

S. Wohlföfler

Überreicht vom Verfasser

Zustandsgleichungen von Festkörpern bei extrem hohen dynamischen Belastungen*

St. Wohlföfler und U. Grigull, München

Equations of State for Solid Bodies under very High Dynamic Load

Abstract. By shock wave experiments in solids pressures of some Megabar can be achieved. The laws for conservation of mass, momentum, and energy applied to this problem yield to the Hugoniot curve. For Aluminum it is shown that the whole solid range of the Hugoniot curve can be verified stepwise by three equations of state. For weak shock waves an isentropic equation is applicable. An interpolation equation of Kormer and Urlin for the potential term describes the phenomenon for very strong shock waves. For a middle range of the compression rate a semiempirical exponential statement for the potential term is developed which is similar to the potential theory of Mayer. If an error of about 0.01% in the thermic equation of state is assumed the caloric equation is accurate by about 10-15%.

Zusammenfassung. Durch Stoßwellenexperimente werden in Festkörpern Drücke von einigen Megabar erzeugt. Die Anwendung der Erhaltungssätze von Masse, Impuls und Energie auf die Zustände vor und hinter der Stoßfront ergibt die Hugoniotkurve. Es wird am Beispiel Aluminium gezeigt, daß der gesamte Bereich der Hugoniotkurve für den festen Zustand durch drei Zustandsgleichungen abschnittsweise dargestellt werden kann. Für schwache Stöße ist ein Isentropenansatz anwendbar. Ein Summenansatz von Kormer und Urlin für den Potentialanteil beschreibt den Bereich extrem starker Stöße. Für mittlere Bereiche des Kompressionsverhältnisses wird ein halbempirischer Exponentialansatz entwickelt, der mit dem Potentialansatz nach Mayer vergleichbar ist. Eine Genauigkeit von ca. 0,01% bei der thermischen Zustandsgleichung führt zu einem Fehler von ca. 10-15% bei der kalorischen Zustandsgleichung.

Verwendete Zeichen

a	Schallgeschwindigkeit, Koeffizient
b	Koeffizient
c	Spezifische Wärmekapazität
d	Koeffizient
f	Spezifische freie Energie, Abkürzung für Funktionen
h	Spez. Enthalpie, Planck'sches Wirkungsquantum
i	Zählvariable
k	Boltzmann-Konstante
n	Exponent
p	Druck
r	Exponent
s	Spezifische Entropie
t	Kennziffer für Gittertheorie
u	Spez. innere Energie
v	Spez. Volumen
w	Geschwindigkeit

x	Dimensionslose Temperatur
y	Kompressionsverhältnis
z	Integrationsvariable
A, B	-Koeffizient
D_3	Debye-Funktion
F	freie Energie, Abkürzung für Funktion
K	Koeffizient
N	Teilchenzahl
R	Spez. Gaskonstante
T	Temperatur
U	Innere Energie
V	Volumen
Z	Hilfsgröße
β	Koeffizient der spez. Wärmekapazität des Elektronengases
γ	Grüneisenkoeffizient
Θ	Debye-Temperatur
ν	Frequenz

* Auszug aus der vom Fachbereich Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation über "Zustandsgleichungen von Festkörpern bei extrem hohen dynamischen Belastungen" des Diplom-Ingenieurs Stephan Wohlföfler, Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. U. Grigull und Prof. Dipl.-Ing. F.R. Thomanek. - Die Dissertation wurde am 5. Juli 1976 bei der Technischen Universität eingereicht und durch den Fachbereich Maschinenwesen am 22. Oktober 1976 angenommen. Tag der Promotion 19. November 1976.

Indices

0	Anfangszustand
0c	Größen bei $p = 0$ und $T = 0$
c0	Größen bei $v/v_0 = 1$ und $T = 0$
B	Bindung
c	Potentialanteil
D	Debye
e	freies Elektronengas
H	Hugoniotkurve
s	isentrop
S	Schmelzpunkt
T	Temperatur- bzw. Schwingungsanteil

I. Einleitung

Untersuchungen über das Verhalten fester und flüssiger Stoffe bei extrem hohen Drücken und Temperaturen gewinnen in neuerer Zeit immer mehr an Bedeutung, sowohl für wissenschaftliche Zwecke, z.B. Geologie, als auch für die angewandte Technik, z.B. Sprengplattierung. Mit statischen Methoden konnte Bridgman [1] p,v,T-Messungen bis ca. 100 kbar durchführen. In jüngster Zeit wurde versucht, bis in den Mbar-Bereich vorzudringen [2]. Mit dynamischen Methoden (Stoßwellen) kann man in Festkörpern Drücke erzielen, die weit höher liegen, als der Druck im Erdkern. Al'tshuler [3] gibt den höchsten bisher im Experiment erreichten Druck mit 34 Mbar an.

Bei allen diesen Vorgängen ist es notwendig, den Zustand des betrachteten Stoffes mit Hilfe einer geeigneten Zustandsgleichung zu beschreiben. Es liegen dazu bereits einige Zustandsgleichungen vor, die jedoch alle nur begrenzt anwendbar sind. In der vorliegenden Arbeit werden Zustandsgleichungen für Metalle untersucht, die das Verhalten des Stoffes vom vergleichsweise niedrigen kbar-Bereich bis zum extrem hohen Mbar-Bereich mit genügender Genauigkeit wiedergeben.

Es wurde folgende Vorgehensweise gewählt: Da die physikalischen Vorgänge beim Durchgang einer Stoßwelle in festen Körpern noch zu wenig bekannt sind, wurden Zustandsgleichungen betrachtet, die die Theorien von Debye und Grüneisen für den Temperaturanteil benutzen, für den Potentialanteil jedoch halbempirische Ansätze verwenden. Die Zustandsgleichung wird mit Hilfe der in Sammelwerken [4] bereits vorliegenden experimentellen Druck- und Energiewerte auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Für Bereiche starker Kompression erweist sich ein Reihenansatz nach Kormer und Urlin [5, 6] als geeignet. Ein Isentropenansatz [7] erfaßt den Bereich schwacher Kompression. Für mittlere Kompressionsbereiche wird aufgrund fehlerhafter Ergebnisse eines Ansatzes von Zharkov und Kalinin [8] ein eigener halbempirischer Ansatz für den Potentialanteil entwickelt, der Druck- und Energiegleichung mit genügender Genauigkeit erfüllt.

II. Hugoniotkurve

Als experimentelle Grundlage werden die Beziehungen von Rayleigh für den Druck und von Hugoniot für Energie und Enthalpie benutzt. Dabei werden die Erhaltungssätze von Masse, Impuls und Energie auf die Zustände vor und hinter einer Stoßfront angewandt und Druck, Energie, Enthalpie und Kompressionsverhältnis nach dem Stoß bestimmt. Es zeigt sich, daß zur Bestimmung des Zustands nach dem Stoß nur die Kenntnis des Ausgangszustands p_0, v_0, u_0 sowie die Messung der Geschwindigkeit der Stoßfront w_s und der Nacheil- oder Partikelgeschwindigkeit w_p notwendig sind. Es ergibt sich:

$$\text{Kompressionsverhältnis: } v/v_0 = 1 - w_p/w_s \quad (1)$$

$$\text{Enthalpie (Hugoniot): } h - h_0 = w_s w_p - w_p^2/2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Energie (Hugoniot): } u - u_0 &= p_0 v_0 w_p/w_s + \\ &+ w_p^2/2 \quad (3) \end{aligned}$$

$$\text{Druck (Rayleigh): } p - p_0 = w_s w_p/v_0 \quad (4)$$

Trägt man nun z.B. den Druck oder die Energie über dem spezifischen Volumen auf, so erhält man die Hugoniotkurve. Sie ist keine Zustandskurve, sondern verbindet nur die Endzustände, die mit verschiedenen Stoßstärken vom gleichen Ausgangszustand aus erreichbar sind. Sie beinhaltet auch die beim Durchgang einer Stoßfront immer auftretenden irreversiblen Vorgänge. Die vielfach verwendete Bezeichnung der Hugoniotkurve als Stoßadiabate oder Stoßisentrope ist daher unzutreffend.

Eine weitere interessante Beziehung ergibt sich, wenn man die Stoßgeschwindigkeit w_s über der Nacheilgeschwindigkeit w_p aufträgt. Die meisten festen Stoffe lassen sich damit mit einer linearen Beziehung erfassen:

$$w_s = a + b w_p \quad (5)$$

a stimmt aufgrund der Irreversibilität eines Stoßvorgangs nicht mit der Schallgeschwindigkeit des Anfangszustands überein. b ist die Steigung der Geraden. a und b werden mit Hilfe der linearen Ausgleichsrechnung ermittelt.

Bild 1 zeigt für Aluminium die Größenordnung von w_s und w_p , sowie die entsprechende Ausgleichsgerade.

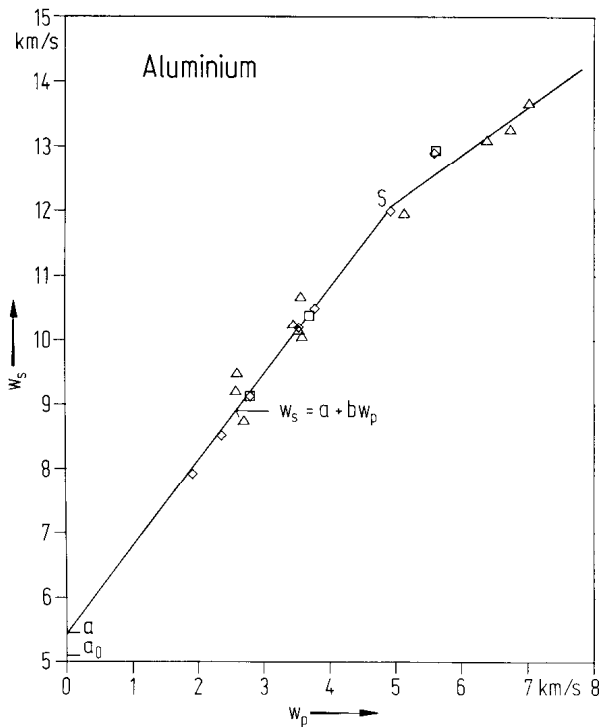


Bild 1. w_s , w_p -Gerade für Aluminium: $a = 5,42 \text{ km/s}$, $b = 1,36$; a_0 Schallgeschwindigkeit bei Umgebungszustand; S Schmelzpunkt; Δ Daten nach [15]; \square Daten nach [16]; \diamond Daten nach [17]

de. Hierbei sind w_s , w_p -Messungen verschiedener Autoren zusammengefaßt. Der Verlauf der Geraden kann auch auf eine Änderung des Aggregatzustands eines Stoffes hinweisen. So ist bei einem Knick oder einer Sprungstelle immer eine Phasenänderung, eine Umwandlung der Gitterstruktur oder auch eine sprunghafte Änderung des elektrischen Verhaltens eines Stoffes zu erwarten.

In den Beziehungen (1) bis (5) sind die experimentell bestimmbaren Größen festgehalten.

III. Zustandsgleichungen

Die drei Erhaltungssätze in Verbindung mit der Messung von Stoß- und Nacheilgeschwindigkeit liefern, wie beschrieben, Kompressionsverhältnis, Druck, Energie und Enthalpie hinter einer Stoßwelle. Sie sagen jedoch nichts über die Temperaturerhöhung beim Durchgang einer Stoßwelle aus, da sie nur von v bzw. experimentellen Werten abhängen. Zur Ermittlung der Temperatur sind nach den Gesetzen der Thermodynamik zwei voneinander unabhängige Größen

in Verbindung mit einer geeigneten Zustandsgleichung notwendig. Bei Gasen genügt eine einfache p, v, T -Beziehung (ideales Gas). Festkörper haben dagegen einen wesentlich komplizierteren Aufbau. Aus der Festkörperphysik sind zur Beschreibung des Zustands von Festkörpern bei Umgebungsdruck Theorien bekannt, die z.B. die Energie implizit als Funktion der Temperatur darstellen. Die Übertragung auf Atomabstände, die kleiner sind, als die bei Umgebungszustand, erlaubt es, den Zustand eines Festkörpers durch von v und T abhängige Funktionen zu beschreiben. Damit sind auch alle weiteren Zustandsgrößen bestimmbar.

In der Festkörper-Hochdruckphysik hat es sich dazu eingebürgert, den Zustand eines Festkörpers aufzuspalten (vgl. (6) und (7)):

- a) in einen Potentialanteil (Index c)
- b) in einen Schwingungs- bzw. Temperaturanteil (Index T) und
- c) bei Metallen in einen Anteil des freien Elektronengases (Index e).

Schwingungs- und Elektronengasanteil sind von v und T abhängig, während der Potentialanteil nur eine Funktion von v allein sein soll.

Die Untersuchung der Eignung einer Zustandsgleichung und die Verbindung mit dem Experiment geschieht in der Weise, daß eine Größe, z.B. T , aus der Druckgleichung (6) oder aus der Energiegleichung berechnet wird. Durch Einsetzen in die andere, aus Konsistenzgründen ebenfalls zu erfüllende Gleichung, wird die Zustandsgleichung auf ihre Richtigkeit hin überprüft. Die Summe der drei Anteile muß den Druck bzw. die Energie nach Hugoniot ergeben.

$$\text{Druck: } p = p_c(v) + p_T(v, T) + p_e(v, T) \quad (6)$$

$$\text{Energie: } u = u_c(v) + u_T(v, T) + u_e(v, T) \quad (7)$$

III. 1. Der Potentialanteil

Der Potentialanteil beschreibt das Verhalten eines Festkörpers bei 0 K. Er beinhaltet die gegenseitige Anziehung und Abstoßung der Gitteratome untereinander. Druck und Energie sind nur noch Funktionen von v bzw. des Atomabstands allein. Sie stehen wegen $T = 0 \text{ K}$ in der Beziehung $p_c = -du_c(v)/dv$. Bei Gleichgewicht heben sich anziehende und abstoßende Kräfte

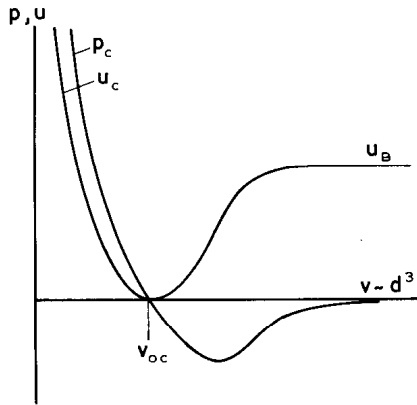


Bild 2. Druck p_c und Energie u_c bei $T=0$ K als Funktion des spezifischen Volumens v bzw. des Atomabstands d . v_{0c} spez. Vol. bei $p=0$ bar und $T=0$ K; u_B Bindungsenergie; $p_c = -du_c(v)/dv$

auf, p_c wird 0. Die entsprechende Energie erhält an dieser Stelle eine horizontale Tangente, wie in Bild 2 erläutert ist.

Bei starker Ausdehnung des Körpers geht die Energie in die Bindungsenergie u_B über.

Da der Potentialanteil über den Atomabstand sehr stark auch das Schwingungsverhalten der Gitteratome bei höheren Temperaturen beeinflusst, ist er Gegenstand vieler Untersuchungen. Die detaillierte Einbeziehung der Gitterdynamik würde auf mathematisch sehr unhandliche Gleichungen führen. Daher wird der Potentialanteil meist durch halbempirische Ansätze dargestellt, die alle nur begrenzt brauchbar sind. Die untersuchten Ansätze und deren Ergebnisse werden in den Abschnitten IV und V behandelt.

III. 2. Der Schwingungsanteil

Bei Temperaturen $T > 0$ K führen die Atome im Gitterverband Schwingungen aus, deren Amplituden bei gleichbleibendem Außendruck größer werden, je höher die Temperatur ist. Sie sind immer größer als die Amplituden der Nullpunktschwingungen. Wird gleichzeitig auch der Außendruck erhöht (Stoßwelle), so werden die Schwingungsamplituden wieder gedämpft, da durch den Druck der Abstand der Atome im Gitter verringert wird. Die Energie muß jedoch erhalten bleiben. Daher erhöht sich mit steigendem Druck auch die Schwingungsfrequenz. Diese Vorgänge werden durch die Theorien von Debye und Grüneisen beschrieben.

Der Grüneisenkoeffizient γ ist definiert als das Verhältnis der thermischen Volumenarbeit zu der entsprechenden Energie:

$$\gamma = \frac{p_T V}{u_T} \quad (8)$$

Unter Vernachlässigung des Elektronengasanteils kann man mit statistischen Überlegungen die freie Energie F eines Festkörpers als Funktion der Temperatur und einer mittleren Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}$ darstellen, die nur von v abhängt:

$$F = U_C + 3NkT \ln(h\bar{\nu}/kT) \quad (9)$$

Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen

$$p = (\partial f / \partial v)_T, \quad s = -(\partial f / \partial T)_v \quad \text{und} \quad u = f + Ts \quad (10)$$

ergibt sich eine andere Schreibweise des Grüneisenkoeffizienten:

$$\gamma = -\frac{v}{\bar{\nu}} \left(\frac{\partial \bar{\nu}}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \bar{\nu}}{\partial \ln v} \right)_T \quad (11)$$

Diese Beziehung für γ wird oft verwendet, da sie über die mittleren Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}$ es ermöglicht, die Abhängigkeit vom Volumen und grob auch den Gitteraufbau von Festkörpern zu berücksichtigen. Im wesentlichen gibt es dazu 3 Theorien:

a) Theorie von Landau und Slater [9]: Die mittlere Schwingungsfrequenz ist der Schallgeschwindigkeit direkt und dem Atomabstand umgekehrt proportional. Die Schallgeschwindigkeit bei Temperaturen $T > 0$ K unterscheidet sich kaum von der bei 0 K und kann daher aus der "kalten Kompressionskurve" berechnet werden: $a = v(-dp_C/dv)^{1/2}$.

b) Theorie von Dugdall und McDonald [10]: Diese Theorie ist der von Landau und Slater ähnlich, jedoch etwas modifiziert.

c) "Free Volume"-Theorie [11]: Die Atome schwingen im kugelsymmetrischen Feld ihrer Nachbarn.

Meist werden die 3 Theorien zusammengefaßt, wobei ein Parameter t zur Unterscheidung dient. Es ergibt sich die Proportionalität:

$$\bar{\nu} \sim v^{(2-t)/3} \left[-\frac{d}{dv} (p_C v^{2t/3}) \right]^{1/2} \quad (12)$$

$t = 0$: Theorie nach Landau und Slater

$t = 1$: Theorie nach Dugdall und McDonald

$t = 2$: "Free Volume" Theorie

Der nur vom Volumen abhängige Grüneisenkoeffizient wird somit:

$$\gamma = - \frac{d \ln \bar{v}}{d \ln v} = - \frac{v}{2} \frac{\frac{d^2}{dv^2} (p_c v^{2t/3})}{\frac{d}{dv} (p_c v^{2t/3})} - \frac{2-t}{3}. \quad (13)$$

Die Abhängigkeit des Schwingungsanteils von der Temperatur wird durch die Debye'sche Näherung dargestellt. Debye faßt den Festkörper als isotropes Medium auf, in dem alle möglichen Frequenzen ν_i kontinuierlich verteilt sind und die Teilchen harmonisch schwingen. Theoretisch sind in einem Festkörper unendlich viele Eigenschwingungen möglich mit beliebig hohen Frequenzen. Aus der Bedingung, daß in einem elastischen Körper nur $3N$ Eigenschwingungen möglich sind (unter Vernachlässigung der sechs makroskopischen Freiheitsgrade), findet Debye, daß die Verteilung der Frequenzen bei einer später nach ihm benannten Grenzfrequenz ν_D abgeschnitten werden muß. In der Anwendung erhält man über die Definition der Debyetemperatur Θ

$$h \nu_D = k \Theta \quad (14)$$

die freie Energie eines Festkörpers zu:

$$F = U_c + NkT \left[\frac{9}{8} x + 3 \ln(1 - e^{-x}) - D_3(x) \right] \quad (15)$$

mit der Debyefunktion

$$D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} \quad (16)$$

und der dimensionslosen Temperatur $x = \Theta/T$.

Die Debyetheorie erhebt keine allzuhohen Genauigkeitsansprüche, ist aber gerade in der Anwendung auf die Hochdruckphysik wesentlich einfacher als die Gitterdynamik zu handhaben, da sie nicht im einzelnen auf den Aufbau eines Kristallgitters eingeht.

Im nächsten Schritt wird die Debyesche Grenzfrequenz nach (14) der mittleren Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}$ nach (12) gleichgesetzt.

γ aus (11) geht damit über in

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln v} = - \frac{v}{\Theta} \cdot \frac{d \Theta}{dv}. \quad (17)$$

Die Anwendung der Beziehungen (10) auf (15) führt schließlich auf die thermische Zustandsgleichung

$$p = p_c + 3R\Theta \frac{\gamma}{v} \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right] \quad (18)$$

und die kalorische Zustandsgleichung

$$u = u_c + 3R\Theta \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right]. \quad (19)$$

R ist die spezifische Gaskonstante, die auch bei Festkörpern definiert werden kann. Die Debyetemperatur ist nur von v abhängig. $3/8$ berücksichtigt die Nullpunktschwingungen. Die Temperaturabhängigkeit ist in $D_3(x)/x$ enthalten.

III. 3. Das Elektronengas

Der Elektronengasanteil soll die Wechselwirkung der Gitteratome mit den freien Leitungselektronen, sowie anharmonische Effekte beschreiben. Nach [12] werden diese durch einen Term berücksichtigt, der dem Quadrat der Temperatur proportional ist:

$$p_e = \gamma_e u_e / v \quad (20)$$

$$u_e = \beta T^2 / 2 \quad (21)$$

γ_e ist der Grüneisenkoeffizient des freien Elektronengases mit einem mittleren Wert von 0,5. β ist der stoffabhängige Koeffizient der spezifischen Wärmekapazität des freien Elektronengases.

Der Elektronengasanteil ist nur bei Metallen und entsprechend starker Kompression zu berücksichtigen.

III. 4. Zusammenstellung

Führt man Potential-, Schwingungs- und Elektronengasanteil in die Gln. (6) und (7) ein, so ergeben sich die thermische und die kalorische Zustandsgleichung zu

$$p = p_c + 3R\Theta \frac{\gamma}{v} \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right] + \frac{\gamma_e}{v} \cdot \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\Theta^2}{x^2} \quad (22)$$

$$u = u_c + 3R\Theta \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right] + \frac{\beta}{2} \frac{\Theta^2}{x^2}. \quad (23)$$

Druck und Energie werden den nach Hugoniot ermittelten Werten gleichgesetzt.

Die dargestellten Beziehungen gelten nur für den Fall, daß nach dem Stoß sich im Festkörper wieder vollständiges Gleichgewicht eingestellt hat. Diesbezügliche Experimente [13] lassen jedoch keine nennenswerte Relaxation erkennen, so daß man bei Festkörpern Gleichgewicht nach dem Stoß voraussetzen kann.

IV. Untersuchte Ansätze

Im einzelnen wurden zur Darstellung der Hugoniotkurve folgende Ansätze untersucht:

- eine Isentropenbeziehung für den Bereich schwacher Kompression [7]
- ein Reihenansatz von Kormer und Urlin [5, 6]
- ein Ansatz von Zharkov und Kalinin [8], der die Potentialtheorien von Born und Mayer beinhaltet.

Unzutreffende Ergebnisse des Ansatzes von Zharkov und Kalinin führten schließlich auf die Entwicklung eines eigenen p_c -Ansatzes, der in Abschnitt V beschrieben wird.

IV. 1. Isentropenbeziehung für schwache Stöße

In [7] wird, ausgehend von der Hauptgleichung der Thermodynamik eine Beziehung zwischen Druck, Temperatur und spez. Volumen hergeleitet, die einen Stoßvorgang in der Nähe des Ausgangszustands als isentrop betrachtet. Es wird untersucht bis zu welchem Kompressionsverhältnis diese Annahme noch brauchbar ist.

Der Anteil des Elektronengases wird vernachlässigt. Wegen $T = 0$ ist die "kalte Kompressionskurve" zugleich eine Isentrope. Mit $u_T = c_v T$, $p_T = \frac{\gamma}{v} u_T$ und der Annahme, daß in dem betrachteten Bereich c_v und γ konstant sind, erhält man aus der Hauptgleichung

$$T ds = du + p dv \quad (24)$$

die Entropieänderung zwischen Anfangs- und Endzustand zu

$$\Delta s = c_v \ln \left[\frac{T}{T_0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^\gamma \right] \quad (25)$$

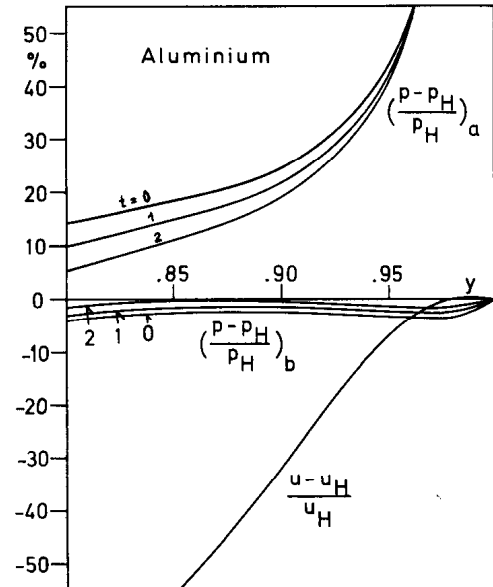


Bild 3. Relative Druck- bzw. Energieabweichung für die Isentropenbeziehung für Al. t Parameter für Gittertheorie; a p_c nach Kormer/Urlin [5, 6]; b p_c aus eigenem Ansatz; y Kompressionsverhältnis

Als Isentrope ($\Delta s = 0$) ergeben sich die Beziehungen:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v} \right)^\gamma \quad \text{und} \quad (26)$$

$$\frac{p - p_c}{p_{T_0}} = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma+1} \quad (27)$$

mit dem Schwingungsanteil bei Umgebungszustand:

$$p_{T_0} = \gamma c_v T_0 / v_0. \text{ Die Energie wird:}$$

$$u = 3R \theta_0 \frac{3}{8} + c_v T. \quad (28)$$

Die Beziehungen (26) und (27) ähneln der Isentropengleichung des idealen Gases. Ein Zusammenhang damit kann jedoch wegen der Unverträglichkeit der physikalischen Voraussetzungen bei Festkörpern und dem idealen Gas nicht hergestellt werden. In Gleichung (27) wird ein großer Nachteil dieser Betrachtungsweise sichtbar. Über p_c kommt ein wählbarer Ansatz für den Potentialanteil ins Spiel. Die Brauchbarkeit der Isentropenbeziehung ist also auch vom Verhalten des gewählten p_c -Ansatzes abhängig. Bild 3 zeigt am Beispiel Aluminium die Abweichung des berechneten Drucks bzw. der Energie von der

Hugoniotkurve a) für p_c nach Kormer und Urlin (Index a) und b) für p_c aus dem eigenen Ansatz (Index b). t ist der Parameter für die benutzte Gittertheorie. Man sieht, daß der Druck nach Hugoniot durch den eigenen Ansatz wesentlich besser wiedergegeben wird als mit dem Ansatz nach Kormer und Urlin. Der Energieverlauf zeigt jedoch ein von p_c -Ansätzen unabhängiges Verhalten. Er weicht bereits bei $v/v_0 \approx 0,9$ um mehr als 10% von der Hugoniotkurve ab. Dieser Wert wurde in der vorliegenden Arbeit als anzusetzendes Brauchbarkeitskriterium gewählt.

Für andere Stoffe ergibt sich ein ähnliches Verhalten, so daß folgende Aussage getroffen werden kann: Der Isentropenansatz kann in einem Bereich des Kompressionsverhältnisses zwischen 0.9 und 1.0 als brauchbar angesehen werden, wenn sowohl die thermische, als auch die kalorische Zustandsgleichung mit einer für den Einzelfall jeweils festzulegenden Genauigkeit erfüllt sind. Bei stärkeren Kompressionen ist diese Bedingung nie erfüllt.

IV. 2. Der p_c -Ansatz nach Kormer und Urlin

Kormer und Urlin schlagen für p_c einen Reihenansatz vor:

$$p_c = \sum_i a_i \left(\frac{v_{0c}}{v} \right)^{i/3+1}, \quad i = 1 \dots 7 \quad (29)$$

v_{0c} ist das spez. Volumen am absoluten Nullpunkt. Die 7 Koeffizienten a_i sind reine Rechengrößen ohne physikalische Bedeutung. Sie werden bestimmt

- a) aus den Anfangsbedingungen am absoluten Nullpunkt für spez. Volumen, Bindungsenergie, Kompressibilität und Grüneisenkoeffizient,
- b) aus der Bedingung, daß die Kurve $p_c(v)$ bei Drücken ab ca. 10^8 bar in den Bereich der Quantenstatistik nach Thomas-Fermi einmünden muß, und
- c) durch Wahl eines geeigneten Referenzpunktes.

Die Überprüfung des Ansatzes (29) mit Hilfe der Gleichungen (22) und (23) brachte folgende Ergebnisse, die in den Bildern 4 bis 9 dargestellt sind:

1. Der Ansatz ist in der Regel für Kompressionsverhältnisse $v/v_0 < ca. 0,7$ mit ausreichender Genauigkeit verwendbar. Für mittlere und schwache Kompressionen von $ca. 0,7 < v/v_0 < 1$ ergeben sich meist Temperaturen, die unter der Anfangstempera-

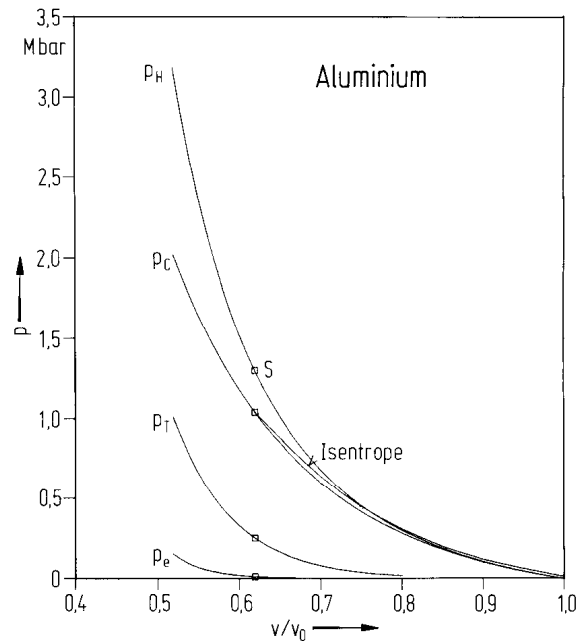


Bild 4. Druckanteile entlang der Hugoniotkurve als Funktion des Kompressionsverhältnisses für Aluminium. p_H Druck nach Hugoniot; p_e Potentialanteil nach Kormer/Urlin [5, 6]; p_T Schwingungsanteil; p_e Anteil des freien Elektronengases; S Schmelzpunkt bei $p_s = 1,3$ Mbar und $v/v_0 = 0,62$; Gittertheorie nach Landau und Slater

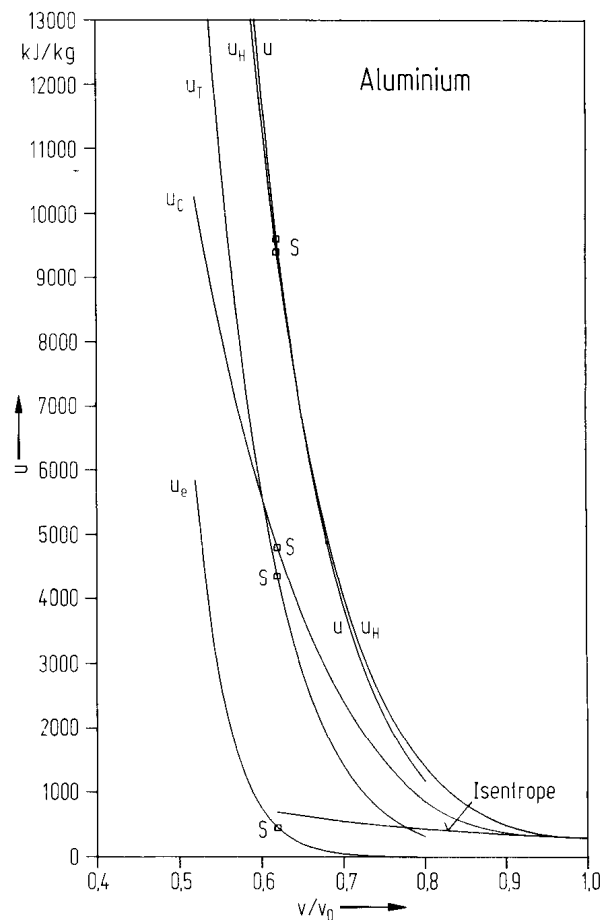


Bild 5. Energieanteile (Beschreibung vgl. Bild 4)

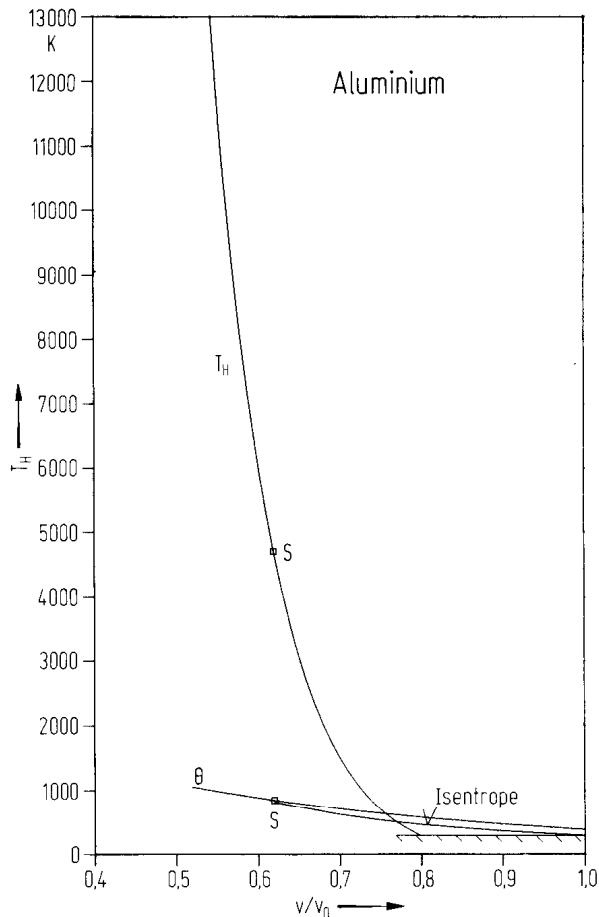


Bild 6. Temperatur, Debyetemperatur. T_H Temperatur entlang Hugoniotkurve; Θ Debyetemperatur; S Schmelzpunkt: $T_s = 4700$ K

tur liegen. Dies ist aus thermodynamischen Gründen unsinnig.

2) Am Referenzpunkt - gewählt wurde ein Punkt in der Nähe des Schmelzpunkts - ist eine numerische Erfüllung der Druckgleichung (22) bis auf einen Fehler von 0,0001% möglich, während die Energiegleichung (23) einen Fehler von ca. 1% ergibt. Mit größerer Entfernung vom Referenzpunkt führt dies zu starken Abweichungen der berechneten von der Hugoniotenergie, auch wenn die Druckgleichung erfüllt werden kann. Diese auch bei anderen Ansätzen in ähnlicher Form auftretende Tatsache wird von den meisten Autoren nicht angegeben. Die Angabe der Druckabweichung allein ist daher als Kriterium für die Brauchbarkeit eines p_c -Ansatzes nicht genügend. Aus diesem Grund sind auch alle Temperaturangaben, die auf diese Weise gewonnen wurden, mit schwer abschätzbaren Fehlern behaftet.

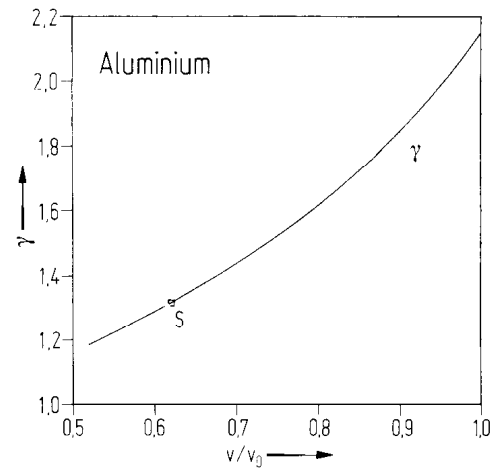


Bild 7. Grüneisenkoeffizient (Beschreibung vgl. Bild 4)

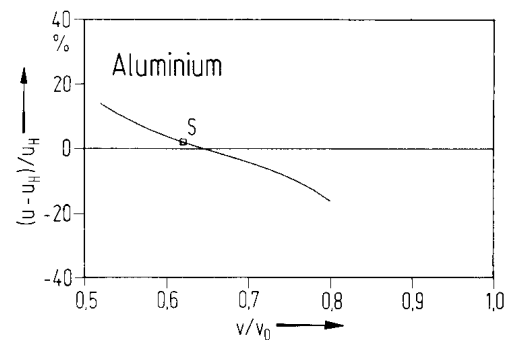


Bild 8. Relativer Energiefehler (Beschreibung vgl. Bild 4)

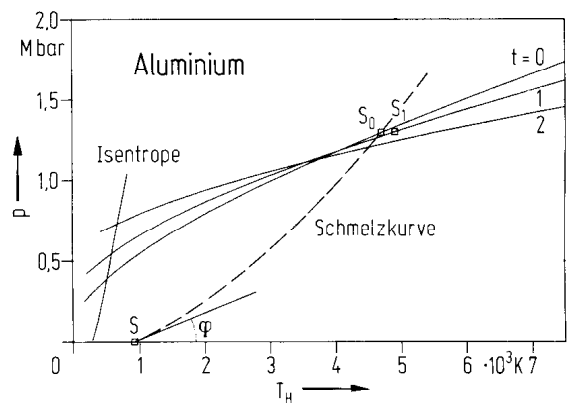


Bild 9. Hugoniotkurve und Schmelzkurve in der p, T -Ebene. t Parameter für Gittertheorie; S Schmelzpunkte; φ Steigung der Schmelzkurve bei Umgebungsdruck nach Clausius Clapeyron

3. Fehler in den Eingabedaten werden durch andere Zahlenwerte bei der Berechnung der Koeffizienten a_i kaschiert, so daß sie nach außen nicht mehr in Erscheinung treten.

Tabelle 1. Schmelzdaten nach [5, 6]

Stoff	v/v_0	$p(\text{Mbar})$	$T(\text{K})$	Gittertheorie (vgl. Kap. III 2.)
Mg	0,58	0,639	3 600	$t = 0$
Al	0,62	1,297	4 700	$t = 0$
Cr	0,64	3,166	7 200	$t = 2$
Ni	0,67	2,581	3 900	$t = 0$
Cu	0,65	1,970	4 750	$t = 0$

4. Die Gittertheorie nach Landau und Slater erweist sich als die geeignetste, da mit dieser Theorie die Hugoniotkurve über die größten Bereiche des Kompressionsverhältnisses mit den kleinsten Fehlern dargestellt werden kann.

5. Die sich ergebenden Schmelzpunktsdaten sind für die untersuchten Stoffe in Tabelle 1 angegeben. Als Kriterium für das Schmelzen wurde die Bedingung der Gleichheit der thermischen mit der Potentialenergie verwendet ($u_c = u_T + u_e$).

6. Für Cr kann die Hugoniotkurve bei einem maximalen Energiefehler von $\pm 10\%$ mit nur 2 Zustandsgleichungen beschrieben werden

- für $0,93 < v/v_0 < 1$ mit der Isentropenbeziehung
- für $v/v_0 < 0,93$ durch den Kormer/Urlin-Ansatz.

Für die übrigen Stoffe ist eine weitere Zustandsgleichung notwendig.

7. Für Al als Beispiel werden die mit diesem Ansatz ermittelten Druck- und Energieanteile als Funktionen des Kompressionsverhältnisses dargestellt, ebenso Temperatur, Grüneisenkoeffizient und der rel. Energiefehler. Zusätzlich wurde für die drei benutzten Gittertheorien ein p , T -Diagramm erstellt, in dem auch der ungefähre Verlauf der Schmelzkurve eingetragen ist (gestrichelt). Zusätzlich wurde zum Vergleich der Verlauf der Kurven für den Isentropenansatz mit p_c nach Kormer/Urlin eingezeichnet.

IV. 3. Der Ansatz von Zharkov und Kalinin

Aufgrund einer Zusammenstellung verschiedener Ansätze für den "kalten Druck" bzw. die Potentialenergie, verfaßt von Zharkov und Kalinin [8], erschien uns zur Darstellung des mittleren, durch den Isentropen- und den Kormer/Urlin-Ansatz noch nicht erfaßten Bereichs der Hugoniotkurve der dort nach Born

und Mayer benannte Ansatz geeignet:

$$u_c = 3v_0 \left[\frac{A}{b} e^{b(1-y^{1/3})} - Ky^{-1/3} \right] \quad (30)$$

y ist das Kompressionsverhältnis v/v_0 , A , b , K dem Experiment und den Anfangsbedingungen anzupassende Konstanten. Der erste Term beinhaltet das Abstoßungsgesetz von Mayer, der zweite das wesentlich schwächere Coulombsche Wechselwirkungspotential.

Zharkov und Kalinin geben in [8] A , b und K für viele Stoffe an. Die Prüfung dieser Werte zeigte, daß die Druckgleichung bis auf $0,01\%$ genau erfüllt ist, die Energiegleichung jedoch nicht im entferntesten. Es ergeben sich viel zu geringe thermische Energien und sogar negative Potentialenergien der Größenordnung -10^4 kJ/kg .

Die Ursache dafür liegt im wesentlichen in der unrichtigen Bestimmung der Konstanten A , b und K . Da der Ansatz aber auf physikalischen Grundlagen beruht, versuchten wir zunächst A , b und K so zu berechnen, daß Druck- und Energiegleichung erfüllt sind. Aufgrund der Transzendenz des sich ergebenden und zu lösenden Gleichungssystems erwies sich dies als nicht durchführbar und führte schließlich auf die Entwicklung eines eigenen p_c -Ansatzes, der die Potentialgesetze von Born und Mayer enthält und Druck- und Energiegleichung über dem noch offenen Kompressionsverhältnissbereich verifiziert. Er wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

V. Eigener p_c -Ansatz

V. 1. Entwicklung und "exakte" Lösung

Der Coulombsche Potentialanteil ist klein gegenüber dem abstoßenden Potential. Deshalb wurde in Gl. (30) der zweite Term vernachlässigt. Setzt man den verbleibenden Term, der den Mayerschen Potentialansatz enthält, in die Gleichungen (22) und (23) ein, so ergibt sich über Debyetemperatur und Grüneisenkoeffizient wieder ein transzendentes Gleichungssystem für den Koeffizienten b und die in x enthaltene Temperatur T . Um diese Transzendenz auszuschalten, wurde die Exponentialfunktion durch ein hyperbolisches Glied ersetzt, das im wesentlichen den Po-

tentialansatz von Born beinhaltet. Es ergibt sich

$$p_c = p_{c0} + B y^{-n} (y^{-r} - 1). \quad (31)$$

p_{c0} ist der Potentialanteil beim Anfangszustand ($y = 1$) vor dem Stoß, der üblicherweise aus dem Umgebungsdruck p_0 und dem Schwingungsanteil p_{T0} berechnet wird:

$$p_{c0} = p_0 - p_{T0} \quad (32)$$

$$p_{T0} = 3R\Theta_0 \frac{\gamma_0}{v_0} \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x_0)}{x_0} \right] \quad (33)$$

$$x_0 = \Theta_0 / T_0 \quad (34)$$

Index 0: Umgebungszustand.

Die Funktion $y^{-r} - 1$ bewirkt, daß für $y = 1$ $p_c = p_{c0}$ wird.

Zur Bestimmung von r wurde ein einfaches Modell entworfen: Ein Würfel erfährt durch eine ebene Stoßwelle eine einseitige Verkürzung. Anschließend soll sich das verzerrte Gitter so ausgleichen, daß ein dem Volumen nach dem Stoß äquivalenter Würfel entsteht. Damit wird eine dreidimensionale Kompression des Festkörpers simuliert. Setzt man die Volumenänderung ΔV zum Volumen V nach dem Stoß ins Verhältnis, so erhält man

$$\frac{\Delta V}{V} = y^{-1} - 1. \quad (35)$$

Ein Vergleich mit (31) ergibt

$$r = 1. \quad (36)$$

Um jedoch evtl. erforderliche Modelländerungen leicht durchführen zu können, wurde der Exponent r zunächst allgemein belassen.

Zur Bestimmung von B wird benutzt, daß die Steigung der kalten Kompressionskurve dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit proportional ist (vgl. III. 2), für den Anfangspunkt also

$$\left(\frac{dp_c}{dy} \right)_{y=1} = - \frac{a_0^2}{v_0}. \quad (37)$$

Die Kombination von (31) mit (37) liefert

$$B = \frac{1}{r} \cdot \frac{a_0^2}{v_0}. \quad (38)$$

Die Potentialenergie erhält man durch Integration:

$$u_c = v_0 \int_y^{y_{0c}} p_c(y) dy$$

y_{0c} ist das Kompressionsverhältnis v_{0c}/v_0 , bei dem die Kurve $p_c(y)$ ihren Nulldurchgang hat (vgl. Bild 2). Dies führt auf die Bestimmungsgleichung für y_{0c} :

$$y_{0c}^{-n} (y_{0c}^{-r} - 1) = - \frac{rp_{c0}}{a_0^2/v_0}.$$

Die daraus entstehende Funktion $y_0 = f(n)$ wird im Rechenprogramm nur als Zwischenergebnis ermittelt und tritt im Endergebnis nicht mehr in Erscheinung, da sie sich als nur sehr schwach von n abhängig erweist.

Es ergibt sich schließlich folgendes Gleichungssystem:

$$\text{Druck: } p = p_c + 3R\Theta \frac{\gamma}{v_0 y} \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right] = p_H \quad (39)$$

$$\text{Energie: } u = u_c + 3R\Theta \left[\frac{3}{8} + \frac{D_3(x)}{x} \right] = u_H \quad (40)$$

$$\text{Mit: } p_c = p_{c0} + \frac{a_1}{r} y^{-n} (y^{-r} - 1) \quad (41)$$

$$u_c = v_0 \left\{ p_{c0} (y_{0c} - y) - \frac{a_1}{r} \left[\frac{y_{0c}^{-(n+r-1)} - y^{-(n+r-1)}}{n+r-1} - \frac{y_{0c}^{-(n-1)} - y^{-(n-1)}}{n-1} \right] \right\} \quad (42)$$

$$a_1 = \frac{a_0^2}{v_0} \quad (43)$$

Debyetemperatur und Grüneisenkoeffizient erhält man unter Verwendung einer Abkürzung Z aus den Gln. (13) und (17) als Funktionen des Exponenten n :

$$Z = 2t(2t - 3)p_{c0} + \frac{a_1}{r} y^{-n} \cdot \{ [2t(2t - 3) + 3(n+r)(3(n+r+1) - 4t)] y^{-r} - 2t(2t - 3) + 3n[4t - 3(n+1)] \} \quad (44)$$

$$\Theta = \Theta_0 y^{1/6} .$$

$$\left[\frac{2tp_{c0} + \frac{a_1}{r} y^{-n} \{ [2t - 3(r+n)] y^{-r} - (2t - 3n) \}}{2tp_{c0} - 3a_1} \right]^{1/2} \quad (46)$$

$$\gamma = -\frac{1}{6} \cdot \frac{Z}{2tp_{c0} + \frac{a_1}{r} y^{-n} \{ [2t - 3(r+n)] y^{-r} - (2t - 3n) \}} + \frac{t - 2}{3} . \quad (46)$$

Bei konstant gehaltenem r und y liegt in den Gln. (39) und (40) also ein Gleichungssystem vor, in dem nur noch die Unbekannten n und x vorkommen. Die punktweise, iterative Auflösung des Gleichungssystems, die im weiteren als "exakte" Lösung bezeichnet wird, liefert alle interessierenden Größen als Funktionen des Kompressionsverhältnisses y so, daß Druck- und Energiegleichung bis auf numerisch bedingte Abweichungen von < 0,01% erfüllt sind. In den Bildern 12 bis 15 sind für Aluminium die Größen p, p_c, p_T, u, u_c, u_T, Θ, T, γ in Abhängigkeit von y als dick ausgezogene Kurven dargestellt.

Bild 10 zeigt die im Ansatz (41) enthaltene Funktion F(y) = y^{-n(y)}. Diese Funktion, in der auch noch der Exponent n von y abhängt, ist zwar mathematisch zulässig, physikalisch jedoch nicht sinnvoll. Daher wird F(y) später durch Näherungsfunktionen f(y) ersetzt.

Die wichtigsten Ergebnisse der "exakten" Lösung:

1. Die möglichst genaue Erfüllung der thermischen und der kalorischen Zustandsgleichung ist die wichtigste Bedingung, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten.

2. Der Einfluß der Gittertheorie (in den Bildern 10 bis 16 nicht dargestellt) auf Druck, Energie, Temperatur, Debyetemperatur und die Funktion f(y) = y⁻ⁿ ist sehr gering, auf den Exponenten n und den Grüneisenkoeffizienten jedoch etwas größer. Die Gittertheorie nach Landau und Slater erweist sich aus Entropiegründen als die geeignetste.

3. Der Schmelzpunkt ergibt sich für Aluminium zu p_s = 0,808 Mbar und T_s = 2730 K. Er liegt hier erheblich niedriger als beim p_c-Ansatz nach Kormer/

Urlin. Vergleiche mit anderen Autoren (z.B. Y.K. Huang [14]) deuten jedoch darauf hin, daß die niedrigeren Schmelzpunktsdaten der Wirklichkeit näher kommen dürften.

4. Der rel. Energiefehler unterscheidet sich vom rel. Druckfehler nur um den Faktor 10, während er beim Kormer/Urlin-Ansatz immerhin 10⁴ betrug.

V. 2. Die Näherungsfunktionen:

Die Funktion f(y) = y^{-n(y)} wird nun durch Näherungsfunktionen f(y) ersetzt. Tabelle 2 zeigt die untersuchten Näherungen und ihre Darstellung in den Diagrammen 12 bis 16.

Um die verschiedenen Näherungsfunktionen beliebig austauschen zu können, wurde im Ansatz (41) der Ausdruck y⁻ⁿ allgemein als f(y) belassen. Die Gleichungen (41), (42), (44) bis (46) nehmen damit folgende Formen an:

$$p_c = p_{c0} + \frac{a_1}{r} \cdot f(y) \cdot (y^{-r} - 1) \quad (47)$$

$$u_c = v_0 \cdot \left[p_{c0} \cdot (y_{0c} - y) + \frac{a_1}{r} \cdot \int_y^{y_{0c}} f(y) \cdot (y^{-r} - 1) dy \right] \quad (48)$$

$$Z = 2tp_{c0}(2t - 3) + \frac{a_1}{r} \cdot \left\{ 9y^2(y^{-r} - 1) \cdot \frac{d^2f}{dy^2} + 6[(2t - 3r)y^{-r} - 2t] \cdot y \frac{df}{dy} + [(2t(2t - 3) - 12tr + 9r(r + 1)) \cdot y^{-r} - 2t(2t - 3)] \cdot f(y) \right\} \quad (49)$$

Tabelle 2. Näherungsfunktionen und ihre Darstellung

Funktion	Formel	Darstellung
"exakt"	F(y) = y ^{-n(y)}	—————
Kubische Parabel für F	f(y) = ay ³ + by ² + cy + d	— — — — —
Quadratische Parabel für F	f(y) = ay ² + by + c	— . — . —
Quadratische Parabel für ln F	f(y) = exp(ay ² + by + c)	— — — — —
Gerade für ln F	f(y) = exp(ay + b)	—————

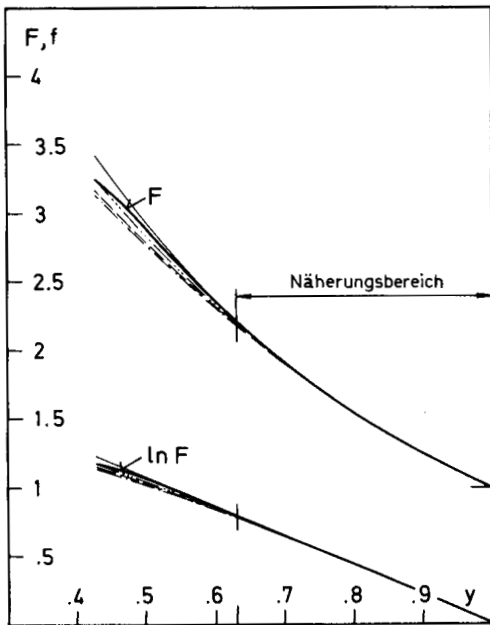


Bild 10. Funktion $F = y^{-n}(y)$ aus einem p_c -Ansatz für Aluminium. Gittertheorie nach Landau und Slater. f Näherungen nach Tabelle 2; y Kompressionsverhältnis

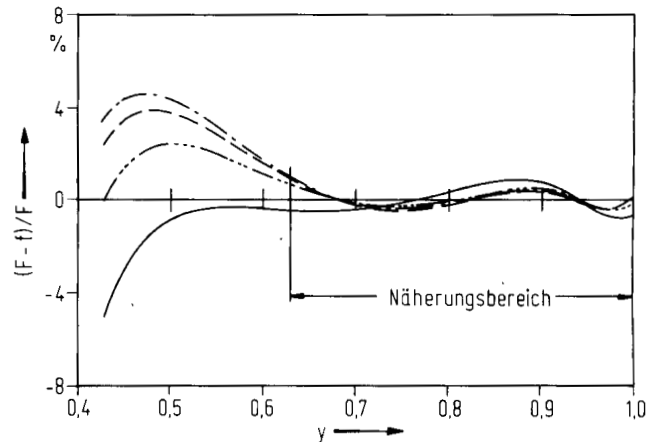


Bild 11. Relative Abweichung $(F - f)/F$ (Beschreibung vgl. Bild 10)

$$\gamma = -\frac{1}{6} \cdot \frac{Z}{2tp_{c0} + \frac{a_1}{r} \left\{ [(2t-3r)y^{-r} - 2t]f(y) + 3y(y^{-r}-1)\frac{df}{dy} \right\} + \frac{t-2}{3}} \quad (50)$$

$$\Theta = \Theta_0 y^{1/6}$$

$$\cdot \left[\frac{2tp_{c0} + \frac{a_1}{r} \left\{ [(2t-3r)y^{-r} - 2t]f(y) + 3y(y^{-r}-1)\frac{df}{dy} \right\}}{2tp_{c0} - 3a_1} \right]^{1/2} \quad (51)$$

Zunächst werden mit Hilfe der linearen Ausgleichsrechnung über die Funktionswerte der "exakten" Funktion die Koeffizienten der Näherungspolynome berechnet. Damit liegen für jedes y die Größen p_c , u_c , Θ und γ fest. Über Gl.(39) erhält man x . Die Energiegleichung (40) fungiert wieder als Kontrollgleichung für die Brauchbarkeit der Näherung.

Ergebnisse

Bild 10 zeigt die gute Übereinstimmung der Näherungsfunktionen mit der "exakten" Kurve y^{-n} . Aus Bild 11 ist ersichtlich, daß die einfachste Näherung $f = \exp(ay + b)$ über den größten Kompressionsbe-

reich nur um 1% von der "exakten" Funktion abweicht. Auch in den weiteren Bildern kommt die Geradennäherung den "exakten" Verläufen am nächsten, so daß diese Näherung als die beste bezeichnet werden kann.

Für Aluminium ergibt sich, daß die Koeffizienten dem Betrag nach etwa gleich groß sind. Man könnte somit auch ansetzen:

$$f(y) = e^{ay+b} = e^{-2,1356y+2,1411} \approx e^a(1-y)$$

Diese Form der Funktion läßt eine Ähnlichkeit mit dem ersten Term des Ansatzes (30) erkennen, womit im wesentlichen bestätigt wird, daß die Fehler der Methode von Zharkov und Kalinin nicht im Ansatz, sondern in der Konstantenbestimmung zu suchen sind.

Der Druckverlauf wird in Bild 12 sehr gut wiedergegeben. Im Energieverlauf (Bilder 13 und 16) tritt jedoch eine Abweichung von der Hugoniotkurve von ca. 12% auf. Die Ursache dafür wird aus dem Verlauf des Grüneisenkoeffizienten γ (Bild 15) erkennbar. γ der Näherungen liegt bis auf eine Überschneidung bei $y \approx 1$ erheblich unter dem Verlauf der "exakten" Lösung. Wenn nun γ zu niedrig ist, muß, um die Druckgleichung (39) zu erfüllen, zwangsläufig der Tempera-

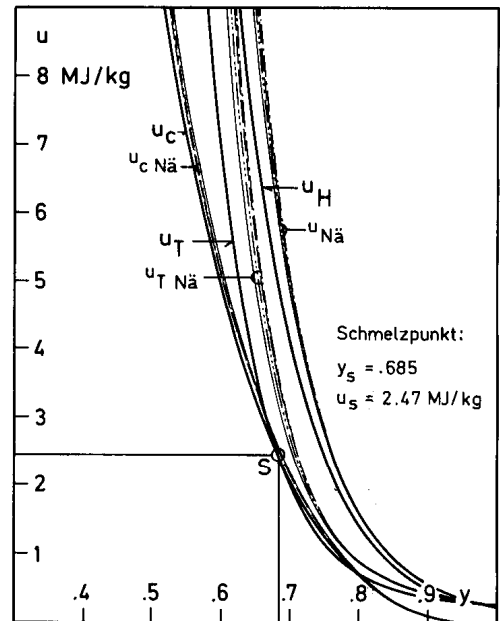
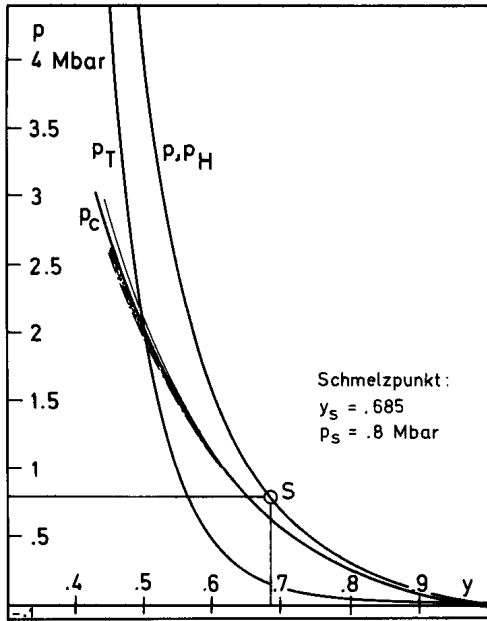


Bild 12. Druckanteile als Funktion des Kompressionsverhältnisses y aus eigenem p_c -Ansatz. S Schmelzpunkt (Beschreibung vgl. Tabelle 2 und Bild 10)

Bild 13. Energieanteile (Beschreibung vgl. Bild 12)

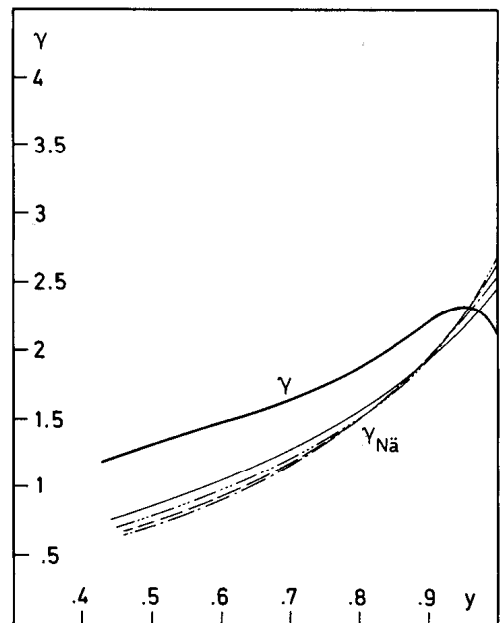
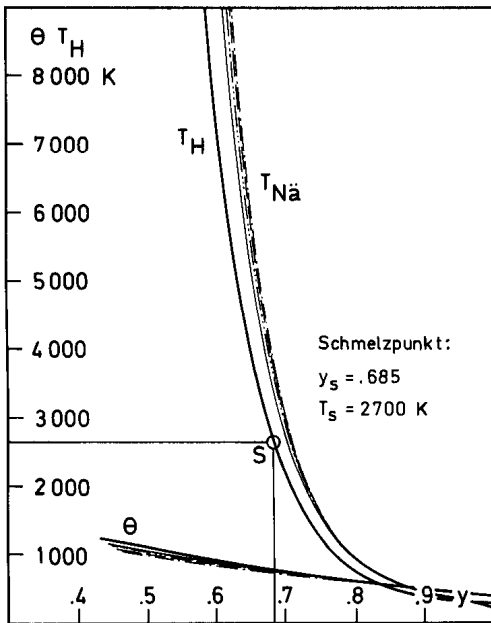


Bild 14. Temperatur T_H und Debyetemperatur θ (Beschreibung vgl. Bild 12)

Bild 15. Grüneisenkoeffizient γ (Beschreibung vgl. Bild 12)

uranteil größer werden, da auch die Debyetemperatur (Bild 17) gut wiedergegeben wird. Die Temperatur ergibt sich zu hoch bzw. x zu niedrig.

Die Ursache für die Abweichung des Grüneisenkoeffizienten der Näherung vom "exakten" Verlauf ist

darin zu suchen, daß in die Berechnung von γ Steigung und Krümmung der Kurve $p_c(y)$ eingehen (Bild 17).

Aus Bild 13 ist auch ersichtlich, daß die Potentialenergie der Näherungen ebenfalls unter der "exakten" Kurve liegt. Auch diese Abweichung hat ihre Ursache

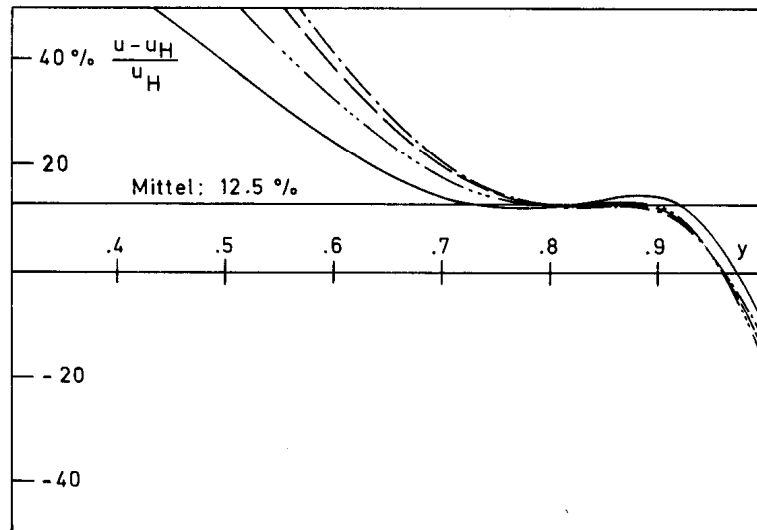


Bild 16. Relative Abweichung der Energie von der Energie nach Hugoniot (Beschreibung vgl. Bild 12)

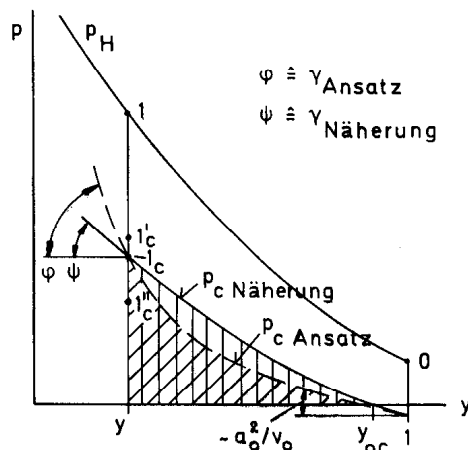


Bild 17. Zusammenhang zwischen p_c -Ansatz und dem p_c -Verlauf der Näherung (Beschreibung vgl. Text)

im Verlauf der Ansätze, wie die schraffierten Flächen in Bild 17 zeigen.

Als weitere Fehlerursache ist die Tatsache anzusehen, daß die "exakte" Kurve über die Bedingungen $p = p_H$ und $u = u_H$ ebenfalls mit Hilfe eines Ansatzes ermittelt wird. Je nach Ansatz kann in Bild 17 der Punkt 1_c auch an der Stelle $1'_c$ oder $1''_c$ liegen. Der Verlauf $p_c(y)$ kann also zwar als brauchbar angesehen werden. Einen Anspruch auf tatsächliche Exaktheit kann daher jedoch noch keine der bisher bekannten halbempirischen Zustandsgleichungen stellen.

Vergleicht man die Ergebnisse unseres Ansatzes mit denjenigen des Ansatzes von Kormer und Urlin

oder des Isentropenansatzes, so zeigt sich, daß die thermische und die kalorische Zustandsgleichung in dem noch offenen Kompressionsverhältnisbereich $0,7 < y < 0,9$ für Aluminium mit derselben Genauigkeit erfüllt werden können. Andere Stoffe dürften sich ähnlich verhalten. Die Hugoniotkurve ist also auch in Bezug auf die Energiegleichung im gesamten festen Zustand bis auf 10 bis 15% genau darstellbar.

Der Vorteil unseres Ansatzes liegt darin, daß

1. nur Stoffgrößen bei Umgebungszustand benötigt werden,
2. die üblichen Messungen aus Stoßwellenversuchen benutzt werden, und
3. nur die einfachsten, aber physikalisch sinnvollen Ansätze der Potentialtheorien von Born und Mayer notwendig sind.

VI. Schlußbetrachtung

Diese Arbeit hat gezeigt, daß es möglich ist, halbempirische Zustandsgleichungen aufzustellen, die die extrem hohen Drücke und Temperaturen hinter einer Stoßfront in Festkörpern mit relativ großer Genauigkeit beschreiben können. Im Bereich kleiner Kompressionsverhältnisse ($v/v_0 < 0,7$) erwies sich zur Darstellung der "kalten" Kompressionskurve ein Summenansatz von Kormer/Urlin als brauchbar, im Bereich schwacher Kompressionen ($0,9 < v/v_0 < 1$) ein Isentropen-

ansatz und in mittleren Bereichen ($0,7 < v/v_0 < 0,9$) der Potenzansatz dieser Arbeit.

Allen Ansätzen gemeinsam ist die Tatsache, daß, wenn auch die thermische Zustandsgleichung bis auf 0,001 % genau erfüllbar ist, die kalorische Zustandsgleichung trotzdem nur eine Genauigkeit von ca. 10 % erreicht.

Literatur

1. Bridgman, P.W.: The Physics of High Pressure. G. Bell and Sons 1958
2. Kawai, N.: Metallic transition under very high pressures. Oyo Buturi (Japan) 40, 1063 (1971)
3. Al'tshuler, L.V.; Moiseev, B.N.; Popov, L.V.; Simakov, G.V.; Trunin, R.F.: Relative Compressibility of Iron and Lead at Pressures of 31 to 34 Mbar. Sov. Phys. JETP 27 420 (1968)
4. van Thiel, M.: Compendium of Shock Wave Data. United States Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, 1966
5. Kormer, S.B.; Urlin, V.D.: Interpolation Equations of State of Metals for the Region of Ultra-high Pressures. Sov. Phys. Doklady (Engl. Transl.) 5, 317 (1960)
6. Kormer, S.B.; Urlin, V.D.; Popova, L.T.: Interpolation Equation of state and its Application to Experimental Data on Impact Compression of Metals. Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.) 3 1547 (1962)
7. Zel'dovich, Y.B.; Raizer, Y.P.: Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena. New York, London: Academic Press 1967
8. Zharkov, V.N.; Kalinin, V.A.: Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures. Consultants Bureau, New York, London 1971
9. Slater, I.C.: Introduction to Chemical Physics. New York, London, 1939
10. Dugdall, I.S.; McDonald, D.: The Thermal Expansion of Solids. Phys. Rev. 89, 832 (1953)
11. Hirschfelder; Curtiss; Bird: Molecular Theorie of Gases and Liquids. Wiley, 1954
12. Al'tshuler, L.V.: Use of Shock Waves in High Pressure Physics. Sov. Phys. Uspekhi 8, 197 (1965)
13. Al'tshuler, L.V.; Pavlovskii, M.N.; Drakin, V.P.: Peculiarities of Phase Transitions in Compression and Rarefaction Shock Waves. Sov. Phys. JETP 25, 260-265 (1967)
14. Huang, Y.K.: J. Chem. Phys. 46, 4570 (1967)
15. Skidmore, I.C.; Morris, E.: Thermodynamics of Nuclear Materials. Intern. At. Energy Agency, Vienna, pp. 173, 1962
16. Al'tshuler, L.V.; Kormer, S.B.; Bakanova, A.A.; Trunin, R.F.: Sov. Phys. JETP 11, 573 (1960)
17. Al'tshuler, L.V.; Kormer, S.B.; Brazhnik, M.I.; Vladimirov, L.A.; Funtikov, A.I.: Sov. Phys. JETP 11, 766 (1960)

Dr.-Ing. St. Wohlhöfler
 Technischer Überwachungs-Verein e.V.
 Rüdeshheimer Straße 11
 D-8000 München 21
 früher: Lehrstuhl A für Thermodynamik
 Technische Universität München

Prof. Dr.-Ing. U. Grigull
 Lehrstuhl A für Thermodynamik
 Technische Universität München
 Arcisstr. 21
 D-8000 München 2

Eingegangen am 17. Januar 1977