

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УДАРНО-СЖАТОГО КАРБОГАЛА. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КАРБОГАЛА И ОРГСТЕКЛА

Л. Ф. Гударенко, М. В. Жерноклетов, С. И. Киршанов, А. Е. Ковалев,
В. Г. Куделькин, Т. С. Лебедева, А. И. Ломайкин, М. А. Мочалов,
Г. В. Симаков, А. Н. Шуйкин, И. М. Воскобойников*

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, gud@vniief.ru

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Представлены результаты экспериментальных исследований свойств карбогала C_8F_{16} (перфтор-1,3-диметилциклогексан) в области высоких давлений и температур, в частности, данные по однократному и повторному сжатию, температурам и скорости звука. Приведены данные по ударно-волновой сжимаемости пористого оргстекла с начальной плотностью в $10 \div 60$ раз меньше плотности сплошного образца. С использованием опубликованной ранее модели и известных экспериментальных данных разработаны термодинамически полные уравнения состояния карбогала и оргстекла. Показано, что расчеты по разработанным уравнениям состояния карбогала до давления ≈ 70 ГПа и оргстекла во всем исследованном диапазоне давлений согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: эксперимент, уравнение состояния, карбогал, оргстекло, ударная адиабата.

Для решения многих задач, связанных с проектированием установок, работающих под воздействием интенсивных импульсных нагрузок, необходимо рассчитывать термодинамические свойства конструкционных материалов в разных физических состояниях. Для этого используются полуэмпирические модели уравнений состояния, в которых вид функциональных зависимостей устанавливается из теоретических представлений о поведении веществ при высоких давлениях и температурах. Часть входящих в эти зависимости параметров определяется из условий оптимального описания имеющихся экспериментальных данных. Следует заметить, что в настоящее время более развито моделирование поведения при высоких давлениях и температурах чистых веществ, свойства которых определяет один элемент. Для таких веществ разработано большое число достаточно эффективных моделей. Свойства многих веществ, особенно металлов, хорошо исследованы в экспериментах, результаты которых служат основой для построения полуэмпирических уравнений состояния конкретных веществ. Менее изучены химические соединения и, в частности, органические соединения, которые представляют собой важный класс веществ, обладающих уникальными физическими

свойствами и имеющих сложные фазовые диаграммы. Эти вещества, так же как и металлы, используются в различных конструкциях, подверженных воздействию интенсивных импульсных нагрузок.

Представленное в данной работе уравнение состояния карбогала разработано с использованием новых экспериментальных данных. Уравнение состояния оргстекла отличается от ранее опубликованных (см., например, [1]) тем, что при его разработке использованы все имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, включая представленные в [2] результаты исследования ударно-волновой сжимаемости пористого оргстекла с начальной плотностью в $10 \div 60$ раз меньше плотности сплошного образца.

Уравнения состояния разработаны на основе модели [1, 3, 4], рекомендованной для описания термодинамических свойств органических соединений в области высоких давлений и температур. Модель позволяет разрабатывать термодинамически полные уравнения состояния, дающие возможность рассчитывать термодинамические функции по любой из трех пар переменных: плотность — температура, плотность — энергия, плотность — давление. Из выражений для свободной энергии, приведен-

ных в [1, 3, 4], получены представленные ниже соотношения для расчета давления и энергии, использованные нами при разработке уравнений состояния.

В данной модели давление p и энергия E как функции плотности ρ и температуры T являются суммой трех слагаемых:

$$p(\rho, T) = p_c(\rho) + p_a(\rho, T) + p_e(\rho, T), \quad (1)$$

$$E(\rho, T) = E_c(\rho) + E_a(\rho, T) + E_e(\rho, T), \quad (2)$$

описывающих потенциальную (холодную) часть взаимодействия (p_c , E_c), тепловой вклад атомов (p_a , E_a) и электронов (p_e , E_e).

Для расчета потенциальных составляющих энергии и давления при $\rho \geq \rho_{0,c}$ используются следующие выражения:

$$E_c(\rho) = \frac{B_{0,c}}{\rho_{0,c} m n} \left(\frac{n\sigma_c^m - m\sigma_c^n}{m - n} + 1 \right), \quad (3)$$

$$p_c(\rho) = \frac{B_{0,c} \sigma_c}{m - n} (\sigma_c^m - \sigma_c^n), \quad (4)$$

где $\sigma_c = \rho/\rho_{0,c}$; $\rho_{0,c}$ и $B_{0,c}$ — плотность и модуль объемного сжатия при $p = 0$ и $T = 0$; m и n — подгоночные параметры. При $\sigma_c < 1$ зависимость (4) имеет минимум и участок с отрицательным значением ее производной. При относительно невысоких температурах в расчетах по уравнениям состояния это может приводить к отрицательному значению квадрата скорости звука. Чтобы избежать этого, необходимо или ввести в уравнение состояния алгоритмы расчета термодинамических функций при переходе через границу равновесного состояния «конденсированная фаза — газ», или использовать вместо (4) зависимость другого вида. В данном подходе граница «конденсированная фаза — газ» не выделяется, а для расчета потенциальных составляющих при $\sigma_c \leq 1$ используются зависимости вида

$$p_c(\rho) = \frac{B_{0,c}}{m + n + 2} (\sigma_c^{m+n+2} - 1), \quad (5)$$

$$E_c(\rho) = \frac{B_{0,c}}{\rho_{0,c}} \left[\frac{1}{\sigma_c (m + n + 2)} \times \left(\frac{\sigma_c^{m+n+2}}{m + n + 1} + 1 \right) - \frac{1}{m + n + 1} \right]. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) выбраны таким образом, что функции (4), (5) и их производные до второго порядка включительно имеют одинаковые значения при $\sigma_c = 1$.

Вклад атомов в тепловую часть давления и энергии описывается соотношениями

$$p_a(\rho, T) = \frac{R}{\eta} \rho \left[\sum_{i=1}^4 \alpha_i A_i(\rho, T) - \gamma_c(\rho) \Theta_1(\rho) D' \left(\frac{\Theta_1(\rho)}{T} \right) \right], \quad (7)$$

$$E_a(\rho, T) = \frac{R}{\eta} \left[\sum_{i=1}^4 \alpha_i B_i(\rho, T) - \Theta_1(\rho) D' \left(\frac{\Theta_1(\rho)}{T} \right) \right]. \quad (8)$$

Здесь

$$A_i(\rho, T) = \Phi_i(\rho, T) \left(\Theta_i^2(\rho) \gamma_c(\rho) + \frac{1}{3} \sigma^{2/3} T_a T \right),$$

$$B_i(\rho, T) = \Phi_i(\rho, T) \left(\Theta_i^2(\rho) + \frac{1}{2} \sigma^{2/3} T_a T \right),$$

$$\Phi_i(\rho, T) = \frac{\exp(-K_i(\rho, T)/T)}{1 - \exp(-K_i(\rho, T)/T)} \frac{1}{K_i(\rho, T)},$$

$$K_i(\rho, T) = \sqrt{\Theta_i^2(\rho) + \sigma^{2/3} T_a T},$$

(9)

$$\gamma_c(\rho) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \frac{\sigma_n^2 + \ln^2 \sigma_m}{\sigma_n^2 + \ln^2(\sigma/\sigma_m)},$$

$$\frac{\Theta_i(\rho)}{\Theta_{0,i}} = \sigma^{2/3} \exp \left[\left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \frac{\sigma_n^2 + \ln^2 \sigma_m}{\sigma_n} \times \left(\arctg \frac{\ln(\sigma/\sigma_m)}{\sigma_n} - \arctg \frac{\ln \sigma_m}{-\sigma_n} \right) \right],$$

$$D'(x) = \frac{3}{\exp x - 1} - \frac{3}{x} D(x),$$

где $D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{\exp t - 1}$ — функция Дебая.

В формулах (7)–(9) использованы следующие

обозначения: $R = kN\eta$ — универсальная газовая постоянная; k — постоянная Больцмана; $N = N_A/\mu$ — число молекул в единице массы вещества; N_A — число Авогадро; μ — молярная масса вещества; η — число атомов в элементарной ячейке; $\sigma = \rho/\rho_0$, ρ_0 — плотность при нормальных условиях; T_a — температура ангармонизма; $\Theta_{0,1}$, $\Theta_{0,2}$, $\Theta_{0,3}$, $\Theta_{0,4}$ — характеристические температуры, соответствующие вырожденным частотам; α_1 , α_2 , α_3 , α_4 — соответствующие кратности вырождения, для которых выполняется условие $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 3\eta$; γ_0 — коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях; σ_m и σ_n — свободные параметры, выбираемые из условия оптимального описания экспериментальных данных.

Вклад электронов в тепловую часть давления и энергии рассчитывается по следующим соотношениям:

$$p_e(\rho, T) = -RZ_eT\rho \exp\left(-\frac{a(\rho)}{T}\right) \times \left[\frac{\gamma_e(T)Z_0}{Z_0+1} - \ln(Z_0+1) \frac{a(\rho)}{T} \frac{\sigma}{\sigma_s} \right], \quad (10)$$

$$E_e(\rho, T) = -RZ_eT \exp\left(-\frac{a(\rho)}{T}\right) \times \left[\frac{(3/2 + C)Z_0}{Z_0+1} + \ln(Z_0+1) \frac{a(\rho)}{T} \right]. \quad (11)$$

Здесь

$$a(\rho) = T_s \exp\left(\frac{1-\sigma}{\sigma_s}\right),$$

$$Z_0 = \frac{4k}{R\rho_0 Z_e} \left(\frac{m_{eff}k}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \sigma^{-\gamma_e(T)},$$

$$C = \frac{T}{T_g} \ln \sigma (\gamma_e(T) - 1),$$

$$\gamma_e(T) = 1 + (\gamma_{e,0} - 1) \exp\left(-\frac{T}{T_g}\right),$$

где Z_e — средний заряд ионов; $T_s = \Delta_0/2k$ — температура, характеризующая энергетическую щель, Δ_0 — ширина этой щели; σ_s — коэффициент, характеризующий скорость уменьшения энергетической щели; $\gamma_{e,0}$, T_g — параметры в электронном аналоге коэффициента Грюнайзена; m_{eff} — «эффективная масса» электрона; \hbar — постоянная Планка.

Выражения (1)–(11) полностью определяют уравнение состояния конкретного вещества при условии задания 27 параметров, характеризующих свойства этого вещества. Часть этих параметров известна из справочных данных, другие определяются при согласовании расчетов с результатами экспериментов.

Модель (1)–(11) использована для разработки уравнений состояния карбогала и оргстекла. Если свойства оргстекла в области высоких давлений и температур к настоящему времени достаточно полно исследованы (см., например, [2, 5–7]), то опубликованных данных по свойствам карбогала в этой области практически нет. Для построения уравнений состояния карбогала были проведены экспериментальные исследования его свойств динамическими методами по схеме, приведенной на рис. 1.

Устройство для одновременного измерения скорости ударных волн, яркостных температур и скорости звука приведено на рис. 1, а. Свечение фронта ударной волны в карбогале регистрировалось скоростным 4-канальным пирометром в течение всего времени движения ударной волны по веществу через отверстие диаметром 10 мм в диафрагме, на которой были закреплены также электроконтакты для измерения скорости ударной волны. Электроконтакты размещались в зоне диаметром ≈ 40 мм, толщина слоя карбогала ≈ 10 мм. Для разгона ударника использовались метателные генераторы плоских ударных волн. Описание конструкций генераторов приведено, например, в [8].

Массовая скорость карбогала за фронтом ударной волны при его однократном сжатии вычислялась путем пересечения волнового луча с изоэнтропами разгрузки экрана, в качестве которых использовался в основном алюминий, а в двух опытах — железо. Изоэнтропы рассчитывались с использованием уравнения состояния [9], описывающего процессы плавления и испарения. Точность измерения скорости ударной волны составляла $\approx 0,5\%$, массовой скорости $\approx 1\%$.

Другой тип измерительного устройства приведен на рис. 1, б. В данной конструкции в жидкий карбогал введена оптическая подложка из сапфира (Al_2O_3). Высокая прозрачность сапфира позволяет регистрировать излучение на фронте основной ударной волны, а при отражении от сапфира — и на отраженной ударной волне. На осциллограммах, полученных в

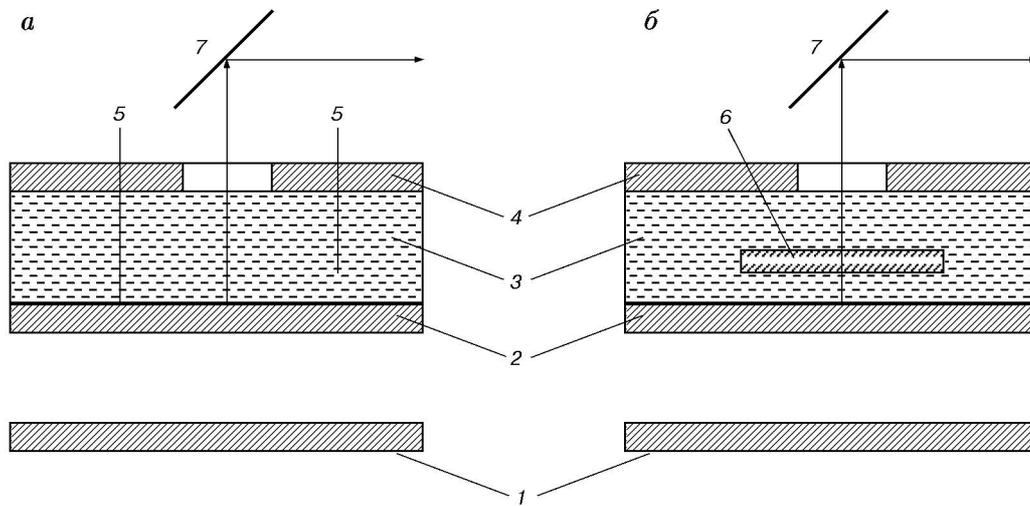


Рис. 1. Схемы экспериментальных устройств для исследования свойств ударно-сжатого карбогала:

a — без сапфировой пластины; *б* — с сапфировой пластиной; 1 — ударник, 2 — экран, 3 — карбогал, 4 — диафрагма, 5 — электроконтакты для измерения скорости ударной волны, 6 — сапфировая пластина, 7 — зеркало

опытах с данным устройством, четко фиксируются моменты входа ударной волны в карбогал и ее прихода на границу карбогал — сапфир. В случае, когда известно расстояние от экрана до подложки, разность времен позволяет определить скорость ударной волны в карбогале. По времени, соответствующему выходу ударной волны из сапфировой пластины при известной ее толщине, находили скорость ударной волны в сапфире. Из ударной адиабаты сапфира по скорости ударной волны определяли давление и массовую скорость в сапфире, которые согласно условию непрерывности течения оказались такими же, как и на ударной адиабате повторного сжатия карбогала.

В экспериментах с использованием устройства, показанного на рис. 1, *a*, для двух значений интенсивности ударной волны, обеспечивающих давление в карбогале 43,4 и 60,3 ГПа, дополнительно регистрировалось время свечения фронта ударной волны от момента входа ее в карбогал до момента догона ее волной разрежения. Путем численного моделирования этих экспериментов получены значения скорости звука в ударно-сжатом карбогале. С использованием определенных таким образом двух значений скорости звука и зарегистрированной в экспериментах ударной адиабаты карбогала вычислены значения коэффициента Грюнайзена в этих точках.

Измеренная в экспериментах скорость звука в карбогале при нормальных условиях составляет $0,65 \text{ км/с} \pm 1 \%$. Оценка при этих же условиях скорости звука с использованием правила Рао [10] дает значение $0,62 \text{ км/с}$. Экстраполяцией экспериментальной зависимости $D(U)$ получено $c_0 \approx 0,9 \text{ км/с}$.

Для измерения яркостных температур фронта ударной волны в карбогале использовался 4-канальный пирометр видимого диапазона спектра. Значения яркостных температур получены сравнением амплитуды излучения фронта с излучением эталонного источника. При $p > 60 \text{ ГПа}$ экспериментально наблюдается замедление роста температуры с увеличением амплитуды ударной волны. Причиной этого может быть разложение карбогала в ударной волне и образование радикалов типа CF_4 , C_2F_4 , C_3F_6 или других, на что расходуется энергия ударной волны. В области давлений $p > 80 \text{ ГПа}$ значения температур получены на ударной волне, отраженной от сапфировой пластины. Для вычисления давления на отраженной ударной адиабате использована зависимость $D(U)$ для сапфира (начальная плотность $\rho_0 = 4,0 \text{ г/см}^3$) из работы [11]: $D = 8,74 + 0,96U$. В некоторых экспериментах зарегистрирован излом зависимости температуры от времени на фронте ударной волны, который может быть следствием быстро протекающего

процесса разложения карбогала. Таким образом, при строгом анализе результатов измерения температуры необходимо учитывать изменение состава продуктов разложения карбогала за фронтом ударной волны и характер процесса разложения — выделение или поглощение энергии, возможность экранировки излучения и т. д.

Результаты экспериментальных исследований свойств карбогала представлены в табл. 1, где U_{screen} — массовая скорость экрана; T_0 — начальная температура; ρ_0 — плотность карбогала при начальной температуре; D — скорость фронта первой ударной волны; U — массовая скорость карбогала; T_1 , c_s , ρ , p_1 — температура, изоэнтропическая скорость звука, плотность и давление за фронтом первой ударной волны; T^* — температура, соответствующая излому зависимости температуры от времени на фронте первой ударной волны (такое поведение зависимости может быть следствием терморазложения карбогала); γ — коэффициент Грюнайзена; p_2 , T_2 — давление и температура за фронтом отраженной ударной волны.

Известны также приведенные в технических условиях данные по изобарной теплоемкости и тепловому расширению карбогала при нормальном давлении, которые аппроксимированы следующими зависимостями:

$$c_p(T) = 7,483 \cdot 10^{-4} - 1,356 \cdot 10^{-6}T + 6,147 \cdot 10^{-9}T^2, \quad (12)$$

$$\rho(T) = 2,223 - 1,250 \cdot 10^{-4}T - 3,819 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (13)$$

В дополнение к опубликованным данным по ударно-волновому сжатию оргстекла были проведены эксперименты по исследованию сжимаемости сильнопористых образцов оргстекла, результаты которых представлены в табл. 2.

Эксперименты выполнены с использованием метательных генераторов плоских ударных волн [8]. Образцы сильнопористого оргстекла имели форму таблеток диаметром ≈ 12 мм и толщиной $3 \div 4$ мм, характерный размер зерен неправильной формы $10 \div 50$ мкм.

Приведенные в [12] результаты регистрации в оргстекле упругой скорости звука c_l , как и в работе [1], пересчитаны в объемную скорость звука c_s с помощью соотношения $c_l/c_s =$

Таблица 2
Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию образцов пористого оргстекла

ρ_{00} , г/см ³	D , км/с	U , км/с	ρ , г/см ³	p , ГПа	E , кДж/г
0,11	2,33	1,79	0,47	0,46	1,60
0,11	2,74	2,22	0,58	0,67	2,46
0,11	3,42	2,85	0,66	1,07	4,06
0,11	4,63	4,04	0,86	2,06	8,16
0,11	5,99	5,18	0,81	3,41	13,42
0,11	6,46	5,58	0,81	3,97	15,57
0,11	7,39	6,26	0,72	5,09	19,59
0,11	8,30	6,98	0,70	6,37	24,36
0,11	9,04	7,63	0,71	0,60	29,11
0,05	2,33	1,88	0,26	0,22	1,77
0,05	3,39	2,90	0,35	0,49	4,21
0,05	3,85	3,46	0,49	0,67	5,99
0,05	5,85	5,30	0,53	1,55	14,04
0,05	6,05	5,49	0,54	1,66	15,07
0,05	7,67	6,86	0,47	2,63	23,53
0,05	8,28	7,40	0,47	3,06	27,38
0,05	9,19	8,24	0,48	3,79	33,95
0,02	2,67	2,26	0,13	0,12	2,55
0,02	5,80	5,37	0,27	0,62	14,42
0,02	8,30	7,75	0,30	1,29	30,03
0,02	9,35	8,64	0,26	1,62	37,32
0,02	10,10	9,32	0,26	1,88	43,43

$\sqrt{3(1-\nu)/(1+\nu)}$, где ν — коэффициент Пуассона, принятый равным 0,32.

Довольно большое число подгоночных параметров не позволяет использовать сразу всю имеющуюся экспериментальную и справочную информацию для определения их оптимальных значений. Поэтому подбор параметров уравнений состояния осуществляется в несколько этапов. Предварительно оцениваются значения некоторых постоянных. В рассматриваемой модели используется плотность вещества при нормальных условиях (ρ_0) и плотность вещества при абсолютном нуле температуры ($\rho_{0,c}$). Для оценки значения $\rho_{0,c}$ использованы данные по тепловому расширению (13). Мо-

дудль сжатия при $T = 0$, $p = 0$ оценен по соотношению $B_{0,c} = \rho_{0,c} c_0^2$, где c_0 — первый коэффициент зависимости $D(U)$, аппроксимирующей экспериментальные данные из табл. 1:

$$D = 0,9 + 2,0U - 0,0622U^2.$$

Коэффициент α_1 , соответствующий характеристической температуре $\Theta_{0,1}$, согласно теоретическими представлениям равен трем. Спектр оптических колебаний представлен тремя вырожденными частотами с соответствующими кратностями вырождения α_2 , α_3 , α_4 . Определение кратностей вырождения является отдельной и непростой задачей. Из структурной формулы карбогала следует, что кратности вырождения вполне могут быть одинаковыми: $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 3(\eta - 1)/3 = 23$.

Для оценки коэффициента Грюнайзена γ_0 при нормальных условиях ($T_0 = 293$ К) воспользуемся соотношением, связывающим его при этих условиях с изобарной теплоемкостью $c_{p,0}$, скоростью звука c_0 и температурным коэффициентом объемного расширения α : $\gamma_0 \approx \frac{\alpha c_0^2}{c_{p,0} - \alpha^2 T_0 c_0^2}$. Значение коэффициента α определяется с использованием (13).

Значение температуры ангармонизма T_a обеспечивает нормировку свободной энергии на точное соотношение для идеального газа ядер [13] в предельных случаях высоких температур и малых плотностей. Для ее оценки используется формула

$$T_a = \frac{2\pi\hbar^2}{m_a k(e/\rho_0)^{2/3}} \prod_i \left\{ \frac{N_i^{2/3}}{A_i(2I_i + 1)^{2/3}} \right\}^{\frac{N_i}{N}},$$

где m_a — атомная единица массы (а. е. м.); A_i и I_i — атомная масса в а. е. м. и ядерный спин элемента i -го сорта; N_i — число ядер i -го сорта в единице массы рассматриваемого вещества, e — основание натурального логарифма. Определенные на нулевом этапе параметры носят оценочный характер и на следующих этапах варьируются в допустимых пределах.

На первом этапе подбора определяются значения параметров при нормальных условиях. Значения характеристических температур акустических ($\Theta_{0,1}$) и оптических ($\Theta_{0,2}$, $\Theta_{0,3}$, $\Theta_{0,4}$) колебаний при нормальных условиях подбираются с помощью данных по изобарной теплоемкости (12). В общем случае значение среднего заряда иона Z_e зависит от плотности и температуры. В используемой нами

модели $Z_e = \text{const}$, это обстоятельство вынуждает рассматривать параметр Z_e как подгоночный. Предварительный анализ показал, что параметр Z_e заметно влияет на рассчитываемые значения теплоемкости и, следовательно, температуры. Энергия ионизации углерода и особенно фтора много выше температур, на описание которых ориентировано разрабатываемое уравнение состояния. Оценки по валентностям дают значения $Z_e \approx 1 \div 3$, которые хорошо согласуются со значениями Z_e , получаемыми при подборе параметров.

В выражения для давления и энергии (10), (11) входит масса электрона. Электроны движутся в сложной среде с меняющимся полем. В этом случае оправдано использование в расчетах давления и энергии «эффективной массы» электрона m_{eff} . Ее определение даже для фиксированного состояния вещества весьма сложная задача. В нашем случае, когда поле, в котором движутся электроны, меняется из-за воздействия внешних нагрузок и необходимо учитывать изменение ширины энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости в диэлектриках, величина m_{eff} имеет смысл как подгоночный параметр для конкретного вещества. По данным, приведенным в [14], для одних веществ отношение m_{eff}/m_0 (где m_0 — масса покоя электрона) может составлять малые доли единицы, для других — единицы или даже десятки единиц. При подборе параметров уравнения состояния карбогала варьировалась величина k_{eff} , характеризующая отношение m_{eff}/m_0 . В данных расчетах принято $k_{eff} \approx 100$.

На втором этапе подбираются и уточняются параметры упругих составляющих и функции Грюнайзена ($\rho_{0,c}$, $B_{0,c}$, m , n , γ_0) таким образом, чтобы отклонение расчетной ударной адиабаты от экспериментальной было минимальным. Минимизируется функционал вида

$$f = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left[\frac{f_{exp} - f_a(\rho_{exp})}{f_{exp}} \right]^2, \text{ где } f_{exp} \text{ — экспериментальные, а } f_a(\rho_{exp}) \text{ — вычисленные значения термодинамических функций (давления, скорости звука, температуры) в экспериментальных точках } \rho_{exp} \text{ на ударной адиабате (см. табл. 1), } N_{exp} \text{ — число экспериментальных точек.}$$

На третьем этапе подбираются коэффициенты, входящие в электронную часть энергии и давления. Одновременно уточняются ра-

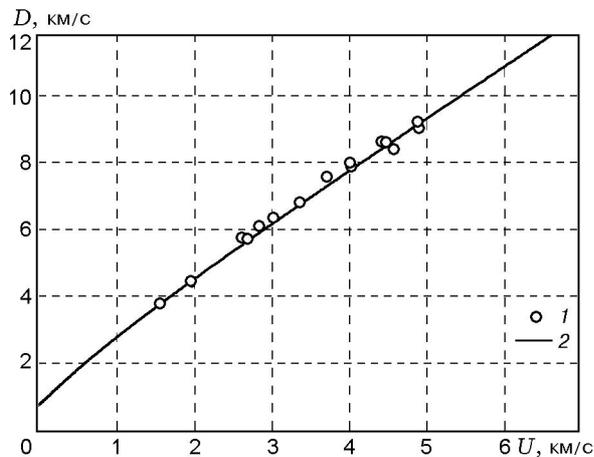


Рис. 2. Зависимость $D(U)$ карбогала:
1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению состояния

нее подобранные параметры исходя из условия оптимального описания известных экспериментальных данных. При подборе коэффициентов в явном виде не учитывалось влияние термического разложения карбогала на поведение термодинамических функций. Следует отметить, что значение кристаллической плотности карбогала достаточно сильно отличается от его плотности при нормальных условиях. Поэтому при расчете ударных адиабат из состояния, соответствующего нормальному, необходимо учитывать внутреннюю энергию карбогала, которая при нормальной температуре равна $\approx 0,165$ кДж/г.

Подобранные параметры уравнения состояния карбогала даны в табл. 3. Там же приведены параметры и для уравнения состояния оргстекла, которые подобраны по той же схеме, что и для карбогала. Кроме того, использовались данные по трем ударным адиабатам сильнопористых образцов.

На рис. 2–7 для карбогала и рис. 8–13 для оргстекла представлены результаты сравнения расчетов по уравнениям состояния с имеющимися экспериментальными данными.

Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные данные для карбогала при $p \gtrsim 60$ ГПа характеризуются значительным разбросом. По-видимому, это является следствием того, что данные находятся в области, где происходит деструкция (разложение) карбогала как химического соединения. В этой области может происходить «излом» ударной адиабаты (см., например, [15]) и изменение температурных

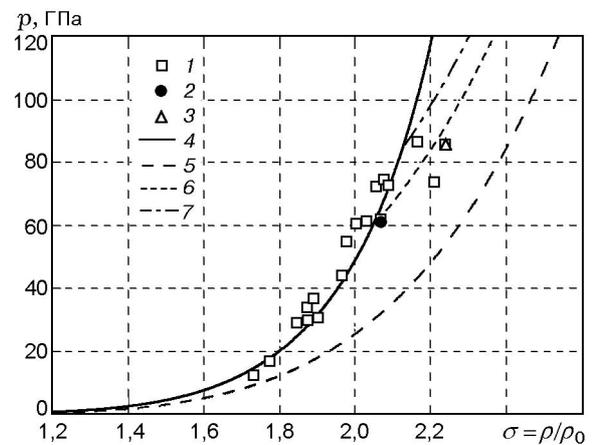


Рис. 3. Ударные адиабаты карбогала:
эксперимент: 1 — параметры за фронтом первой ударной волны, 2 и 3 — точки, соответствующие началу повторных ударных адиабат ($p = 61$ и $85,7$ ГПа); расчет по уравнению состояния: 4 — основная ударная адиабата, 5 — зависимость потенциального давления от сжатия, 6 и 7 — повторные ударные адиабаты, соответствующие начальным состояниям в точках 2 и 3

зависимостей. Для уточнения состояний при $p > 60$ ГПа необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования. Если будет установлено, что энергия деструкции такова, что ею нельзя пренебречь, приведенное в данной работе уравнение состояния карбогала необходимо корректировать или разрабатывать дополнительно уравнение для фазы высокого давления, как это делается для некоторых органических соединений (см., например, [16]).

Представленные на рис. 3, 4 две расчетные адиабаты повторного сжатия карбогала соответствуют экспериментальным адиабатам (см. табл. 1) с минимальным и максимальным начальным давлением за фронтом первой ударной волны — $p = 61$ и $85,7$ ГПа. Как видно из рис. 4, экспериментально зарегистрированные в ударных волнах повторного сжатия значения температуры карбогала находятся в области между расчетными температурами.

На рис. 9 показаны расчетные и экспериментальные данные на основной ударной адиабате и на трех ударных адиабатах повторного сжатия оргстекла, а также данные по изоэнтропическому расширению ударно-сжатых образцов [2]. По данным [3] в критической точке оргстекла $p < 1$ ГПа, следовательно, самая нижняя экспериментальная точка на изоэнтропе расширения находится в области сме-

Таблица 3

Параметры уравнений состояния оргстекла и карбогала

Параметр		Карбогал	Оргстекло	Размерность
Нормальная плотность ρ_0		1,856	1,180	г · см ⁻³
Удельная плотность $\rho_{0,c}$ при $T = 0, p = 0$		2,173	1,196	
Модуль сжатия $B_{0,c}$ при $T = 0, p = 0$		3,292	11,8	ГПа
Параметры для зависимостей p_c и E_c	m	4,30	2,172	1
	n	3,70	0,340	
Кратности вырождения	α_1	3	3	1
	α_2	23	9	
	α_3	23	12	
	α_4	23	21	
Температура ангармонизма T_a		3,300	3,615	К
Характеристические температуры	Θ_1	3300	855	К
	Θ_2	4100	300	
	Θ_3	530	790	
	Θ_4	35	3100	
Значение коэффициента Грюнайзена γ_0 при нормальных условиях		1,00	0,67	1
Параметры для зависимости коэффициента Грюнайзена от сжатия	σ_n	0,47	1,483	1
	σ_m	2,32	1,634	
Газовая постоянная $R = kN\eta$		$4,9887 \cdot 10^{-4}$	$1,2471 \cdot 10^{-3}$	кДж · г ⁻¹ · К ⁻¹
Число атомов в молекуле η		24	15	1
Постоянная Больцмана k		$1,3807 \cdot 10^{-26}$		кДж · К ⁻¹
Эффективная масса электрона m_{eff}		$2,87 \cdot 10^{-26}$	$9,0 \cdot 10^{-26}$	г
Постоянная Планка \hbar		$1,05 \cdot 10^{-32}$		кДж · с ⁻⁵
Ширина энергетической щели Δ_0		$3,20 \cdot 10^{-23}$	$6,38 \cdot 10^{-23}$	кДж
Средний заряд ионов Z_e		2,00	0,82	1
Электронный аналог коэффициента Грюнайзена $\gamma_{e,0}$ при нормальных условиях		0,50	0,60	1
Параметр σ_s , характеризующий скорость уменьшения энергетической щели при сжатии		-10,0	-3,54	1
Параметр T_g , входящий в функцию для электронного аналога коэффициента Грюнайзена		520	2100	К

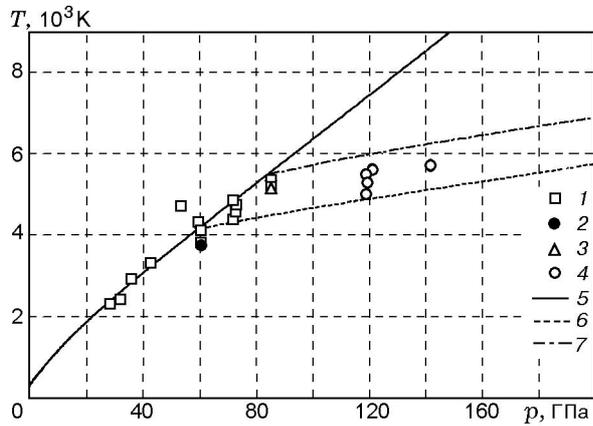


Рис. 4. Температуры на ударных адиабатах карбогала:

эксперимент: 1 — параметры за фронтом первой ударной волны, 2 и 3 — точки, соответствующие началу повторных ударных адиабат ($p = 61$ и $85,7$ ГПа), 4 — параметры за фронтом повторных ударных волн; расчет по уравнению состояния: 5 — основная ударная адиабата, 6 и 7 — повторные ударные адиабаты, соответствующие начальным состояниям в точках 2 и 3

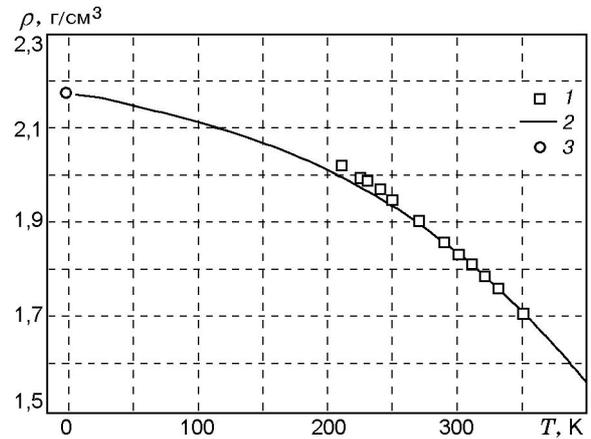


Рис. 6. Зависимость плотности карбогала от температуры при нормальном давлении:

1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению состояния, 3 — кристаллическая плотность $\rho_{0,c}$

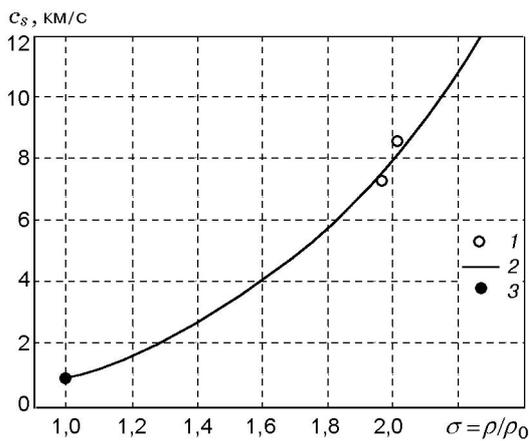


Рис. 5. Изоэнтропическая скорость звука в ударно-сжатом карбогале:

1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению состояния, 3 — значение скорости звука при нормальных условиях, оцененное по результатам ударно-волновых экспериментов

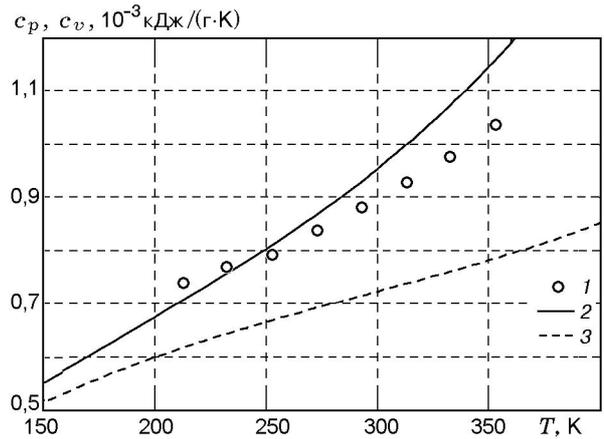


Рис. 7. Зависимость теплоемкости карбогала от температуры при нормальном давлении:

1 — экспериментальные данные по изобарной теплоемкости; расчет по уравнению состояния: 2 — изобарная теплоемкость, 3 — изохорная

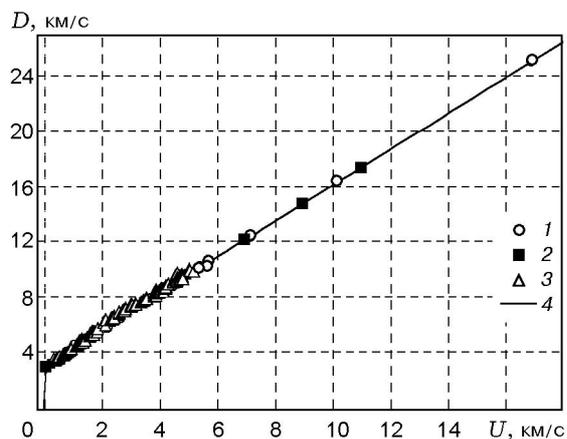


Рис. 8. Зависимость $D(U)$ оргстекла:
1–3 — эксперимент соответственно [2, 5, 6], 4 —
расчет по уравнению состояния

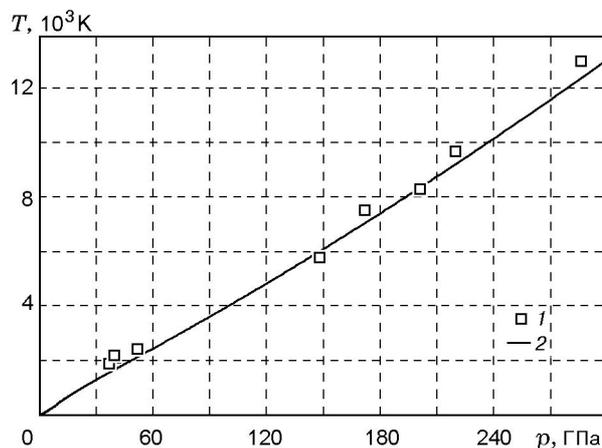


Рис. 10. Зависимость температуры ударно-сжатого оргстекла от давления:
1 — эксперимент [17, 18], 2 — расчет по уравнению
состояния

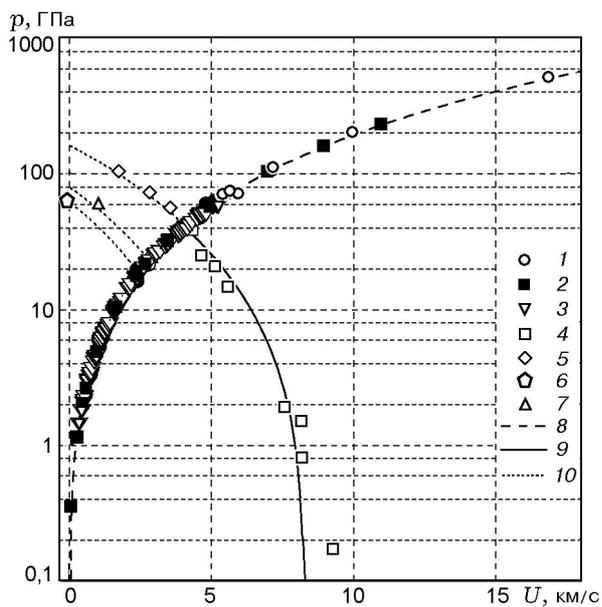


Рис. 9. Зависимости давления от массовой скорости на ударных адиабатах и изоэнтропе оргстекла: эксперимент: 1–3 — данные соответственно [2, 5, 6] на основной ударной адиабате, 4 — данные [2] на изоэнтропе расширения, 5, 6 — данные [2] на ударных адиабатах повторного сжатия, 7 — то же самое из работы [7]; расчет по уравнению состояния: 8 — основная ударная адиабата, 9 — изоэнтропа, 10 — повторные ударные адиабаты

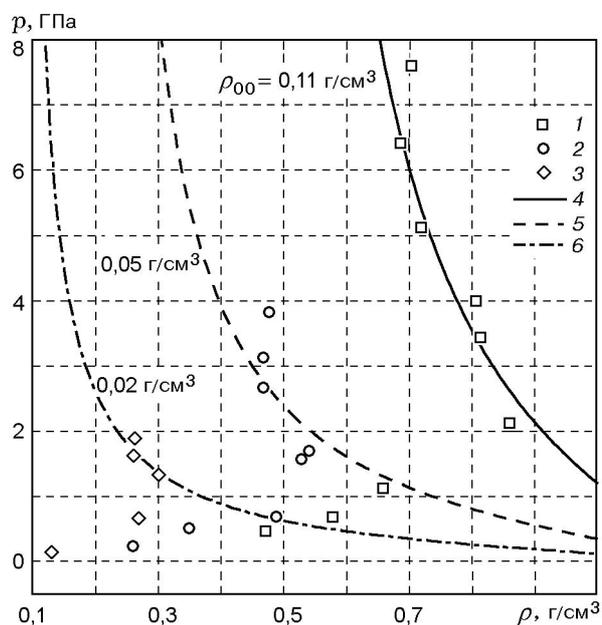


Рис. 11. Ударные адиабаты пористых образцов оргстекла ($\rho_0 = 1,18 \text{ г/см}^3$):
1–3 — эксперимент [2], 4–6 — расчет по уравнению
состояния

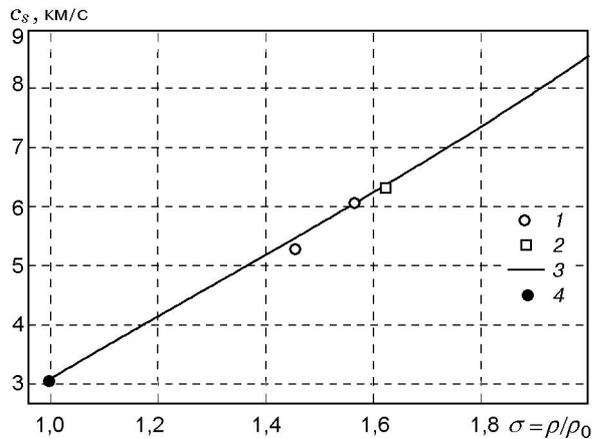


Рис. 12. Изоэнтропическая скорость звука в ударно-сжатом оргстекле:

1, 2 — эксперимент [2, 12] соответственно, 3 — расчет по уравнению состояния, 4 — скорость звука при нормальных условиях, оцененная по ударно-волновым экспериментам

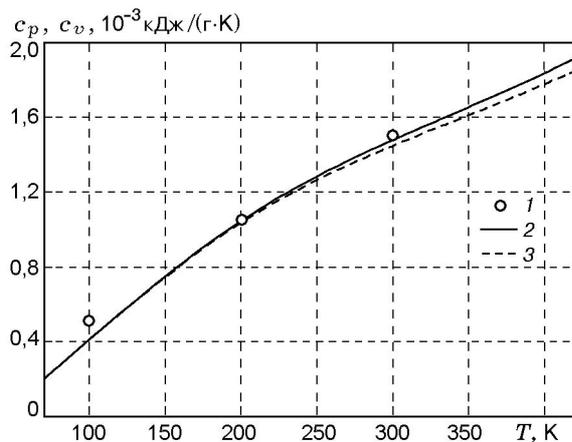


Рис. 13. Зависимость теплоемкости оргстекла от температуры при нормальном давлении:

1 — экспериментальные данные по изобарной теплоемкости [19]; расчет по уравнению состояния: 2 — изобарная теплоемкость, 3 — изохорная

си «конденсированная фаза — газ». Для корректного описания области смеси необходимо дополнить уравнение состояния соответствующими алгоритмами.

На рис. 11 представлены адиабаты трех пористых образцов оргстекла. Известен установленный из экспериментов характерный вид ударных адиабат пористых образцов в области малых давлений. При давлениях, меньших некоторого характерного и разного для образцов различной пористости давления p^* , плотность быстро возрастает с ростом давления до

плотности, равной или близкой к плотности сплошного материала, сжатого до того же давления p^* . В некоторых работах это давление определяется как давление компактирования пористого вещества ударной волной. При $p > p^*$ с увеличением давления плотность ударно-сжатых сильнопористых образцов уменьшается. Такая особенность сжатия пористых образцов и отражена в экспериментальных данных, представленных на рис. 11, из которых следует, что для исследованных образцов $p^* \lesssim 1$ ГПа. Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными рис. 11 следует, что разработанное уравнение состояния адекватно описывает адиабаты высокопористых образцов оргстекла при давлениях, больших давления компактирования.

Приведенные на рис. 2–13 результаты показывают, что расчеты по созданным уравнениям состояния карбогала до $p \approx 70$ ГПа и оргстекла во всем исследованном диапазоне давления согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Следует отметить, что уравнение состояния оргстекла позволило описать недавно полученные экспериментальные данные по ударно-волновой сжимаемости сильнопористых образцов [2] (в том числе, с коэффициентом пористости $k \approx 60$). В связи с неоднозначностью трактовки результатов экспериментов по исследованию свойств карбогала в диапазоне $p = 70 \div 140$ ГПа рекомендуется применять предложенное в данной работе уравнение состояния этого вещества в области давления не более 70 ГПа. Формально уравнение состояния карбогала можно использовать при плотности $\rho < 300$ г/см³ или при температуре $T < 9,5 \cdot 10^9$ К, а уравнение состояния оргстекла — при $\rho < 20$ г/см³ или при $T < 1,5 \cdot 10^5$ К. При плотности и температуре, превышающих указанные значения, существует область, где $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T < 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хищенко К. В., Ломоносов И. В. Термодинамические свойства полиметилметакрилата при высоких температурах и давлениях в волнах ударного сжатия и разгрузки // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 7. С. 74–79.
2. Трунин Р. Ф., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. Ф., Симаков Г. В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конден-

- сированных веществ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001.
3. **Хищенко К. В., Ломоносов И. В., Фортвов В. Е., Шленский О. Ф.** Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // Докл. АН. 1996. Т. 349, № 3. С. 322–325.
 4. **Хищенко К. В.** Температура и теплоемкость полиметилметакрилата за фронтом сильных ударных волн // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35, № 6. С. 1002–1005.
 5. **Compendium of Shock Wave Data** / M. van Thiel (Ed.). Livermore: Univ. of California Press, 1977.
 6. **LASL Shock Hugoniot Data** / S. P. Marsh (Ed.). Berkley: Univ. of California Press, 1980.
 7. **Воскобойников И. М., Гоголя М. Ф.** Описание состояния вещества за фронтом ударной волны // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 3. С. 105–110.
 8. **Свойства** конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах: Сб. статей / Под ред. Р. Ф. Трунина. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1992.
 9. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и прикл. физика. 1992. Вып. 1. С. 23–29.
 10. **Rao W. R.** Velocitys sound in liquids and chemical constitution // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 682–685.
 11. **Erskine D.** High Pressure Hugoniot of Sapphire // High Pressure Sci. Technol. 1993. P. 141–143.
 12. **Альтшулер Л. В., Петрунин А. П.** Рентгенографическое исследование сжимаемости легких веществ при косом столкновении ударных волн // ЖЭТФ. 1961. Т. 31, вып. 6. С. 717–725.
 13. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
 14. **Епифанов Г. И.** Физика твердого тела. М.: Высш. шк., 1977.
 15. **Воскобойников И. М., Воскобойникова О. И.** Превращения некоторых органических соединений при ударно-волновом сжатии // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 10. С. 70–74.
 16. **Бушман А. В., Жерноклетов М. В., Ломоносов И. В. и др.** Экспериментальное исследование фенилона и полистирола в условиях нагружения и изэнтропического расширения. Уравнение состояния пластиков при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1996. Т. 109, вып. 5. С. 1662–1670.
 17. **Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Синицын М. В., Куряпин А. И.** Температура и теплоемкость плексигласа, сжатого ударной волной // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122, вып. 1. С. 48–50.
 18. **Кормер С. Б.** Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков // Успехи физ. наук. 1968. Т. 4, № 4. С. 641.
 19. **Физические величины:** Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

Поступила в редакцию 25/III 2003 г.
