

УДК 532.593

ШИРОКОДИАПАЗОННОЕ МНОГОФАЗНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВИСМУТА

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Построено полуэмпирическое уравнение состояния висмута с учетом пяти твердых фаз, жидкости, испарения и термической ионизации. Результаты модельных расчетов удовлетворительно согласуются с данными статических и динамических экспериментов в области давлений от атмосферного до ≈ 1 ТПа и температур от комнатной до $\approx 10^5$ К.

Ключевые слова: висмут, уравнение состояния, давление, температура, плотность, фазовая диаграмма, плавление, испарение, изотерма, ударная адиабата, изоэнтропа.

DOI 0.15372/FGV2022.9279

EDN PZMQRM

ВВЕДЕНИЕ

Фазовая диаграмма висмута имеет сложный вид [1–3]. Между данными [1–3] имеются некоторые отличия в числе существующих твердых фаз и положении отдельных линий фазового равновесия. В настоящей работе за основу принята диаграмма [3], согласно которой при температуре $T \geq 300$ К и давлении $0 \leq P \leq 8$ ГПа существует пять твердых фаз (I, II, III, IV, V) и жидкость (L). Она и отдельные фрагменты приведены на рис. 1. Тройные точки 2 и 3 согласно [2] расположены левее, чем в [3], а линия плавления фазы V $T^{V,L}(P)$ по [1] расположена выше этой линии по [3].

Фаза V при $T = 300$ К по данным [4] существует вплоть до максимально достигнутого в этой работе давления 222 ГПа.

Ввиду полиморфизма висмута описание его ударного сжатия, изоэнтропической разгрузки и ряда других данных требует привлечения моделей уравнения состояния (УРС), отражающих многофазность твердого состояния и плавление отдельных твердых фаз. В случае интенсивных ударных нагрузок, после которых происходит значительное изоэнтропическое расширение, необходим также учет испарения вещества.

При моделировании поведения Bi применяются несколько модельных УРС. В [5] предложена модель многофазного УРС, на основе которой построено трехфазное УРС Bi. В нем учитываются две твердые фазы низкого давления и жидкость. В уравнениях [6–8], основан-

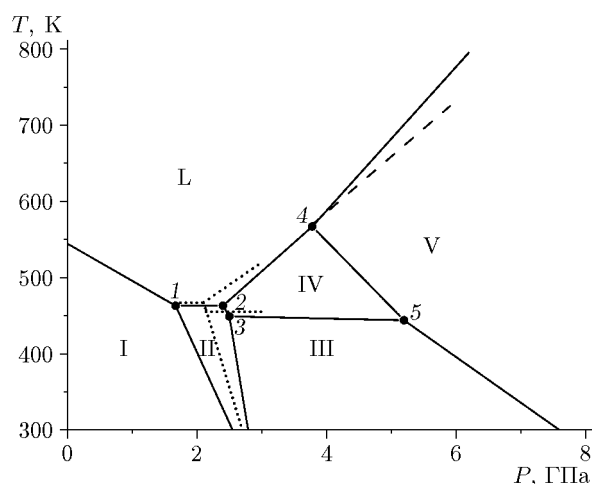


Рис. 1. Фазовая диаграмма Bi [3] (сплошные линии; 1–5 — тройные точки) и отдельные фрагменты диаграммы [1] (штриховая линия) и [2] (пунктирные линии)

ных на модели [5], количество рассматриваемых твердых фаз увеличено до пяти, чем расширена область применимости УРС [5] по давлению. В модели [9, 10] рассматриваются две твердые фазы (самого низкого и самого высокого давления) и жидкость. Уравнения [5–10] в первую очередь ориентированы на описание основной ударной адиабаты Bi (она определяет поведение вещества, находящегося до сжатия в нормальных условиях при $P = 1$ атм, $T = 300$ К) и изоэнтропической разгрузки из состояний на этой адиабате, характеризующихся сравнительно небольшими ударными давлениями. Свойства высокотемпературной жидкости

(газа), в частности ее испарение, они не отражают. В [11] с привлечением модели [12] построено УРС Bi с учетом плавления, испарения и термической ионизации, хорошо описывающее имеющийся эксперимент, проведенный в условиях высоких значений P , T . Недостатком этого УРС является рассмотрение твердого Bi в однофазном приближении.

В настоящей работе построено полуэмпирическое УРС Bi с учетом пяти твердых фаз, жидкости, ее испарения и термической ионизации. Для этого использован предложенный в [13] способ построения многофазного УРС (в [13] он применялся для Fe). Конкретная реализация этого способа зависит от вида фазовой диаграммы (количества линий фазового равновесия и их поведения относительно друг друга). Ниже дано его описание в приложении к Bi . Приведены значения конкретизирующих УРС свободных параметров. Результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в статических и динамических опытах.

СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ МНОГОФАЗНОГО УРС

При описании конденсированного Bi в модельном УРС учитывалось наличие пяти твердых фаз (I, II, III, IV, V) и жидкости (L). Построение модельной (расчетной по УРС) фазовой диаграммы проводилось с учетом экспериментальных данных, приведенных на рис. 1.

Для описания жидкой фазы при умеренных температурах (вблизи температуры плавления твердых фаз, рис. 1) применялась модифицированная модель Ван-дер-Ваальса (мВдВ) [14–18] без учета ионизации. Термическое УРС представляется в следующей параметрической (с использованием внутренней переменной P^{rep}) форме:

$$P = P^{rep} + P^{att}(V, T), \quad (1)$$

$$V = V_C(P^{rep}) + RT/P^{rep}, \quad (2)$$

где V — удельный объем ($\rho = 1/V$ — плотность), $R = 8.3145 \cdot 10^{-3} / W$ кДж/(г · К) — газовая постоянная (W — атомная масса, для Bi $W = 208.98$ г/моль), $P^{att}(V, T) \leq 0$ — «давление притяжения» (в модели ВдВ $P^{att}(V) = -a/V^2$, $a = \text{const}$), $P^{rep} \geq 0$ — «давление отталкивания», V_C — коволюм. В модели ВдВ

$V_C = \text{const}$. В формуле (2) $V_C = V_C(P^{rep})$. Функции $P^{att}(V, T)$ и $V_C(P^{rep})$ — эмпирические. В случае $V_C = \text{const}$ и $P^{att} = -a/V^2$ уравнения (1), (2) записываются в виде $P = P^{rep} - a/V^2$, $P^{rep} = RT/(V - V_C)$, которые преобразуются в исходное уравнение ВдВ: $P = RT/(V - V_C) - a/V^2$.

Поясним отражение моделью мВдВ сжимаемости жидкости при низких значениях T . Если использовать вместо функции $V_C(P^{rep})$ (которая монотонно убывает с увеличением P^{rep}) обратную для нее функцию $P^{rep}(V_C)$, то в переменных V_C , T соотношения (1), (2) можно записать в форме

$$P = P^{rep}(V_C) + P^{att}(V, T), \quad (3)$$

$$V = V_C + RT/P^{rep}(V_C). \quad (4)$$

Из (4) при $T = 0$ следует, что $V = V_C$, и соотношение (3) представляет собой в этом случае уравнение для «холодного» давления P_{cold} :

$$P_{cold}(V) = P^{rep}(V) + P^{att}(V, T = 0). \quad (5)$$

При надлежащем выборе эмпирических зависимостей $P^{att}(V, T)$ и $P^{rep}(V_C)$ (или, что эквивалентно, вместо нее функции $V_C(P^{rep})$) с помощью (5) можно отразить сжимаемость жидкого вещества при $T = 0$ и других относительно низких температурах (что не допускает модель ВдВ, в которой сжатие жидкости до объема $V < V_C = \text{const}$ невозможно).

Свободная энергия F жидкой фазы определяется (в собственных для нее переменных V , T — совместно с формулой (2)) выражением

$$F = E^{rep}(P^{rep}) + E^{att}(V, T) - RT \ln(eT^{5/2} r \sigma_0(T) / P^{rep}), \quad (6)$$

где

$$E^{rep}(P^{rep}) = - \int_0^{P^{rep}} P^{rep} \left(\frac{dV_C(P^{rep})}{dP^{rep}} \right) dP^{rep}, \quad (7)$$

$$E^{att}(V, T) = - \int_{\infty}^V P^{att}(V, T) dV, \quad (8)$$

$e = 2.718\dots$; $r = k^{5/2}(m/2\pi\hbar^2)^{3/2}$, k — постоянная Больцмана, $m = AW/N_A$ — атомная масса (N_A — число Авогадро), \hbar — постоянная Планка; $\sigma_0(T)$ — внутренняя статистическая сумма индивидуального атома. Интегрирование в (8) проводится при $T = \text{const}$.

В случае $V_C = \text{const}$ модель мВдВ (2), (6) переходит в модель ВдВ и подобно ей отражает испарение жидкости. При $V \rightarrow \infty$ она переходит в УРС идеального одноатомного газа (как и модель ВдВ).

С помощью (2), (6) рассчитывается энтропия $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$:

$$S = \int_{\infty}^V \frac{\partial P^{att}}{\partial T} dV + R \ln \left(\frac{T^{5/2} r \sigma_0(T)}{P^{rep}} \right) + R \frac{d \ln(T^{5/2} r \sigma_0(T))}{d \ln T}, \quad (9)$$

а также рассчитываются давление $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ (выражение для P совпадает с (1)), внутренняя энергия $E = F + TS$ и потенциал Гиббса $\Phi = E - TS + PV$.

Наиболее удобными переменными модели (2), (6) являются P^{rep} , T . Сначала из (2) по ним находится значение $V = V(P^{rep}, T)$, после чего по вышеприведенным формулам вычисляются $P = P(P^{rep}, T)$ (1), $F = F(P^{rep}, T)$ (6), $S = S(P^{rep}, T)$ (9), $E = E(P^{rep}, T)$, $\Phi = \Phi(P^{rep}, T)$. Исключение величины P^{rep} из какой-либо пары этих соотношений (например, из пары $V = V(P^{rep}, T)$ и $P = P(P^{rep}, T)$) приводит к обычным связям: $V = V(P, T)$, $S = S(P, T)$, $\Phi = \Phi(P, T)$ и т. д.

Модель (2), (6) конкретизируется функциями $P^{att}(V, T)$, $V_C(P^{rep})$, $\sigma_0(T)$. Далее при описании процедуры построения многофазного УРС Vi они считаются заданными (приводятся в следующем параграфе), т. е. УРС жидкости рассматривается как определенное.

Для представления УРС твердых фаз используется модель сжимаемого коволюма [19] (формулы подчиняются термодинамическим соотношениям $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$, $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$):

$$V^i = V_C^i(P) + RT/(P + P_*^i), \quad (10)$$

$$S^i = S_0^i + \int_{T_0}^T \frac{C_p^i(T')}{T'} dT' - R \ln \left(1 + \frac{P}{P_*^i} \right), \quad (11)$$

$$\Phi^i = \Phi_0^i + \int_{P_0^i}^P V_C^i(P) dP + RT \ln \left(1 + \frac{P}{P_*^i} \right) - \int_{T_0}^T \left(\int_{T_0}^{T'} \frac{C_p^i(T'')}{T''} dT'' \right) dT' - S_0^i(T - T_0). \quad (12)$$

Здесь $i = \text{I, II, III, IV, V}$ — номер твердой фазы; $T_0 = 298 \text{ K}$; $C_p^i(T) = T \left(\frac{\partial S^i}{\partial T} \right)_P$ — изобарическая теплоемкость при $P = 1 \text{ атм} = 1.01325 \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}$ (далее малым отличием свойств твердого вещества при $P = 1 \text{ атм}$ и $P = 0$ пренебрегается); $V_C^i(P)$ — коволюмы твердых фаз (определяющие их объем при $T = 0 \text{ K}$); P_*^i , S_0^i , P_0^i , $\Phi_0^i = \text{const}$. Параметр P_*^i контролирует коэффициент теплового расширения фазы i при относительно небольших значениях P , в частности при $P = 0$. УРС i -й твердой фазы в виде (10)–(12) конкретизируется величинами P_*^i , S_0^i , $C_p^i(T)$, P_0^i , Φ_0^i и $V_C^i(P)$

($\Phi_C^i(P) = \Phi_0^i + \int_{P_0^i}^P V_C^i(P) dP$). Наиболее удобными переменными УРС (10)–(12) являются P , T .

Для дальнейшего описания способа определения многофазного УРС Vi используется схематический рис. 2.

При термодинамическом равновесии фаз равны их потенциалы Гиббса:

$$\Phi^i(P, T) = \Phi^j(P, T), \quad (13)$$

где $i, j = \text{I, II, III, IV, V, L}$. Следствием (13) является уравнение Клапейрона — Клаузиуса

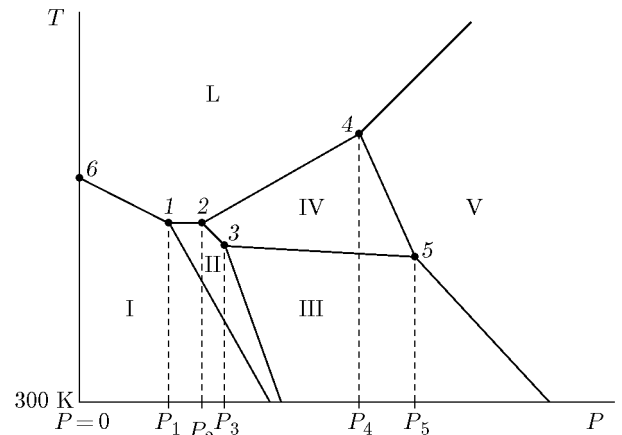


Рис. 2. Схематическая фазовая диаграмма Vi

$$\frac{dT^{i,j}(P)}{dP} = \frac{V^j - V^i}{S^j - S^i}, \quad (14)$$

где $T^{i,j}(P)$ — температура на линии равновесия фаз i и j (удовлетворяющая уравнению (13)), величины V^j , V^i и S^j , S^i относятся к состояниям на этой линии.

При конструировании многофазного УРС, наряду с УРС жидкости в виде (2), (6), считаются фиксированными (заданными) также следующие характеристики УРС твердых фаз в формулах (10)–(12) и фазовых границ на рис. 2:

- (a) значение $V_C^i(P=0)$ фазы $i = I$,
- (b) параметры P_*^i фаз $i = I, II, III, IV, V$,
- (c) функции $C_p^i(T)$ фаз $i = I, II, III, IV, V$,
- (d) линии (функции P) фазового равновесия $T^{i,j}(P)$ при $i, j = I, II, III, IV, V, L$, пересечение которых определяет значения $P_1, P_2; P_3, P_4, P_5$ и $T_1, T_2; T_3, T_4, T_5$ в тройных точках 1–5. Линии $T^{i,j}(P)$, разделяющие твердые фазы между собой (например, $T^{I,II}(P)$), далее представляются полиномами вида

$$T^{i,j}(P) = T_m + a_m(P - P_m) + b_m(P - P_m)^2 + c_m(P - P_m)^3, \quad (15)$$

где T_m, P_m — температура и давление в тройной точке с номером m ($m = 1-5$); $a_m, b_m, c_m = \text{const}$.

Приняты следующие значения нижнего предела интегралов по P в (12): $P_0^I = 0$, $P_0^{II} = P_1$, $P_0^{III} = P_3$, $P_0^{IV} = P_2$, $P_0^V = P_4$.

Конкретизация параметров и функций, фигурирующих в п. (a)–(d), дана в следующем параграфе.

Далее реализуется следующий алгоритм определения в (10)–(12) величин S_0^i , Φ_0^i , $V_C^i(P)$

и $\Phi_C^i(P) = \Phi_0^i + \int_{P_0^i}^P V_C^i(P) dP$ при $i = I-V$, кото-

рые определяют УРС твердых фаз (10)–(12) и, как следствие, полное многофазное УРС (с учетом известного УРС жидкости и информации п. (a)–(d)).

Из (10) с помощью величин $V_C^I(P=0)$ и P_*^I находится объем V^I ($P=0, T^{I,L}(P=0)$) фазы I на линии плавления I–L при $P=0$ (в точке 6 на рис. 2, характеризуемой параметрами $P=0, T^{I,L}(P=0)$). УРС жидкости определяет значения V^L ($P=0, T^{I,L}(P=0)$) и

S^L ($P=0, T^{I,L}(P=0)$) в точке 6. После этого

из уравнения (14) $\frac{dT^{I,L}(P)}{dP} = \frac{V^I - V^L}{S^I - S^L}$, при-

меняемого в точке 6, находится значение S^I в этой точке. С помощью S^I и (11) (где P и T отвечают состоянию в точке 6 рис. 2) определяется константа S_0^I в (11). Это делает определенными функцию $S^I(P, T)$ (11) и последнее слагаемое в выражении $\Phi^I(P, T)$ (12). Затем из уравнения $\Phi^I(P=0, T^{I,L}(P=0)) = \Phi^L(P=0, T^{I,L}(P=0))$ (условия (13) для точки 6 на рис. 2) находится Φ_0^I в (12). Далее из уравнения (13) $\Phi^I(P, T^{I,L}(P)) = \Phi^L(P, T^{I,L}(P))$, рассматриваемого вдоль заданной линии равнове-

сия $T^{I,L}(P)$, определяется функция $\int_0^P V_C^I(P) dP$

в (12) на участке $0 \leq P \leq P_1$ (см. рис. 2). Тем самым конкретизируется вся термодинамическая функция $\Phi^I(P, T)$ (12) при $0 \leq P \leq P_1$. Сама коволюмная функция $V_C^I(P)$ на участке $0 \leq P \leq P_1$ определяется из уравнения $\frac{dT^{I,L}(P)}{dP} = \frac{V^I - V^L}{S^I - S^L}$ (14), где $V^I = V_C^I(P) + RT^{I,L}(P)/(P + P_*^I)$ (остальные величины как функции P в этом уравнении известны). В результате УРС фазы I при $0 \leq P \leq P_1$ (см. рис. 2) полностью определено. Причем оно таково, что плавление фазы I происходит вдоль заданной линии $T^{I,L}(P)$.

На следующем шаге рассматривается тройная точка 1 (с параметрами P_1, T_1 , рис. 2). В ней выполняются уравнения

$$\frac{dT^{I,L}(P)}{dP} = \frac{V^I - V^L}{S^I - S^L},$$

$$\frac{dT^{II,L}(P)}{dP} = \frac{V^{II} - V^L}{S^{II} - S^L},$$

$$\frac{dT^{I,II}(P)}{dP} = \frac{V^I - V^{II}}{S^I - S^{II}}.$$

В них известны все величины, кроме V^{II} и S^{II} . Исключение величины V^{II} из двух последних уравнений определяет значение

$$S^{II} = \left(V^L - V^I - S^L \frac{dT^{II,L}(P)}{dP} + S^I \frac{dT^{I,II}(P)}{dP} \right) /$$

$$/\left(\frac{dT^{I,II}(P)}{dP} - \frac{dT^{II,L}(P)}{dP}\right)$$

в точке 1. Оно и уравнение (11) (где $P = P_1$, $T = T_1$) позволяют найти константу S_0^{II} в (11). Далее тем же способом, как для фазы I при $0 \leq P \leq P_1$, на основе заданной линии плавления

$$T^{II,L}(P) \text{ находятся величины } \Phi_0^{II}, \int_{P_0^{II}}^P V_C^{II}(P) dP$$

и $V_C^{II}(P)$ на участке $P_1 \leq P \leq P_2$ (см. рис. 2), что определяет УРС (10)–(12) фазы II в этом интервале давления.

Применение способа, аналогичного описанному для точки 1, в тройной точке 2 (см. рис. 2) позволяет определить УРС фазы IV на участке $P_2 \leq P \leq P_4$ (с привлечением линии $T^{IV,L}(P)$). Повторение той же процедуры в точке 4 определяет УРС фазы V при $P \geq P_4$ (с привлечением линии $T^{V,L}(P)$).

Далее доопределяется (т. е. находятся функции $\int_{P_0^{IV}}^P V_C^{IV}(P) dP$ и $V_C^{IV}(P)$) УРС фа-

зы IV на участке $P_4 \leq P \leq P_5$. Это реализуется с помощью уже известного УРС фазы V и заданной линии равновесия $T^{IV,V}(P)$ на основе уравнений $\Phi^{IV}(P, T^{IV,V}(P)) = \Phi^V(P, T^{IV,V}(P))$ и $\frac{dT^{IV,V}(P)}{dP} = \frac{V^{IV} - V^V}{S^{IV} - S^V}$. Аналогичным образом доопределяются УРС фазы II на участке $P_2 \leq P \leq P_3$ (с помощью уже известного УРС фазы IV и заданной линии равновесия $T^{II,IV}(P)$) и УРС фазы I на участке $P_2 \leq P \leq P_3$ (с помощью уже известного на этом участке УРС фазы II и заданной линии равновесия $T^{I,II}(P)$).

Затем в тройной точке 3 проводятся действия, аналогичные реализованным в тройных точках 1, 2, 4, в результате которых определяются значения S_0^{III} , Φ_0^{III} , что позволяет на основе УРС фазы IV и линии равновесия $T^{III,IV}(P)$ найти величины $\int_{P_0^{III}}^P V_C^{III}(P) dP$ и $V_C^{III}(P)$ при

$P_3 \leq P \leq P_5$, т. е. определить УРС фазы III на этом участке давления. Знание УРС фазы III позволяет доопределить УРС фазы II при $P \geq P_3$ (с привлечением линии $T^{II,III}(P)$). С помо-

щью УРС фазы II доопределяется (с привлечением линии $T^{I,II}(P)$) УРС фазы I при $P \geq P_3$.

На последнем шаге доопределяется УРС фазы III при $P \geq P_5$ с помощью известного УРС фазы V и заданной линии $T^{III,V}(P)$. При этом, поскольку значения V^{III} , S^{III} , V^V , S^V в точке 5 рис. 2 известны (определяются известным УРС фазы V при $P \geq P_4$ и известным УРС фазы III на участке $P_3 \leq P \leq P_5$ по значениям P_5 , T_5 в точке 5), то линия $T^{III,V}(P)$ задается (п. (d)) таким образом, чтобы ее наклон (величина $a_{m=5}$ в (15)) в точке 5 удовлетворял условию

$$\left(\frac{dT^{III,V}(P)}{dP}\right)_{P=P_5} = \frac{V^{III} - V^V}{S^{III} - S^V}.$$

Отметим следующее свойство рассматриваемого способа определения коволюмов. Функции $V_C^I(P)$ при $P = P_1$, $V_C^{II}(P)$ при $P = P_2$ и $P = P_3$, $V_C^{IV}(P)$ при $P = P_4$ и $V_C^{III}(P)$ при $P = P_5$ непрерывны, но их производные $\frac{dV_C^i(P)}{dP}$ при свободно (без ограничений в (15)) назначенных линиях равновесия $T^{i,j}(P)$ могут иметь разрыв (скачок скорости звука). В описанной выше процедуре при последовательном обращении к тройным точкам 1–5 на рис. 2 (когда, в частности, последовательно определяются константы S_0^{II} , S_0^{IV} , S_0^V , S_0^{III} и $a_{m=5}$) разрывы устраняются следующим образом. В точке 1 действия таковы. Известное УРС фазы I при $0 \leq P \leq P_1$ позволяет определить значение $\frac{dV_C^I(P)}{dP}$ при $P \rightarrow P_1$ снизу. В выраже-

ние, определяющее $\frac{dV_C^I(P)}{dP}$ при $P \rightarrow P_1$ сверху (на участке $P_1 \leq P \leq P_2$ рис. 2), входит величина $\left(\frac{d^2 T^{I,II}(P)}{dP^2}\right)_{P=P_1} = 2b_{m=1}$. Значение $b_{m=1}$ определяется из условия совпадения производных $\frac{dV_C^I(P)}{dP}$ в пределах $P \rightarrow P_1$ снизу и сверху. При этом остальные параметры линии $T^{I,II}(P)$ (15) фиксированы. Тем самым устраняется разрыв $\frac{dV_C^I(P)}{dP}$ в точке 1. Аналогичным образом при устранении разрывов других $\frac{dV_C^i(P)}{dP}$ определяются значения $b_{m=2}$ линии $T^{II,IV}(P)$, $b_{m=4}$ линии $T^{IV,V}(P)$, $b_{m=3}$ линии $T^{I,II}(P)$ и $b_{m=5}$ линии $T^{III,V}(P)$. Во всех этих

процедурах линии $T^{I,L}(P)$, $T^{II,L}(P)$, $T^{IV,L}(P)$, $T^{V,L}(P)$, $T^{III,IV}(P)$ задаются без ограничений.

Описанная схема полностью определяет УРС всех твердых фаз (10)–(12), что совместно с заданным УРС жидкости полностью определяет рассматриваемое здесь многофазное УРС с фиксированными (заданными) линиями фазового равновесия $T^{i,j}(P)$ (см. рис. 2).

Наиболее удобными переменными полного УРС, как и УРС жидкости, являются величины P^{rep} , T при условии, что четыре линии плавления $T^{I,L}(P)$, $T^{II,L}(P)$, $T^{IV,L}(P)$ и $T^{V,L}(P)$ на рис. 2 (которые задействованы в процедуре расчета функций $\Phi_C^i(P)$ и $V_C^i(P)$ для фаз $i = I, II, IV, V$) представлены в параметрическом виде посредством четырех функций $T^{I,L}(P^{rep})$, $T^{II,L}(P^{rep})$, $T^{IV,L}(P^{rep})$ и $T^{V,L}(P^{rep})$ (им отвечают четыре диапазона $P^{rep} = P_0^{rep} \div P_1^{rep}$, $P^{rep} = P_1^{rep} \div P_2^{rep}$, $P^{rep} = P_2^{rep} \div P_4^{rep}$ и $P^{rep} \geq P_4^{rep}$). С помощью этих четырех функций из (1), (2) находятся отвечающие им четыре функции давления на линиях плавления $P(P^{rep}) = P(P^{rep}, T^{i,L}(P^{rep}))$, $i = I, II, IV, V$, определенные соответственно в диапазонах $P = 0 \div P_1$, $P = P_1 \div P_2$, $P = P_2 \div P_4$, $P \geq P_4$ на рис. 2. Например, в интервале $P^{rep} = P_0^{rep} \div P_1^{rep}$ температурной функции $T^{I,L}(P^{rep})$ отвечает рассчитываемая с помощью УРС жидкости (1), (2) функция давления $P(P^{rep}) = P(P^{rep}, T^{I,L}(P^{rep}))$. Она совместно с функцией $T^{I,L}(P^{rep})$ определяет температуру плавления фазы I $T^{I,L}(P)$ в интервале $P = 0 \div P_1$.

Если при заданной переменной P^{rep} (значение которой относится к одному из четырех вышеуказанных диапазонов) значение второй переменной T оказывается больше соответствующей температуры плавления (например, $T > T^{I,L}(P^{rep})$, что эквивалентно выполнению условия $T > T^{I,L}(P)$, где $P = P(P^{rep}, T^{I,L}(P^{rep}))$), то расчеты проводятся на основе УРС жидкости (2), (6). В противном случае — по УРС твердого вещества на основе формул (10)–(12), в которых $P = P(P^{rep}, T^{i,L}(P^{rep}))$ (где $i = I, II, IV, V$) — давление на одной из четырех линий плавления, определяемой принадлежностью P^{rep} к одному из четырех названных диапазонов. Твердая фаза, отвечающая переменной $T < T^{i,L}(P^{rep})$ ($i = I, II, IV, V$) выбирается исходя из сопоставления ее значения с температурами $T^{i,j}(P)$.

В областях смеси фаз УРС строится на основе аддитивных соотношений для экстенсивных характеристик V , S , E .

Положительным качеством описанного УРС является его аналитичность в переменных P^{rep} , T .

КОНКРЕТИЗАЦИЯ УРС ВИСМУТА

В этом параграфе приводятся выражения для функций, определяющих многофазное УРС Bi, и их параметры. Их размерность соответствует выражению термодинамических величин в следующих единицах: P , P^{rep} , P^{att} — [ГПа]; V , V_C — [см³/г]; $C_p(T)$, S — [кДж/(г·К)]; Φ , E — [кДж/г], T — [К].

Для притяжения в (1), (8) использовалось выражение

$$P^{att}(V, T) = -A \frac{\chi \exp(-\lambda T) + 1}{\chi + 1} \left(\frac{V_{00}}{V} \right)^n \quad (16)$$

с параметрами $A = 6.95574$, $\chi = 0.3$, $\lambda = 0.00025$, $V_{00} = 0.094473$, $n = 1.66152$.

В (2), (7) коволюм $V_C(P^{rep})$ представлялся различными функциями на двух участках (на их границе функции «сшиты» по их значениям, первым и вторым производным):

$$1) \quad 0 < P^{rep} < P_{1,0}^{rep} = 243.4508 :$$

$$V_C(P^{rep}) = V_{00}(1 - \ln(P^{rep}/A)/\nu), \quad (17)$$

где A , V_{00} — константы в (16), $\nu = 6.483085$,

$$2) \quad P_{1,0}^{rep} < P^{rep} < P_{2,0}^{rep} = 700 :$$

$$V_C(P^{rep}) = v_1/(P^{rep})^{v_2} + v_3/(P^{rep})^{v_4}, \quad (18)$$

где $v_1 = -488.1949$, $v_2 = 2.33789$, $v_3 = 0.395847$, $v_4 = 0.4$.

Статсумма в (6) ограничивалась первым слагаемым, $\sigma_0(T) = 4$ [20].

Принято $V_C^I(P = 0) = 0.10088$ (п. (а)).

Использовались следующие значения параметров P_*^i (п. (б)) для фаз I–V соответственно: 10.503, 3.9205, 6.126, 4.020, 3.465.

Теплоемкости $C_p^i(T)$ в (11), (12) (п. (с)) представлялись в виде

$$C_p^i(T) = C_0^i + C_1^i T. \quad (19)$$

В этом случае интегралы по T в (11), (12) вычисляются явно. Принято $C_0^i = 1.19 \cdot 10^{-4}$ ($= 3R$) при $i = I-V$, $C_1^I = 2.66 \cdot 10^{-8}$, $C_1^i = 0$ при $i = II-V$.

Параметры в формуле (21)

Фаза	f_1^i	f_2^i	f_3^i	f_4^i
$i = \text{I}$	0.03349	0.20364	0.00300	6.17075
$i = \text{II}$	0.01049	0.02377	0.01301	8.58075
$i = \text{IV}$	-0.00679	0.01119	0.02878	9.23075
$i = \text{V}$	-0.01097	0.07855	0.03437	11.13075

Линии плавления $T^{i,L}(P^{rep})$ ($i = \text{I}, \text{II}, \text{IV}, \text{V}$; п. (d)) представлялись в виде

$$T^{i,L}(P^{rep}) = P^{rep} V_C(P^{rep}) F^i(P^{rep}) / R, \quad (20)$$

где $V_C(P^{rep})$ — (16), (17), функция $F^i(P^{rep})$ определяется выражением

$$F^i(P^{rep}) = f_1^i \exp(-f_2^i(P^{rep} - f_4^i)) + f_3^i \quad (21)$$

с коэффициентами, приведенными в таблице. Параметры $f_4^{\text{I}}, f_4^{\text{II}}, f_4^{\text{IV}}, f_4^{\text{V}}$ тождественны параметрам $P_0^{rep}, P_1^{rep}, P_2^{rep}, P_4^{rep}$, упоминавшимся в конце предыдущего параграфа. Значению переменной $P^{rep} = P_0^{rep}$ соответствуют значения $T^{\text{I,L}} = T_6 = 544.5$ и $P = 0$ (параметры точки 6 на рис. 2); значению $P^{rep} = P_1^{rep}$ — значения $T^{\text{II,L}} = T_1 = 463.29$ и $P_1 = 1.6905$ (параметры точки 1); значению $P^{rep} = P_2^{rep}$ — значения $T^{\text{IV,L}} = T_2 = 461.09$ и $P_2 = 2.187$ (параметры точки 2); значению $P^{rep} = P_4^{rep}$ — значения $T^{\text{V,L}} = T_4 = 571.04$ и $P_4 = 3.777$ (параметры точки 4).

В случае $P^{rep} \gg f_4^{\text{V}}$ (большие значения P) уравнения (1), (2), (20), (21) для $i = \text{V}$ дают следующую связь объема жидкости на линии плавления $V^{melt,L}$ с $V_C(P^{rep})$:

$$(V^{melt,L} - V_C(P^{rep})) / V_C(P^{rep}) = \text{const.} \quad (22)$$

То есть плавление происходит, когда движению атомов доступна постоянная доля свободного объема. Это является [14–16] аналогом критерия плавления Линдемманна.

Линии равновесия I–II, II–IV, II–III, III–IV, IV–V, III–V (п. (d); (15)) представлялись выражениями:

$$T^{\text{I,II}}(P) = T_1 - 178(P - P_1) - 7.1477(P - P_1)^2,$$

$$T^{\text{II,IV}}(P) = T_2 - 190(P - P_2) + 10.9964(P - P_2)^2,$$

$$T^{\text{II,III}}(P) = T_3 - 350(P - P_3) +$$

$$+ 88.5944(P - P_3)^2 - 50(P - P_3)^3$$

$$(T_3 = 453.26, P_3 = 2.2284),$$

$$T^{\text{III,IV}}(P) = T_3 - 3(P - P_3),$$

$$T^{\text{IV,V}}(P) = T_4 - 40(P - P_4) - 26.6817(P - P_4)^2,$$

$$T^{\text{III,V}}(P) = T_5 - 39.9057(P - P_5) -$$

$$- 9.3759(P - P_5)^2$$

$$(T_5 = 443.94, P_5 = 5.3351).$$

Значения приведенных определяющих параметров подбирались исходя из, по возможности, оптимального описания многофазным УРС совокупности экспериментальных данных (за исключением данных по ударному сжатию пористого Bi).

УЧЕТ ИОНИЗАЦИИ

При описании свойств жидкого и газообразного Bi при высоких температурах использовалась представленная в [13–18] модель мВдВ с учетом термической ионизации, обобщающая модель (2), (6) и переходящая в нее при низких температурах. Ее переменными являются величины P^{rep} , T , количество атомов и ионов N_k ($k = 0$ — атом, $k = 1, 2, 3, \dots$ — ион) и количество электронов N_e . В состоянии термодинамического равновесия значения N_k , N_e определяются из уравнений типа уравнений ионизационного равновесия Саха [21], которые переходят в последние при $V \rightarrow \infty$. При этом модель переходит в УРС смеси идеальных газов ионов и электронов. Для определения модели, кроме приведенных в предыдущем параграфе параметров жидкости, требуются потенциалы ионизации атомов и ионов I_k и статвеса основных состояний этих частиц $g_{k,0}$. Они были взяты из [20]. В рассматриваемых далее случаях термическая ионизация существенна при $P > 100$ ГПа на основной ударной адиабате Bi, при ударном сжатии пористых образцов и при изоэнтропической разгрузке из состояний с высокой исходной температурой. Вдоль кривой плавления она мала и ее можно не учитывать.

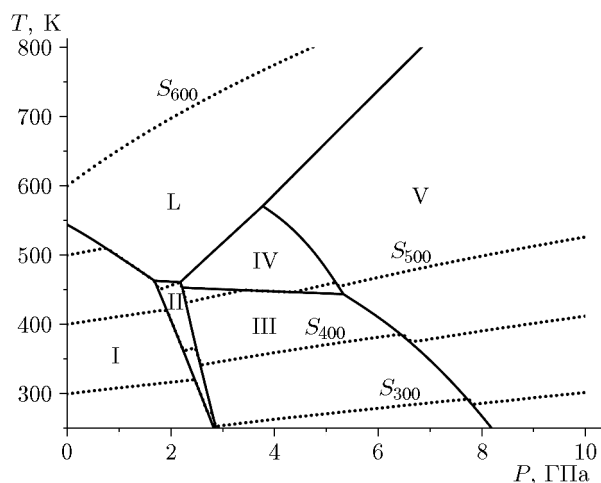


Рис. 3. Фазовая диаграмма (сплошные линии) и изоэнтропы (пунктирные линии) УРС Bi настоящей работы

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На рис. 3 приведена фазовая диаграмма построенного УРС Bi. В целом она близка к представленной на рис. 1 диаграмме [3], хотя точного ее описания достичь не удалось. В частности, модельные тройные точки 1 и 2 смещены в сторону меньшего давления (как и тройные точки 1 и 2 диаграммы [2] на рис. 1), а наклон модельной линии плавления $T^{V,L}(P)$ несколько меньше, чем этот наклон по [3] (аналогично наклону данной линии согласно [1]).

На рис. 3 также показаны зависимости $T(P)$ вдоль модельных изоэнтроп S_{300} , S_{400} , S_{500} , S_{600} (на них при $P = 1$ атм значения $T = 300, 400, 500$ и 600 К соответственно). Качественно они подобны представленным в [6]. На отрезках изоэнтроп S_{300} , S_{400} , S_{500} , отвечающих смеси фаз i и j , линия равновесия $T^{i,j}(P)$ между которыми имеет отрицательный наклон, значение T с увеличением P уменьшается. Вдоль изоэнтропы $\frac{dT}{dP} = \frac{\gamma T}{\rho C^2}$, где $C =$

$\sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S}$ — скорость звука, $\gamma = V\left(\frac{dP}{dE}\right)_V$ — коэффициент Грюнайзена. При $\frac{dT^{j,i}(P)}{dP} < 0$ величина $\gamma < 0$ [18], что приводит к падению T при изоэнтропическом сжатии смесового вещества.

На рис. 4 приведены экспериментальные и модельные зависимости плотности $\rho(T)$ при $P = 1$ атм для фазы I и жидкости. Их согласие

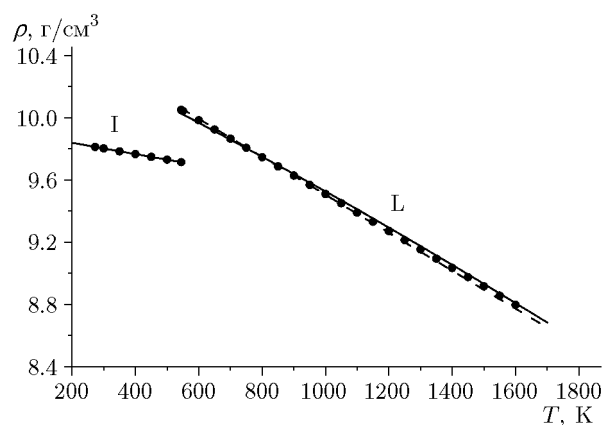


Рис. 4. Зависимость плотности от температуры для фаз I и L при $P = 1$ атм для Bi:

эксперимент: кружки — [22], штриховая линия — [23]; сплошные линии — расчет по УРС

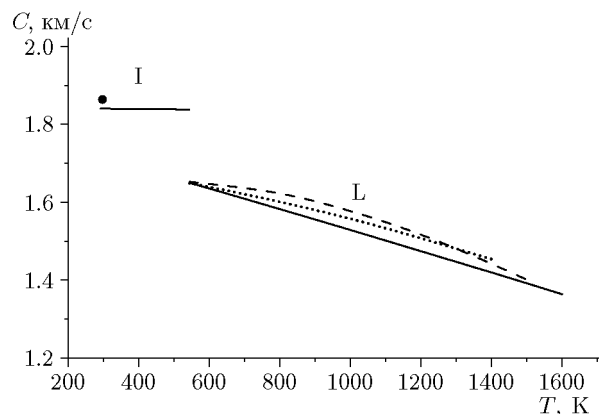


Рис. 5. Зависимость скорости звука от температуры для фаз I и L при $P = 1$ атм для Bi:

эксперимент: кружок — [24], пунктирная линия — [23], штриховая линия — [25]; сплошные линии — расчет по УРС

находится в пределах $\approx 1\%$.

На рис. 5 показаны экспериментальные и модельные зависимости скорости звука $C(T)$ при $P = 1$ атм для фазы I и жидкости. Максимальное расхождение составляет $\approx 3\%$.

При $P = 1$ атм модельная теплоемкость $C_p^I(T)$ согласуется с экспериментальной [26] в диапазоне $T = 300 \div 544.5$ К с точностью $\approx 5\%$. При том же давлении отличие модельного значения $C_p^L(T)$ от рекомендации [23] при $T = 544.5 \div 600$ К составляет $\approx 10 \div 20\%$, при $T = 1000 \div 1800$ К — $\approx 5\%$.

На рис. 6 приведено описание экспериментальных данных [27] по изотермическому ($T = 300$ К) сжатию фаз висмута I, III и V. Согласие

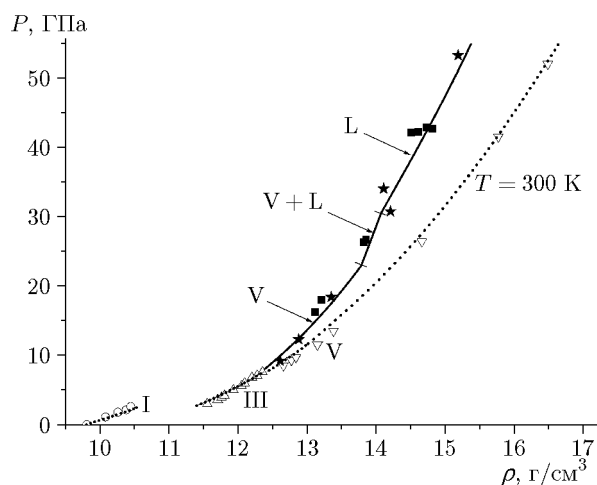


Рис. 6. Зависимость давления от плотности при изотермическом ($T = 300$ K) и ударном ($\rho_0 = 9.8$ г/см³) сжатии Bi при относительно низком давлении:

изотермическое сжатие фаз I, III, V: светлые значки — экспериментальные данные [27], пунктирные линии — расчетные зависимости; ударное сжатие: квадраты — эксперимент [24], звездочки — эксперимент [28], сплошные линии — расчет по УРС для фаз V, L и их смеси V + L

составляет $\approx 1\%$ по плотности ρ .

В состоянии $T = 300$ K, $P = 2.7$ ГПа значение ρ фазы II согласно опытным данным [27] равно 11.06 г/см³, согласно УРС — 11.05 г/см³. При $T = 503$ K, $P = 3.9$ ГПа экспериментальное значение ρ фазы IV составляет 10.52 г/см³ [1], модельное — 10.55 г/см³.

На рис. 6 также представлены результаты эксперимента и расчета вдоль основной ударной адиабаты Bi (до сжатия в опытах висмут находится в фазе I и имеет начальную плотность $\rho_0 = 9.8$ г/см³; при $P = 1$ атм, $T = 300$ K согласно УРС $\rho_0 = 9.802$ г/см³). Модельная ударная адиабата определяется из уравнения [29]

$$E = E_0 + P(1/\rho_0 - 1/\rho)/2, \quad (23)$$

где ρ_0 , E_0 — плотность и энергия вещества согласно УРС перед фронтом ударной волны. Расчетная зависимость на рис. 6 отвечает фазам V и L и их смеси V + L (место перехода отмечено косой чертой). Модель хорошо воспроизводит данные ударно-волновых измерений [24, 28]. По результатам расчета начала плавления отвечает ударное давление $P = 22.9$ ГПа, полное плавление происходит при $P = 30.6$ ГПа. Эти значения согласно моделям

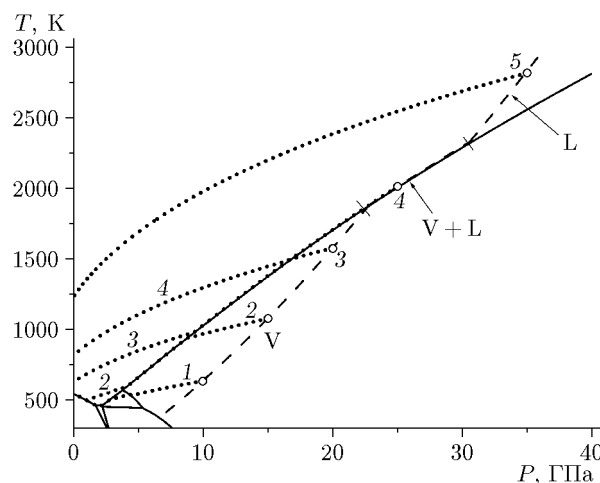


Рис. 7. Расчетная зависимость температуры от давления вдоль основной ударной адиабаты (штриховая линия) и вдоль пяти изоэнтроп разгрузки (пунктирные линии):

сплошные линии — модельные линии равновесия

[7, 8, 10] составляют соответственно 16 и 28, 21 и 31, 16 и 25 ГПа. Можно отметить, что по данным рентгенографических исследований [30, 31] при ударном давлении 22 ГПа висмут еще остается твердым. Поэтому более предпочтительными представляются относительно высокие модельные значения давления начала плавления фазы V.

На рис. 7 приведена расчетная зависимость $T(P)$ вдоль основной ударной адиабаты, а также модельные зависимости $T(P)$ вдоль изоэнтроп разгрузки до $P = 1$ атм из пяти состояний с начальными значениями $P = 10, 15, 20, 25, 35$ ГПа. На изоэнтропах 1 и 2 при разгрузке до $P = 1$ атм реализуется значение $T = 544.5$ K, что отвечает смеси фаз I + L, на изоэнтропах 3–5 разгруженное вещество является жидким. Согласно расчету значение ударного давления, разгрузка из которого приводит к началу плавления фазы I при $P = 1$ атм, составляет 9.2 ГПа, полному плавлению при разгрузке до $P = 1$ атм отвечает давление 17.4 ГПа.

Расчетная зависимость температуры, реализуемой при изоэнтропической разгрузке до $P = 1$ атм, от начального ударного давления (см. рис. 7) приведена на рис. 8 (внизу). На нем также представлены экспериментальные значения этой величины (данные М. Mondot, 1993, цитируются по [10]) и результаты ее расчета по УРС [10]. Рассматриваемое здесь УРС несколь-

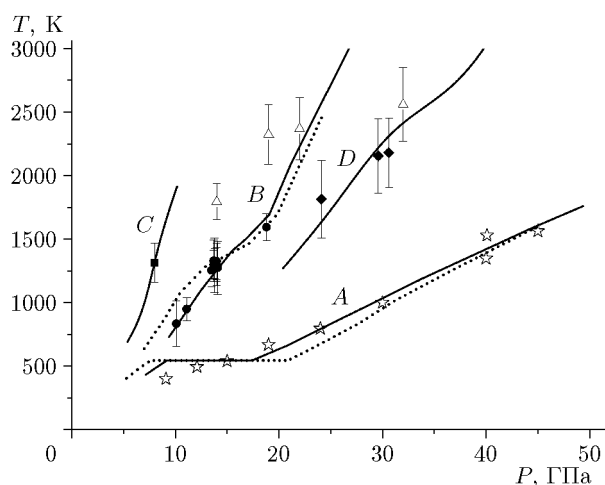


Рис. 8. Зависимость температуры от давления при изоэнтропической разгрузке Вi до $P = 1$ атм (A), разгрузке в преграды LiF (B) и ПММА (C) и нагрузке до преграды из сапфира (D):

эксперимент: звездочки — разгрузка до $P = 1$ атм [10], квадрат — разгрузка в ПММА [32], кружки — разгрузка в LiF [33], ромбы — нагрузка до сапфира [32], треугольники — разгрузка в LiF [34]; сплошные линии — расчет по настоящему УРС, пунктирные линии — расчет по УРС [10] при разгрузке до $P = 1$ атм и в преграду из LiF

ко лучше описывает эксперимент по сравнению с УРС [10]. Оба расчета дают постоянное значение $T = 544.5$ К при $P \approx 10 \div 20$ ГПа. В рассматриваемом УРС интервал постоянства температуры меньше, чем в модели [10]. Можно отметить, что в ходе изоэнтропической разгрузки из состояний с ударным давлением $P < 20$ ГПа вещество претерпевает несколько фазовых переходов (см., например, изоэнтропы 1 и 2 на рис. 7).

На рис. 8 дополнительно представлены экспериментальные данные и расчетные зависимости $T(P)$, реализуемые при изоэнтропической разгрузке ударно-сжатого Вi ($\rho_0 = 9.8$ г/см³) в преграды из LiF и ПММА (оргстекло) и вторичной ударной нагрузке Вi до преграды из сапфира (в этом случае на рис. 8 T — температура Вi на границе с соответствующей преградой, P — давление на этой границе). Для сопоставления расчетов с данными по разгрузке необходимо преобразование модельных изоэнтроп разгрузки от $P(\rho)$ к координатам P, U (U — массовая скорость) и определение точек пересечения зависимостей $P(U)$ с ударными адиабатами преград, вдоль которых ударное давление определяется соотноше-

нием $P(U) = \rho_0 D(U)U$ (ρ_0 — начальная плотность материала преграды, D — волновая скорость в преграде). При расчете величины $U(P)$ вдоль изоэнтроп разгрузки использовалось соотношение Римана [29]

$$U(P) = U_n(P_n) + \int_{P_n}^P \frac{d(P)}{C(P)\rho(P)}, \quad (24)$$

где $U_n(P_n)$ — начальная массовая скорость при начальном ударном давлении P_n . Для преград применялись следующие значения ρ_0 и ударные соотношения $D(U)$ (D, U — км/с): LiF — $\rho_0 = 2.65$ г/см³, $D = 5.13 + 1.310U$ [28], ПММА — $\rho_0 = 1.18$ г/см³, $D = 3.02 + 1.339U - 0.0018U^2$ [28], сапфир — $\rho_0 = 3.98$ г/см³, $D = 8.76 + 0.952U$ (линейная аппроксимация данных [24]). Как видно из рис. 8, рассматриваемое УРС хорошо описывает результаты [32, 33], полученные в экспериментах с LiF, ПММА и сапфиром. Из четырех точек работы [34], характеризующих разгрузку Вi в LiF, расчет воспроизводит лишь две. Аналогичное качество при сопоставлении с данными, полученными в экспериментах с LiF, показывает приведенный на рис. 8 расчет по УРС Вi [10].

На рис. 9 дано описание опытов по ударному сжатию исходно жидкого Вi при начальной плотности $\rho_0 = 9.89$ г/см³ ($T_0 = 673$ К) и исходно пористого Вi при $\rho_0 = 6.62$ г/см³ (по отношению к $\rho_0 = 9.8$ г/см³ пористость $m = 1.48$) и $\rho_0 = 5.10$ г/см³ ($m = 1.92$). При определении модельных ударных зависимостей используется уравнение (23) (значение E_0 в случае исходно пористого Вi полагалось равным E_0 для сплошного материала в нормальных условиях). Представленные на рис. 9 расчеты выполнены по модельному УРС без учета термической ионизации (штриховые линии) и с учетом ее (сплошные линии). Последний вариант явно лучше согласуется с экспериментом с пористыми образцами. Расчетные значения T вдоль ударных адиабат составляют от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч градусов.

На рис. 10 показаны экспериментальные данные и расчетные зависимости по ударному ($\rho_0 = 9.8$ г/см³) и изотермическому ($T = 300$ К) сжатию Вi при высоких давлениях. Изотермический эксперимент воспроизводится с точностью $\approx 2\%$ по ρ . Модельная ударная зависимость описывает эксперимент в пределах

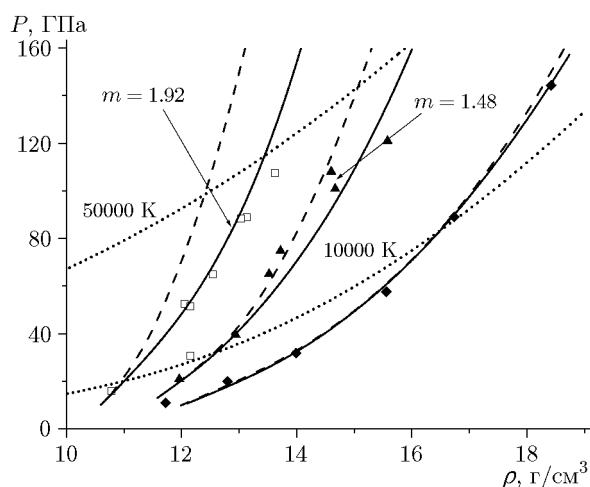


Рис. 9. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии исходно жидкого и пористого Вi:

экспериментальные данные [28]: ромбы — исходно жидкий Вi при $\rho_0 = 9.89 \text{ г/см}^3$, треугольники и квадраты — пористый Вi при $m = 1.48$ и 1.92 соответственно; штриховые и сплошные линии — расчетные ударные адиабаты соответственно без учета и с учетом ионизации при отвечающих эксперименту значениях ρ_0 ; вдоль расчетных ударных адиабат висмут является жидким; пунктирные линии — модельные изотермы $T = 10\,000$ и $50\,000 \text{ К}$

его разброса (до $\approx 5\%$ по ρ). Следует отметить, что при $P \approx 100 \div 150 \text{ ГПа}$ значение ρ по данным [24] систематически больше (на $\approx 2\%$), чем по [28], в то время как при сравнительно малых давлениях (см. рис. 6) данные этих работ хорошо согласуются друг с другом. Причина этого различия не ясна, и описание эксперимента проводилось с использованием осредненных данных. Не исключено, что расчетная ударная адиабата Вi при высоких давлениях требует некоторого ужесточения.

В [28] представлены результаты опытов по изэнтропической разгрузке исходно сплошного ($m = 1$) и пористого ($m = 2.45$) ударно-сжатого Вi. Их описание с помощью рассматриваемого УРС дано на рис. 11. Четыре изэнтропы S_1 – S_4 определяют разгрузку при $m = 1$, две изэнтропы S_5 , S_6 — при $m = 2.45$. При расчетах изэнтроп использовалось соотношение (24). Исходные состояния для разгрузки (P_n , U_n в (24)) определялись из условия совпадения экспериментальных (приводятся в [28]) и расчетных значений волновой скорости D при ударном сжатии. Описание эксперимента по разгрузке находится на уровне его погрешно-

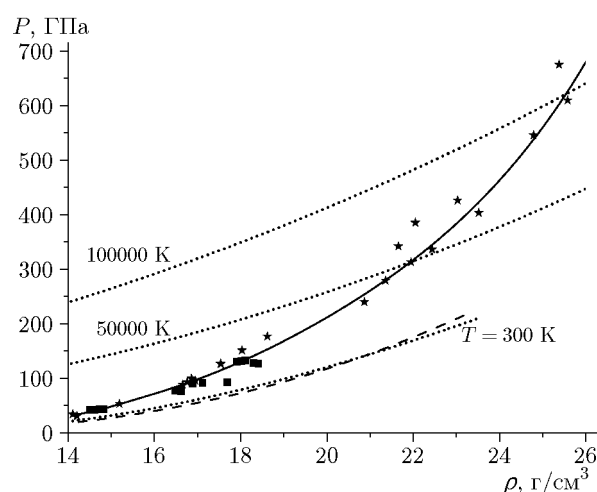


Рис. 10. Зависимость давления от плотности при изотермическом и ударном ($\rho_0 = 9.8 \text{ г/см}^3$) сжатии Вi при высоком давлении:

штриховая линия — эксперимент [4] при $T = 300 \text{ К}$; квадраты и звездочки — ударный эксперимент [24] и [28] соответственно; сплошная линия — расчетная ударная адиабата; пунктирные линии — модельные изотермы $T = 300$, $50\,000$ и $100\,000 \text{ К}$

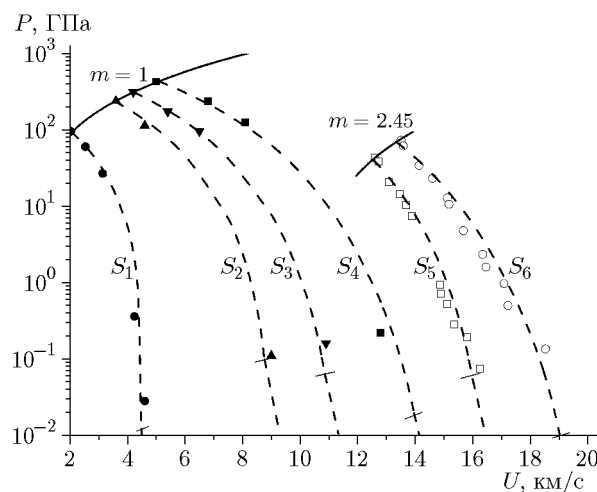


Рис. 11. Зависимость давления от массовой скорости при изэнтропической разгрузке ударно-сжатого Вi при $m = 1$ и 2.45 :

данные при $m = 2.45$ сдвинуты на 10 км/с вправо; значки — эксперимент по разгрузке [28]; штриховые линии — расчетные изэнтропы, сплошные линии — расчетные ударные адиабаты $m = 1$ и $m = 2.45$

сти (несколько процентов по U). На расчетных изэнтропах кривой отмечены места начала испарения Вi (перехода однофазного вещества в смесь фаз жидкость + газ). По расчету излом изэнтроп S_2 , S_3 , S_5 происходит при относительно высоком давлении ($\sim 0.1 \text{ ГПа}$), что

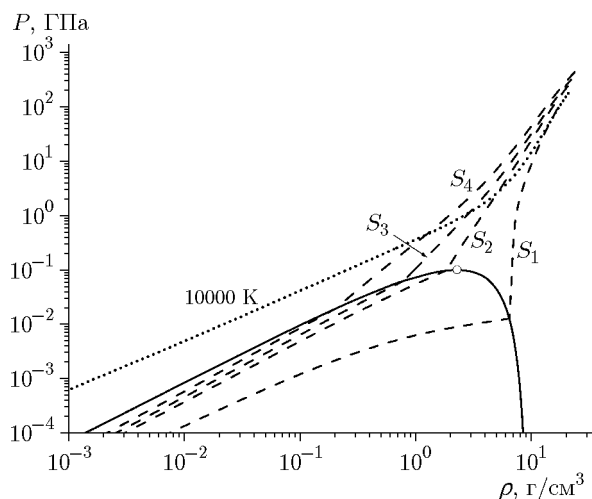


Рис. 12. Зависимость давления от плотности при изоэнтропической разгрузке ударно-сжатого Вi при $m = 1$ (штриховые линии) и вдоль кривой равновесия жидкость — газ (сплошная линия):

кружок — модельная критическая точка, пунктирная линия — модельная изотерма $T = 10\,000\text{ K}$

согласуется с расчетом по УРС Вi [11].

Изоэнтропы S_1 – S_4 представлены в координатах P , ρ на рис. 12. Там же показаны расчетные кривая равновесия жидкость — газ и критическая точка. Кривая равновесия определена на основе правила площадей Максвелла, параметры критической точки — из условий

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Модельные параметры критической точки составляют $T_C = 4334\text{ K}$, $P_C = 0.101\text{ ГПа}$, $\rho_C = 2.28\text{ г/см}^3$. По оценке [23] они равны $T_C = 4500 \pm 500\text{ K}$, $P_C = 0.135 \pm 0.015\text{ ГПа}$, $\rho_C = 2.66 \pm 0.2\text{ г/см}^3$. Изоэнтропа S_1 на рис. 12 является докритической (при ее пересечении кривой испарения значение $\rho > \rho_C$), изоэнтропы S_2 – S_4 — закритическими (к тому же типу относятся изоэнтропы S_5 , S_6 на рис. 11). По расчету давление на основной ($m = 1$) ударной адиабате Вi, при изоэнтропической разгрузке из которого вещество попадает в критическую точку, составляет 218 ГПа.

Согласно настоящему УРС при $P = 1\text{ атм}$ температура испарения равна 1862 К, энтальпия испарения — 0.847 кДж/г. Они близки к значениям 1831 К и 0.856 кДж/г [23], определенным на основе экспериментальных данных. Расчетные значения ударного давления

при $m = 1$, отвечающие началу и концу испарения при изоэнтропической разгрузке до $P = 1\text{ атм}$ ($T = 1862\text{ K}$), равны 52.3 и 1118 ГПа соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построено полуэмпирическое УРС висмута, отражающее свойства пяти твердых фаз, жидкости и газа. Выполнено сопоставление результатов модельных расчетов с данными опытов по изотермическому и ударному сжатию и изоэнтропической разгрузке в области состояний от нормальных условий до давлений $\approx 1\text{ ТПа}$ и температур $\approx 10^5\text{ K}$. Описание экспериментальных результатов, как правило, находится на уровне точности измерений. При малых плотностях модельное уравнение переходит в УРС идеального газа по Саха. Разработанное УРС может быть использовано при моделировании поведения висмута в твердом, жидком и газообразном состояниях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen J. H., Iwasaki H., Kikegawa T. Structural study of the high-pressure-high-temperature phase of bismuth using high energy synchrotron radiation // J. Phys. Chem. Solids. — 1997. — V. 58, N 2. — P. 247–255. — DOI: 10.1016/S0022-3697(96)00119-9.
2. Tonkov E. Yu., Ponyatovsky E. G. Phase Transformations of Elements under High Pressure. — 1st ed. — Boca Raton: CRC Press, 2004.
3. Ono S. High-pressure phase transition of bismuth // High Pressure Res. — 2018. — V. 38, N 4. — P. 414–421. — DOI: 10.1080/08957959.2018.1541456.
4. Akahama Y., Kawamura H., Singh A. K. Equation of state of bismuth to 222 GPa and comparison of gold and platinum pressure scales to 145 GPa // J. Appl. Phys. — 2002. — V. 92, N 10. — P. 5892–5897. — DOI: 10.1063/1.1515378.

5. **Johnson J. N., Hayes D. B., Asay J. R.** Equations of state and shock-induced transformations in solid I — solid II — liquid bismuth // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1974. — V. 35, N 4. — P. 501–515. — DOI: 10.1016/S0022-3697(74)80004-1.
6. **Kane J. O., Smith R. F.** Modeling non-equilibrium phase transitions in isentropically compressed Bi // *AIP Conf. Proc.* — 2006. — V. 245, N 1. — P. 244–247. — DOI: 10.1063/1.2263309.
7. **Cox G. A.** A multi-phase equation of state for bismuth // *AIP Conf. Proc.* — 2007. — V. 955, N 1. — P. 151–154. — DOI: 10.1063/1.2832996.
8. **Bai J., Yu J., Wang T.** Numerical investigation of bismuth unloading solidification with abnormal melting characteristic // *World J. Mech.* — 2014. — V. 4, N 7. — P. 203–209. — DOI: 10.4236/wjm.2014.47021.
9. **Pélicissier J. L., Wetta N.** A model-potential approach for bismuth (I). Densification and melting curve calculation // *Phys. A: Stat. Mech. Applications*. — 2001. — V. 289, N 3-4. — P. 459–478. — DOI: 10.1016/S0378-4371(00)00514-8.
10. **Wetta N., Pélicissier J. L.** A model-potential approach for bismuth: II. Behaviour under shock loading // *Phys. A: Stat. Mech. Applications*. — 2001. — V. 289, N 3-4. — P. 479–497. — DOI: 10.1016/S0378-4371(00)00303-4.
11. **Глушак Б. Л., Жарков А. П., Жерноклотов М. В., Терновой В. Я., Филимонов А. С., Фортов В. Е.** Экспериментальное изучение термодинамики плотной плазмы металлов при высоких концентрациях энергии // *ЖЭТФ*. — 1989. — Т. 96, вып. 4. — С. 1301–1318.
12. **Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклотов М. В., Зубарев В. Н., Леонтьев А. А., Фортов В. Е.** Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // *ЖЭТФ*. — 1980. — Т. 78, вып. 2. — С. 741–760.
13. **Медведев А. Б.** Широкодиапазонное многофазное уравнение состояния железа // *Физика горения и взрыва*. — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 91–108. — EDN: SOCGDV.
14. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теорет. и прикл. физика*. — 1992. — Вып. 1. — С. 12–19.
15. **Kopyshev V. P., Medvedev A. B.** Thermodynamic model of dense and heated matter // *Sov. Technol. Rev. B. Therm. Phys. Rev.* — 1993. — V. 5. — P. 37–93.
16. **Копышев В. П., Медведев А. Б.** Термодинамическая модель сжимаемого коволюма. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1995. — С. 58–120.
17. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // *Физика горения и взрыва*. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 116–126. — EDN: OPWJRR.
18. **Медведев А. Б., Трунин Р. Ф.** Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // *Успехи физ. наук*. — 2012. — Т. 182, № 8. — С. 829–846. — DOI: 10.3367/UFNr.0182.201208b.0829. — EDN: PDIBUR.
19. **Копышев В. П.** Термодинамическая модель плотной жидкости // *ПМТФ*. — 1971. — № 1. — С. 119–122.
20. **Радциг А. А., Смирнов Б. М.** Параметры атомов и атомных ионов: справочник. — М.: Энергоиздат, 1986.
21. **Ландау Л. Д., Лифшиц И. М.** Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
22. **Станкус С. В., Хайрулин Р. А., Мозговой А. Г., Рошупкин В. В., Покрасин М. А.** Экспериментальное исследование плотности висмута в конденсированном состоянии в широком интервале температур // *Теплофизика высоких температур*. — 2005. — Т. 43, № 3. — С. 374–384. — EDN: HSFAGN.
23. **Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies / LBE Handbook, NEA No. 7268.** — Paris: OECD, 2015.
24. **LASL Shock Hugoniot Data / S. P. Marsh (Ed.).** — Berkeley; Los Angeles; London: Univ. California Press, 1980.
25. **Popel P., Stankus S., Mozgovoy A., Khairulin R., Pokrasin M., Yagodin D., Konstantinova N., Borisenko A., Guzachev M.** Physical properties of heavy liquid-metal coolants in a wide temperature range // *EPJ Web Conf.* — 2011. — V. 15. — 01014. — DOI: 10.1051/epjconf/20111501014.
26. **Grønvold F.** Heat capacity and thermodynamic properties of bismuth in the range 300 to 950 K. Fusion characteristics // *Acta Chem. Scand. A*. — 1975. — V. 29, N 10. — P. 945–955.
27. **Degtyareva O., McMahon M. I., Nelmes R. J.** High-pressure structural studies of group-15 elements // *High Pressure Res.* — 2004. — V. 24, N 3. — P. 319–356. — DOI: 10.1080/08957950412331281057.
28. **Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ: справочник / под ред. Р. Ф. Трунина.** — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
29. **Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
30. **Подурец А. М., Дорохин В. В., Трунин Р. Ф.** Рентгеноструктурное исследование фазовых ударно-волновых превращений в цирконии и висмуте // *Теплофизика высоких температур*. — 2003. — Т. 41, № 2. — С. 254–258. — EDN: OOMPBN.

31. **Подурец А. М.** Импульсные рентгенографические исследования структуры веществ в ударных волнах // Успехи физ. наук. — 2011. — Т. 181, № 4. — С. 427–434. — EDN: NULLYP.
32. **Pélissier J. L., Partouche-Sebban D.** Pyrometry measurements on shock-heated bismuth using PMMA and sapphire windows // Physica B: Condens. Mater. — 2005. — V. 364, N 1-4. — P. 14–28. — DOI: 10.1016/j.physb.2005.03.033.
33. **Partouche-Sebban D., Pélissier J. L.** Emissivity and temperature measurements under shock loading, along the melting curve of bismuth // Shock Waves. — 2003. — V. 13. — P. 69–81. — DOI: 10.1007/s00193-003-0192-3.
34. **Blanco E., Mexmain J. M., Chapron P.** Temperature measurements of shock heated materials using multispectral pyrometry: Application to bismuth // Shock Waves. — 1999. — V. 9. — P. 209–214. — DOI: 10.1007/s001930050156.

Поступила в редакцию 12.12.2022.

После доработки 10.01.2023.

Принята к публикации 01.02.2023.
