев,  
В. П. Ложкина*

(Ленинград)

При исследовании многих задач механики сплошных сред, геофизики и т. п. для математической замкнутости исследуемых вопросов необходимы уравнения состояния твердых сред, описывающие их термодинамические свойства в широкой области состояний, включающей в себя кристаллическое, расплавленное, испаренное, диссоциированное и ионизированное состояния. В [1—3] развиты способы построения интерполяционных уравнений состояния, охватывающих указанные области, за исключением области плавления. Для ряда веществ процесс плавления обладает значительной энергоемкостью и пренебрежение им в прикладных задачах недопустимо. В данной работе на примере NaCl развиваются основные положения [1, 2] и строится уравнение состояния, учитывающее все указанные процессы, включая плавление.

Основными трудностями на пути построения интерполяционных уравнений состояния такого типа является адекватное определение характерных параметров в опорных моделях среды [1—3] и в интерполяционных функциях. Эти трудности усугубляются незначительным объемом экспериментальной информации о термодинамических свойствах твердых сред. В работе развиваются способы определения указанных параметров по имеющимся опытным данным.

Для описания процессов плавления необходимы уравнения состояния кристаллической фазы и расплава.

**1. Уравнение состояния кристаллической фазы NaCl.** Для описания кристаллического состояния используем известную модель ионного кристалла [4], полагая, что все атомы колеблются с одинаковой частотой, характеризующейся температурой Дебая  $\Theta_D$ . Тогда на основании модели Дебая [4] получим

$$(1.1) \quad p = p_x(v) + \frac{6R}{M} \frac{\gamma \rho \Theta_D}{e^{\Theta_D/T} - 1};$$

$$(1.2) \quad E = E_x(v) + \frac{6R}{M} \frac{\Theta_D}{e^{\Theta_D/T} - 1};$$

$$(1.3) \quad E_x = - \int_{v_k}^v p_x(v) dv,$$

где  $p_x$ ,  $E_x$  — давление и энергия холодного состояния;  $M$  — молекулярный вес;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $v$  — удельный объем;  $v_k$  — удельный объем при  $T = 0$ ;  $\gamma$  — коэффициент Грюнайзена. При этом имеет место известное соотношение

$$(1.4) \quad \Theta_D = \Theta_0 \exp \left( \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\gamma}{\rho} d\rho \right),$$

где  $\Theta_0$  — температура Дебая при нормальной плотности  $\rho_0$ . Из (1.1) — (1.4) следует, что для описания состояния кристаллической фазы необходимо определить  $\gamma(\rho)$ ,  $\Theta_0$  и  $p_x(\rho)$ .

В работе [5] показано, что известные схемы теоретического описания коэффициента Грюнайзена (приближения Ландау—Слеттера, Дукдейла—Макдональда и «свободного объема») приводят к значительным погрешностям. Поэтому в данной работе зависимость  $\gamma(\rho)$  строилась на основе известных термодинамических тождеств [6], связывающих коэффициент Грюнайзена с изобарной теплоемкостью, модулем объемного сжатия и коэффициентом термического расширения. Данные по этим параметрам взяты из [7, 8]. Они охватывали диапазон изменения плотности [1, 9; 2, 2]. Известно [9], что в окрестности  $\rho_0$  справедливо соотношение

$$\gamma = \gamma(\rho_0)\rho_0/\rho,$$

а в предельных случаях

$$\lim_{\rho \rightarrow \begin{cases} \infty \\ 0 \end{cases}} \gamma = \frac{2}{3}.$$

На основании этих данных построена интерполяционная зависимость

$$(1.5) \quad \gamma = \frac{2}{3} + \frac{4,12\rho^2}{\rho^4 + 1,16},$$

где  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>.

Из (1.4), (1.5) получаем

$$(1.6) \quad \Theta_D = \Theta_0 (\rho/\rho_0)^{2/3} \exp \left[ 1,92 \operatorname{arctg} \frac{1,08 (\rho^2 - \rho_0^2)}{1,16 + \rho_0^2 \rho^2} \right],$$

где принято  $\Theta_0 = 300$  К (см., например, [5, 6]).

Давление холодного сжатия определялось в два этапа. В области растяжений оно представлялось аналогично [1, 2] в виде

$$(1.7) \quad p_x = A(\delta^m - \delta^n) \text{ при } \delta = \rho/\rho_K < 1.$$

Параметры  $A$ ,  $m$ ,  $\rho_K$  вычислялись на основе известной объемной скорости звука  $c_0(p_0, T_0) = 3,33$  км/с, энергии сублимации  $Q_c = 3,94 \times 10^{10}$  эрг/г [7] и равенства (1.4) при  $p = p_0$ ,  $T = T_0$ ,  $\rho = \rho_0$ . Значение  $n$  подбиралось на основе наилучшего соответствия опытным данным [8] по  $\rho(T)$  при  $p = p_0$  расчетных данных, вычисленных из (1.1), (1.7). В результате получено  $A = 13,1 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>;  $\rho_K = 2,206$  г/см<sup>3</sup>;  $m = 4$ ;  $n = 2$ .

В области сжатия  $p_x$  определялось с помощью опытных данных по динамической сжимаемости [10—13] и холодной модели атома Томаса—Ферми для больших сжатий. Результаты вычислений приведены в табл. 1.

Таким образом, соотношения (1.1) — (1.3), (1.5) — (1.7) и табл. 1 полностью определяют состояние кристаллической фазы. Сопоставление изобарных теплоемкостей, рассчитанных на основании этого уравнения состояния с данными [7], показывает их хорошее соответствие.

**2. Уравнение состояния расплава.** Уравнение состояния расплава должно обеспечивать последующий переход вещества в испаренное, дис-

Таблица 1

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,27	2,38	2,60	3,03	3,46	3,89	4,33	4,56	5,19	5,62
$p_x$ , мбар	0,0079	0,023	0,060	0,17	0,33	0,54	0,79	1,20	1,82	2,09

соцированное и ионизированное состояния. Поэтому для его построения используем подход [1—3]. В терминах свободных энергий представим ин-терполяционное уравнение состояния расплава в виде

$$(2.1) \quad F = F_{\kappa} + \frac{RT}{M} \ln(1 + z_1^{n_1})^{1/n_1} - \frac{RT}{M} \ln(1 + z_2^{n_2})^{1/n_2},$$

где для конденсированной фазы

$$(2.2) \quad F_{\kappa} = E_x + Q_0 + \frac{6RT}{M} \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + F_e.$$

В (2.2), помимо холодной и тепловой компонент состояния, включены составляющая теплового возбуждения электронов  $F_e$  и энергия  $Q_0$ , равная разности энергий сублимации кристаллической и жидкой фаз, которая имеет условный смысл энергии плавления при  $T = 0$  [2]. В (2.1)  $z_1$  и  $z_2$  свободную энергию конденсированного состояния переводят последовательно в свободные энергии испаренного ( $F_{\Gamma}$ ) и диссоциированного ( $F_{\Pi}$ ) состояний [4, 6]

$$(2.3) \quad F_{\Gamma} = E_x + Q_0 + \frac{RT}{M} \ln \left[ \left( \frac{h^2}{2\pi m_i k T} \right)^{3/2} \frac{N}{e v} \frac{\Theta_r \Theta_i}{T^2} \right] - \frac{RT}{M} \ln z_{e_i} + F_e,$$

$$F_{\Pi} = E_x + Q_0 + \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{h^2 N^{2/3}}{2\pi m_2^{1/2} m_3^{1/2} e^{3/2} v^{2/3} k T} \right)^3 - \frac{RT}{M} \ln(z_{e_2} z_{e_3}) + F_e,$$

где  $h, k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $m_i, z_{e_i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — массы частиц и электронные статистические суммы соответственно для NaCl, Na и Cl;  $\Theta_r = 0,314$  К,  $\Theta_i = 525$  К [7] — температуры, характеризующие вращение молекулы и колебания атомов в молекуле;  $N$  — число частиц в объеме  $v$ .

Рассматривая последовательно асимптотику в (2.1) при  $z_1 \gg 1$  и при  $z_2 \gg 1$ , получим

$$(2.4) \quad z_1 = a_1 v^{6\nu} T^{5/2};$$

$$(2.5) \quad z_2 = \begin{cases} a_2 v T^{-0,5} \exp\left(-\frac{Q_{\pi} M}{RT}\right) & \text{при } T \leq \frac{2Q_{\pi} M}{R} = 10^5 \text{ К}, \\ a_2 v \cdot 10^{-2,5} \exp(-0,5) & \text{при } T > 10^5 \text{ К}; \end{cases}$$

$$(2.6) \quad a_1 = \left( \frac{h^2}{2\pi k} \right)^{3/2} \left( \frac{N_A}{M_1} \right)^{5/2} \frac{\Theta_r \Theta_i}{e \Theta_0^6} \rho_0^{6\nu} \approx 0,95 \cdot 10^{-11};$$

$$(2.7) \quad a_2 = \left( \frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{M_2^3 M_3^3}{M_1} \right)^{1/2} \frac{e \Theta_r \Theta_i}{N_A^{5/2}} \frac{g_2 g_3}{g_1} \approx 3,42 \cdot 10^3.$$

При получении (2.4) — (2.7) использовались соотношения [6]

$$\frac{z_{e_2} z_{e_3}}{z_{e_1}} = \frac{g_2 g_3}{g_1} e^{-Q_{\Pi}/RT}, \quad m_i = \frac{M_i}{N_A},$$

где  $M_i$  — молекулярный (атомный) вес  $i$ -й частицы;  $g_i$  — статистический вес основного состояния  $i$ -й частицы ( $g_1 = 1, g_2 = 2, g_3 = 4$  [7]);  $N_A$  — число Авогадро;  $Q_{\Pi} = 7 \cdot 10^{10}$  эрг/г — энергия диссоциации. Ввиду недостатка экспериментальных данных в (2.4) коэффициент Грюнайзена пред-

полагался постоянным. В этом случае температура Дебая выражается через плотность в виде

$$(2.8) \quad \Theta_D = \Theta_0(\rho/\rho_0)^\gamma,$$

где  $\rho_0 = 1,549$  — плотность расплава при нормальном давлении [8];  $\Theta_0 = 132$  К (способ вычисления этой величины приводится ниже).

Таким образом, на основании проведенной интерполяции из (2.1) — (2.4) получаем следующие выражения для давления и внутренней энергии расплава

$$(2.9) \quad p = p_x + \frac{6R}{M} \frac{\gamma \rho \Theta_D}{e^{\Theta_D/T} - 1} - \frac{RT}{Mv} \left[ \frac{(6\gamma - 1) z_1^{n_1}}{1 + z_1^{n_1}} - \frac{z_2^{n_2}}{1 + z_2^{n_2}} \right] + p_e;$$

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \bar{E} = \bar{E}_x + \frac{6R}{M} \frac{\Theta_D}{e^{\Theta_D/T} - 1} - \frac{5}{2} \frac{RT}{M} \frac{z_1^{n_1}}{1 + z_1^{n_1}} + \\ + \left( Q_x - \frac{RT}{2M} \right) \frac{z_2^{n_2}}{1 + z_2^{n_2}} + Q_0 + E_e. \end{aligned}$$

Для полной замкнутости термодинамического описания в (2.8) — (2.10) необходимо определить  $\Theta_0$ ,  $\gamma$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ , функции  $p_x$ ,  $\bar{E}_x$  и  $p_e$ ,  $E_e$ . Обратимся к рассмотрению этого вопроса.

Электронные компоненты состояния будем описывать с помощью зависимостей [1]

$$(2.11) \quad p_e = \frac{452z^{1/3}T^2(vM)^{-1/3}}{1 + 5,45 \cdot 10^{-6}z^{-2/3}(vM)^{2/3}T} \left[ 1 + \frac{7,35 \cdot 10^{-2}(zMv)^{1/2}}{1 + 4,2 \cdot 10^{-10}vMT^{3/2}} \right]^{-1} \Phi \frac{\text{дин}}{\text{см}^2},$$

$$E_e = p_e v \left[ \frac{3}{2} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}(zMv)^{1/3}(T^{8/9}z^{-32/27} + 3,34 \cdot 10^3)}{1 + 3,43 \cdot 10^{-7}z^{-2}T^{3/2} + 1,02 \cdot 10^{-8}z^{-1/3}MvT} \right] f \frac{\text{эрг}}{\text{г}},$$

$$\Phi = \frac{vT^3}{vT^3 + 10^{12}}, \quad f = 1 + \frac{3,78 \cdot 10^5 (zMv)^{-0,261} z^{4/3} T^2}{[T + 2,46 \cdot 10^5 z^{4/3} (zMv)^{-0,223}]^3},$$

где  $z = 14$ ,  $M = 29,2$  — средние зарядовое число и молекулярный вес NaCl. В отличие от [1] в (2.11) введен множитель  $\Phi$ , обеспечивающий быстрое затухание электронных компонент состояния при снижении температуры до уровней, при которых тепловое возбуждение электронов в реальных средах становится пренебрежимо малым.

Данные по температуре Дебая  $\Theta_0$  для расплава в настоящее время отсутствуют. Для оценки этой величины используем косвенный метод. Рассмотрим состояние расплава при  $p_0 = 1$  бар и  $T = T_{пл} = 1073$  К.

Для этих условий, очевидно, в уравнении состояния можно пренебречь слагаемыми, связанными с испарением, диссоциацией и электронным возбуждением. Внутренняя энергия расплава с учетом сказанного может быть представлена непосредственно и через энергию кристаллической фазы в виде

$$(2.12) \quad E_k^r = E_x^k + E_{T_1}^k + Q_0 = E_x^{k,\Phi} + E_T^k + L_0 - p_0(v_0^k - v_0^{k,\Phi}),$$

где индексы к и к.ф относятся соответственно к расплаву и кристаллической фазе; индекс  $T$  обозначает тепловую компоненту состояния;  $L_0 =$

$= 4,89 \cdot 10^9$  эрг/г — скрытая энергия плавления. Используя равенство энергий Гиббса на кривой плавления

$$F^{к.ф} + p_0 v_0^{к.ф} = F^к + p_0 v_0^к$$

и выражения для свободных энергий типа (2.2), получим из (2.12) уравнение в виде

$$(2.13) \quad L_0 = \frac{6RT}{M} \left\{ \ln \frac{1 - \exp(-\Theta_D^{к.ф}/T_{пл})}{1 - \exp(-\Theta_D^к/T_{пл})} - \frac{\Theta_D^к/T_{пл}}{1 - \exp(\Theta_D^к/T_{пл})} + \frac{\Theta_D^{к.ф}/T_{пл}}{1 - \exp(\Theta_D^{к.ф}/T_{пл})} \right\} \approx \frac{6RT}{M} \ln \frac{1 - \exp(-\Theta_D^{к.ф}/T_{пл})}{1 - \exp(-\Theta_D^к/T_{пл})}$$

Из (1.1) при  $p_0 = 1$  бар.  $T = T_{пл}$  получаем  $\rho_0^{к.ф} = 1,87$  г/см<sup>3</sup>, а из (1.6) определяем  $\Theta_D^{к.ф}(\rho_0^{к.ф}) = 237$  К. На основании этих данных из (2.13) получаем  $\Theta_D^к = \Theta_0 = 132$  К.

Ввиду отсутствия необходимых экспериментальных данных для определения коэффициента Грюнайзена используем следующий подход. При  $T = T_{пл}$  и  $p = p_0$  известны коэффициент термического расширения  $\alpha = 3,67 \cdot 10^{-4}$  1/град [8] и теплоемкость  $C_p = 1,148 \cdot 10^7$  эрг/г·град [7] расплава.

Пренебрегая в (2.10) слагаемыми, характеризующими испарение, диссоциацию и ионизацию, на основании соотношения

$$C_p = \partial E / \partial T|_p$$

имеем выражение

$$(2.14) \quad \gamma = \frac{1}{\alpha \varphi^2 \exp(\Theta_D/T)} \left\{ \frac{C_p M T}{6R} - \frac{\varphi^2 \exp(\Theta_D/T)}{T} \right\},$$

$$\text{где } \varphi = \Theta_D [\exp(\Theta_D/T) - 1]^{-1}.$$

Из (2.14) при  $T = T_{пл}$  и  $p = p_0$   $\gamma = 0,865$ .

Рассмотрим вопрос об определении  $p_x$ . В области растяжений будем представлять его в виде (1.7). По аналогии с [5] примем  $n = 4/3$ . Как показали апостериорные оценки, эта величина дает расчетные результаты, удовлетворительно соответствующие опытным данным по плавлению и испарению. Вариации величины  $n$  ухудшают это соответствие. В отличие от кристаллической фазы в данном случае  $c_0$  и  $Q_c$  неизвестны. Поэтому для определения параметров  $A$ ,  $m$ ,  $\rho_k$  в (1.7) для расплава используем другие условия: коэффициент термического расширения  $\alpha(p_0, T_{пл})$ , энергетическое равенство (2.12) и равенство (2.9) при  $T = T_{пл}$ ,  $p = p_0$ ,  $\rho = 1,549$  г/см<sup>3</sup>, полагая  $z_1 = z_2 = p_e \equiv 0$ . На основании этих условий получены следующие значения параметров:

$$(2.15) \quad A = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2; m = 7,42; \rho_k = 1,85 \text{ г/см}^3.$$

В области сжатий построение  $p_x$  для расплава проводилось аналогично  $p_x$  для кристаллической фазы. При этом использовались опытные данные [10—13] и единая для кристаллов и расплава модель атома Томаса—Ферми. Результаты представлены в табл. 2.

Остановимся на выборе значений параметров  $n_1$  и  $n_2$  в (2.1). Совокупность  $(a_1; n_1)$  управляет кривой испарения. Пробные расчеты этой кривой показали, что наилучшее соответствие расчетных результатов имеющимся

Таблица 2

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,04	2,25	2,60	3,01	3,66	4,45	5,41	6,58	8,00	9,25	10,7	12,4
$p_x$ , мбар	0,031	0,064	0,12	0,23	0,47	0,93	1,78	3,60	7,10	11,7	18,2	27,4

Таблица 3

$p$ , бар	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	2	4	10	20	50	84,7
$T$ , К	1075	1263	1465	1725	1825	1947	2153	2347	2667	2890
$v^k$ , см <sup>3</sup> /г	0,622	0,650	0,694	0,819	0,971	1,47	2,23	2,96	4,83	11,5
$v^f$ , см <sup>3</sup> /г	$2,95 \cdot 10^6$	$2,32 \cdot 10^5$	$2,23 \cdot 10^4$	2457	1275	658	268	130	42,3	11,5

опытным данным по температуре кипения [7, 14, 15], а также по оценкам параметров в критической точке [7] получается при

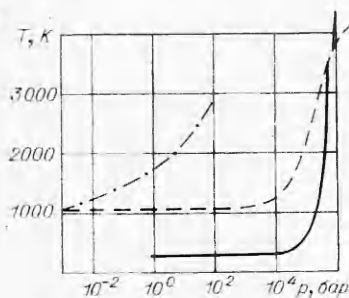
$$(2.16) \quad a_1 = 1 \cdot 10^{-9}, \quad n_1 = 1/3.$$

Сопоставление результатов расчетов степени диссоциации в идеальном газе методами химической термодинамики [7] с (2.1), (2.9), (2.10) показало, что наилучшее их соответствие имеет место при

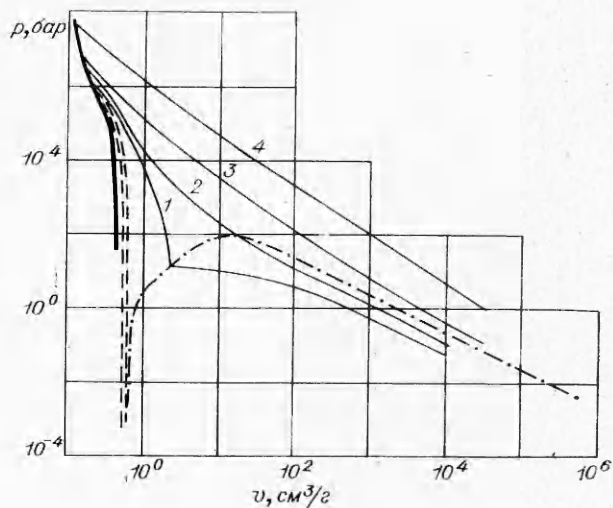
$$(2.17) \quad a_2 = 3,4 \cdot 10^3, \quad n_2 = 2/3.$$

Таким образом, соотношения (2.1) — (2.5), (2.9) — (2.11), (2.15) — (2.17) в совокупности с табл. 2 полностью определяют состояние расплава.

**3. Границы области испарения.** Ввиду отсутствия выражений для свободных энергий электронных компонент состояния кривая границы области испарения строилась по аналогии с [1, 2]. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Кривая испарения представлена на фиг. 1, 2 (штрихпунктирные линии — кривые



Фиг. 1



Фиг. 2

Таблица 4

$p$ , бар	$10^{-3}$	1	128	$1,02 \times 10^3$	$8,2 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$
$T$ , К	1075	1075	1079	1100	1231	1560	2377	3160	3500	3851	4058
$v^{к.ф}$ , см <sup>3</sup> /г	0,536	0,536	0,536	0,534	0,514	0,464	0,392	0,314	0,267	0,222	0,186
$v^к$ , см <sup>3</sup> /г	0,622	0,622	0,620	0,612	0,566	0,514	0,420	0,324	0,273	0,223	0,186

испарения, штриховые — кривые плавления, сплошные — ударная адиабата, линии 1—4 — изэнтропы).

**4. Граница области плавления.** Граница области плавления строится с помощью условий равенства энергий Гиббса, давлений и температур кристаллической фазы и расплава. Пренебрегая электронной компонентой состояния, эти условия в рамках принятой модели NaCl представим в виде

$$E_x^к - E_x^{к.ф} + Q_0 + p(v^к - v^{к.ф}) - \frac{\epsilon RT}{M} \ln \frac{1 - \exp(-\Theta_D^к/T)}{1 - \exp(-\Theta_D^{к.ф}/T)} + \frac{RT}{M} \ln \frac{(1 + z_1^{n_1})^{1/n_1}}{(1 + z_2^{n_2})^{1/n_2}} = 0.$$

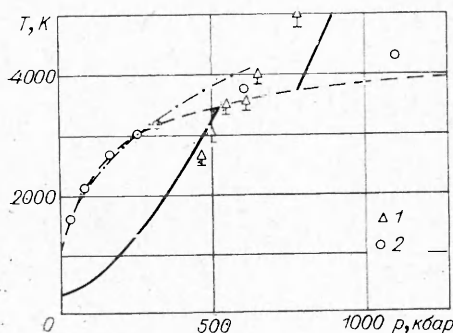
ледует отметить, что полученное значение  $Q_0 = 0,54 \cdot 10^{10}$  эрг/г на основе (1.7), (2.15) дает  $T_{пл} = 1200$  К, которое отличается от экспериментального  $T_{пл} = 1073$  К. Для получения полного соответствия было принято  $Q_0 = 0,47 \cdot 10^{10}$  эрг/г. Роль этой поправки с ростом давления и температуры быстро уменьшается. Результаты расчетов кривой плавления приведены в табл. 4 и на фиг. 1—3 (штриховая линия).

Из фиг. 1, 2 видно, что расчеты в области низких давлений доведены до пересечения кривой плавления с кривой испарения. В области более низких давлений построенная модель не применима, так как уравнения состояния (1.1), (1.2) не описывают прямого перехода из кристаллического в сублимированное состояние.

Анализ фиг. 1, 3 и табл. 4 показывает, что с ростом давления температура плавления до давлений  $\sim 1$  кбар изменяется не более чем на 3%, ее резкое увеличение (почти в 2 раза) происходит в диапазоне давлений  $10^4$ — $10^6$  бар, а затем она приближается к некоторой асимптоте  $T_{пл} \approx 4100$  К. Скачок удельного объема с ростом давления уменьшается, стремясь к нулю. Последнее обстоятельство объясняет существование асимптоты для температуры с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$dT_{пл}/dp = (v^к - v^{к.ф})/(S^к - S^{к.ф}).$$

Так как скачок энтропии всегда от-



Фиг. 3



личен от нуля, то отсюда следует асимптотическая независимость температуры плавления от давления.

Таким образом, построенная интерполяционная модель позволяет получить достаточно полное представление о характере фазовых переходов в широкой области состояний. С целью иллюстрации ее достоверности проведем некоторое сопоставление с известными данными по плавлению и ударной сжимаемости.

На фиг. 3 представлено сопоставление кривой плавления и данных, рассчитанных по формуле Симона (штрихпунктирная линия)

$$p = A [(T/T_0)^C - 1]$$

с параметрами Кларка [14]:  $A = 1,67$  кбар,  $T_0 = 1073$  К,  $C = 2,7$ ,  $p \leq \leq 20$  кбар. Там же приведены расчетные данные [10] по кривой плавления (1 — расчетные точки). Кроме того, на фиг. 3 приведена расчетная ударная адиабата (сплошная линия) и экспериментальные данные по ней из [10] (2 — эксперимент). Анализ свидетельствует о хорошем взаимном соответствии всех результатов. Отметим, что выбор характерных констант уравнений состояния в данной работе и в [10] опирался на одни и те же экспериментальные данные по кривой плавления и динамической сжимаемости. Отличие состоит в том, что в [10] использовалось уравнение состояния типа Ми—Грюнайзена, не учитывающее испарения и другие процессы, происходящие при высоких состояниях, а холодные части состояния принимались одинаковыми для расплава и кристаллической фазы. Из рассмотрения исключались области растяжений и больших сжатий.

**5. Общий анализ результатов.** Рассмотрим поведение ударной адиабаты (жирная линия на фиг. 1—3) и изэнтроп в области однородных и двухфазных состояний.

Ударная адиабата пересекает границы двухфазных состояний кристалл—расплав (см. фиг. 3) в точках (530 кбар; 3480 К) и (780 кбар; 3700 К).

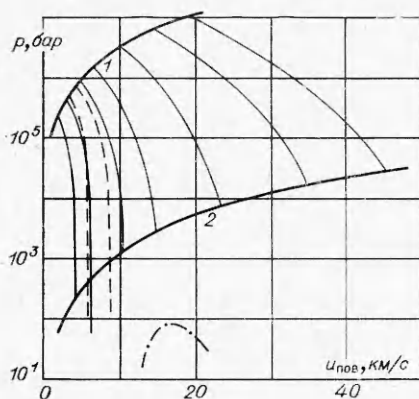
Результаты расчетов показали, что вдоль левой границы плавления энтропия с ростом давления монотонно увеличивается. Это означает, что при разгрузке изэнтропы из области кристаллического состояния входят в область частичного расплава, т. е. происходит частичное плавление.

На правой границе при росте давления примерно до 1 кбар энтропия остается практически постоянной, т. е. этот участок границы двухфазной области близок к изэнтропе. При дальнейшем повышении давления энтропия возрастает, т. е. при разгрузке возможно полное плавление частицы.

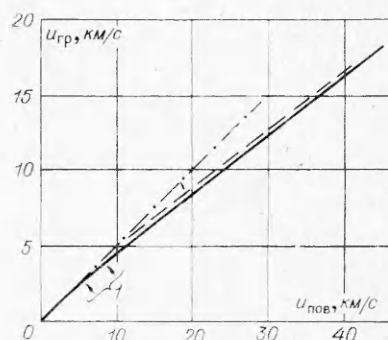
Качественно другая картина имеет место на границе испарения (см. фиг. 2). В данном случае с ростом давления на правой и левой ветвях границы происходит рост энтропии. Это свидетельствует о том, что при разгрузке вдоль изэнтроп, лежащих левее «критической изэнтропы», частицы из конденсированного состояния перейдут в двухфазное, а при разгрузке правее критической изэнтропы частицы перейдут из газообразного состояния в двухфазное. Характерным является также наличие резкого излома изэнтроп при переходе из области конденсата в область двухфазного состояния, что свидетельствует о большом скачке скорости звука. Оценки показывают, что левый предел скорости звука порядка  $10^3$  м/с, а правый —  $(10^2 - 10^1)$  м/с. Это говорит о том, что области начала испарения являются «инертными» с газодинамической точки зрения. На правой границе области испарения скачки скорости звука порядка 1 м/с. Еще меньше скачки объемной скорости звука на границах кривой плавления.

**6. Преломление сильных ударных волн в воздух.** Следуя работам [1, 2], рассмотрим вопрос об области применимости закона удвоения массовой скорости при отколах.





Ф и г. 4



Ф и г. 5

Задача ставится аналогично [1, 2]. Графическое решение задачи представлено на фиг. 4 (обозначения те же, что и на фиг. 1, 2, цифры 1 и 2 относятся к адиабатам NaCl и воздуха соответственно), а результаты — на фиг. 5 (сплошная линия — NaCl, штриховая — гранит, штрихпунктирная —  $u_{гр} = 0,5 u_{пов}$ , цифрой 1 отмечена область частичного плавления). Связь между скоростью откола  $u_{пов}$  и массовой скоростью в подходящей волне  $u_{гр}$  представляется следующими аппроксимационными зависимостями:

$$u_{гр} = \begin{cases} 0,5 u_{пов} & \text{при } u_{гр} \leq 1,88, \\ 0,39 + 0,396 u_{пов} & \text{при } u_{гр} \geq 1,88, \end{cases}$$

где  $u$ , км/с.

Поступила 9 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев Б. В., Ложкина В. П. Скорость откола в твердой среде при действии сильной ударной волны. — ФГВ, 1974, № 6.
2. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев Б. В., Ложкина В. П., Рассказов В. В. Исследование влияния процессов термического разложения на скорость откола при сильных ударных волнах в твердых средах. — ФТПРПИ, 1976, № 2.
3. Замышляев Б. В., Менжулин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара. — ПМТФ, 1971, № 3.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
5. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., «Наука», 1968.
6. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., ГИФМЛ, 1963.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. Глушко В. П. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. Кларк С. Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969.
9. High-Velocity Impact Phenomena. Ed. by Kinslow R. N. Y.— L., 1970.
10. Кормер С. Б., Сеницын М. В., Кириллов Г. А., Урлин В. Д. Экспериментальное определение температур ударно-сжатых NaCl и KCl и их кривые плавления до давлений 700 кбар. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 4.
11. Кормер С. Б., Сеницын М. В., Фунтиков А. И., Урлин В. Д., Блинов А. В. Исследование сжимаемости пяти ионных соединений до давлений 5 мбар. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, вып. 4.
12. Альтшулер Л. В., Павловский М. А., Кулешова Л. В., Симаков Г. В. Исследование галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях и температурах ударного сжатия. — ФТТ, 1963, т. 5, № 1.

13. Альтшулер Л. В., Кулешова Л. В., Павловский М. Н. Динамическая сжимаемость, уравнение состояния и электропроводность хлористого натрия при высоких давлениях. — ЖЭТФ, 1960, т. 39, № 1(7).  
 14. Уббелюде А. Плавление и кристаллическая структура. М., «Мир», 1969.  
 15. Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., ГИФМЛ, 1962.

УДК 539.3+539.4

## ДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В СТЕКЛОПЛАСТИКЕ

А. А. Ермак, А. М. Михайлов

(Новосибирск)

В данной работе решена задача о концентрации напряжений вблизи дефектов. Используется дискретная модель стеклопластика [1, 2], в которой считается, что волокна работают на растяжение, а связующее — на сдвиг, причем учитывается инерция обоих компонентов.

1. Пусть стеклопластик состоит из бесконечного числа волокон ширины  $h$ , занумерованных целыми числами  $j$ . Волокна чередуются со слоями связующего ширины  $H$ . Ось  $y$  параллельна, а ось  $x$  перпендикулярна волокнам. Смещение связующего вдоль оси  $y$  обозначим через  $v_j(x, y, t)$ , индекс  $j$  указывает на то, что рассматриваемая точка лежит между  $j$ -м и  $(j+1)$ -м волокнами на расстоянии  $x$  от  $j$ -го волокна ( $0 \leq x \leq H$ ),  $t$  — время. Смещение волокна обозначим через  $u_j(y, t)$ . Закон Гука имеет вид

$$(1.1) \quad \sigma_j(y, t) = E \partial u_j(y, t) / \partial y, \quad \tau_j(x, y, t) = G \partial v_j(x, y, t) / \partial x,$$

где  $\sigma_j$ ,  $E$  — нормальное напряжение и модуль Юнга в волокне;  $\tau_j$ ,  $G$  — касательное напряжение и модуль сдвига в связующем.

В [2] показано, что при нулевых начальных условиях поведение изучаемой системы описывается уравнениями

$$(1.2) \quad \omega^2 \frac{d^2 u_j^L}{dy^2} + \beta^2 (u_{j-1}^L - \alpha u_j^L + u_{j+1}^L) = 0,$$

$$\beta^2 = G/E, \quad \omega^2 = Hh \operatorname{sh} \lambda / \lambda, \quad \lambda = \rho H / c_2,$$

$$\alpha = p^2 \omega^2 / \beta^2 c_1^2 + 2 \operatorname{ch} \lambda, \quad c_1^2 = E / \rho_1, \quad c_2^2 = G / \rho_2,$$

где индексом  $L$  помечены образы Лапласа по времени от искомых величин;  $p$  — параметр преобразования;  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  — плотности материалов волокон и связующего. После нахождения  $u_j^L$  смещение в связующем определяется формулой

$$(1.3) \quad v_j^L = [u_j^L(y, p) \operatorname{sh}(\lambda - \lambda x / H) + u_{j+1}^L(y, p) \operatorname{sh}(\lambda x / H)] / \operatorname{sh} \lambda,$$

а напряжения  $\sigma_j^L$ ,  $\tau_j^L$  — в соответствии с (1.1), (1.3). Решение (1.2), обращаемое в нуль при  $y \rightarrow \infty$ , имеет вид [2]

$$(1.4) \quad u_j^L(y, p) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} c(p, s) \exp\left(-\frac{\beta y}{\omega} \sqrt{\alpha - 2 \cos s}\right) e^{-isj} ds,$$

где  $c(p, s)$  определяется из граничных условий.