

# 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  $\approx 1$  ГПа 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 применяется 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-

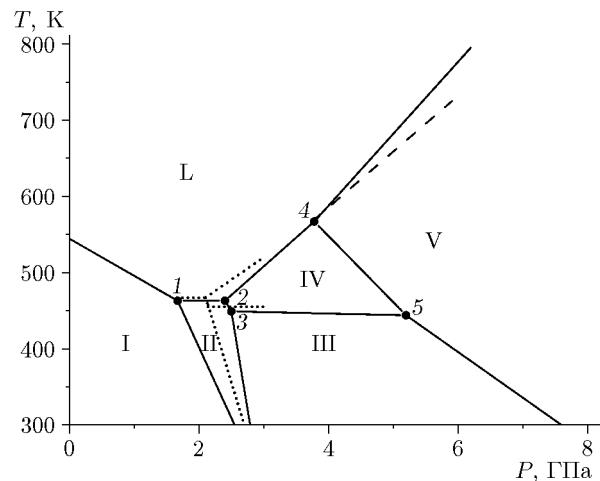


Рис. 1. Фазовая диаграмма Bi [3] (сплошные линии; 1–5 — тройные точки) и отдельные фрагменты диаграммы [1] (штриховая линия) и [2] (пунктирные линии)

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, характеризуемых 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),  $R = 8.3145 \cdot 10^{-3} / W \text{ кДж/(г} \cdot \text{К)}$  — газовая постоянная ( $W$  — атомная масса, для Bi  $W = 208.98 \text{ г/моль}$ ),  $P^{att}(V, T) \leq 0$  — «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 нему 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 Ви 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  $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$ ,  $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$ ):

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

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

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

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 (определенные 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  $P_*^i$ ,  $S_0^i$ ,  $C_p^i(T)$ ,  $P_0^i$ ,  $\Phi_0^i$  и  $V_C^i(P)$

$$(\Phi_C^i(P) = \Phi_0^i + \int_{P_0^i}^P V_C^i(P) dP). \quad \text{Наиболее удобны-}$$

ми переменными УРС (10)–(12) являются  $P$ ,  $T$ .

Для дальнейшего описания способа определения многофазного УРС Ви 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

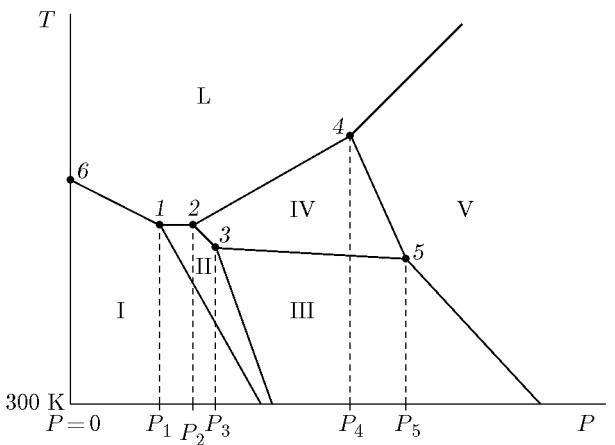


Рис. 2. Схематическая фазовая диаграмма Ви

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

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  $S_0^i, \Phi_0^i, V_C^i(P)$

и  $\Phi_C^i(P) = \Phi_0^i + \int_{P_0^i}^P V_C^i(P) dP$  при  $i = I–V$ , которые 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)  $\frac{dT^{I,L}(P)}{dP} = \frac{V^I - V^L}{S^I - S^L}$ , применяемого 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  $\Phi_0^I$  в (12). Далее из уравнения (13)  $\Phi^I(P, T^{I,L}(P)) = \Phi^L(P, T^{I,L}(P))$ , рассматриваемого вдоль заданной линии равновесия  $T^{I,L}(P)$ , 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 ковалюмная 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

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

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

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 фазы 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  $S_0^{III}$ ,  $\Phi_0^{III}$ , что позволяет на основе УРС фазы IV и линии равновесия  $T^{III,IV}(P)$

$$\text{найти величины } \int_{P_0^{III}}^P V_C^{III}(P) dP \text{ и } V_C^{III}(P) \text{ при}$$

$P_3 \leq P \leq P_5$ , 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 выражение, 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  $T^{II,III}(P)$  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];  $V, V_C$  — [ $\text{см}^3/\text{г}$ ];  $C_p(T)$ ,  $S$  — [ $\text{кДж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ ];  $\Phi, E$  — [ $\text{кДж}/\text{г}$ ],  $T$  — [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)  $0 < P^{rep} < P_{1,0}^{rep} = 243.4508$  :

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

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

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

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

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  $i = I\text{--}V$ ,  $C_1^I = 2.66 \cdot 10^{-8}$ ,  $C_1^i = 0$  при  $i = \text{II}\text{--}V$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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  $P^{\text{rep}}$ ,  $T$ , 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.

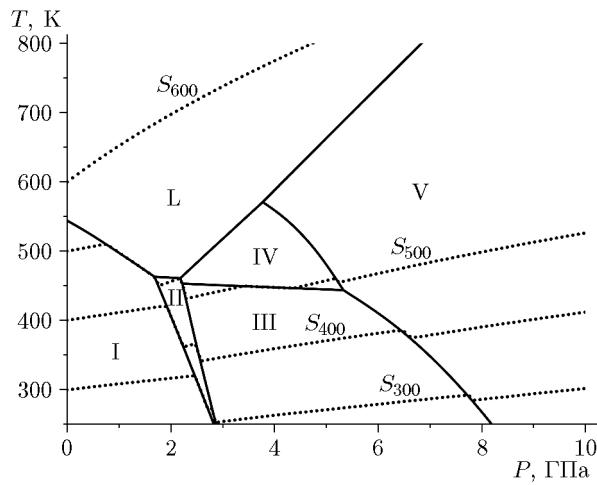


Рис. 3. Фазовая диаграмма (сплошные линии) и изоэнтропы (пунктирные линии) УРС Bi на настоящей работы

#### 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 смешены 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 смесевого вещества.

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

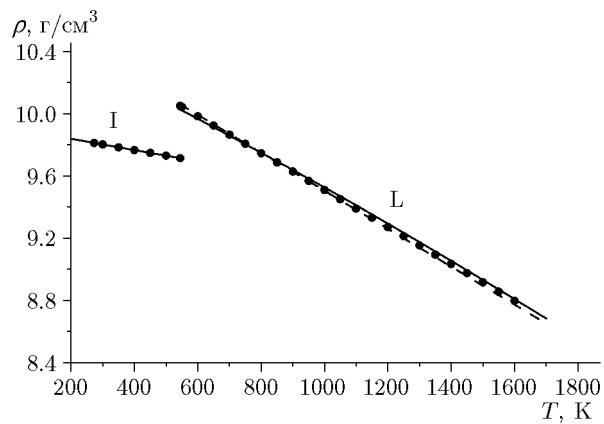


Рис. 4. Зависимость плотности от температуры для фаз I и L при  $P = 1$  атм для Bi: эксперимент: кружки — [22], штриховая линия — [23]; сплошные линии — расчет по УРС

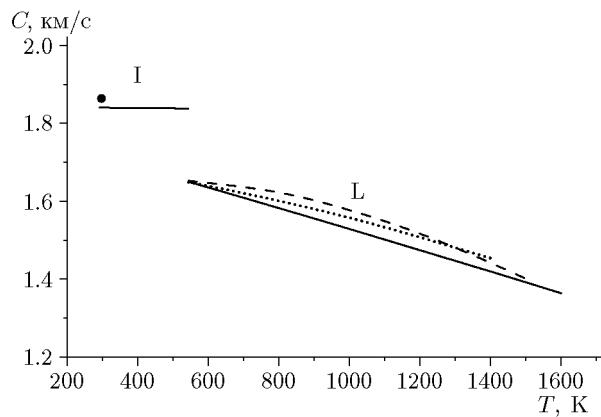


Рис. 5. Зависимость скорости звука от температуры для фаз I и L при  $P = 1$  атм для Bi: эксперимент: кружок — [24], пунктирная линия — [23], штриховая линия — [25]; сплошные линии — расчет по УРС

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

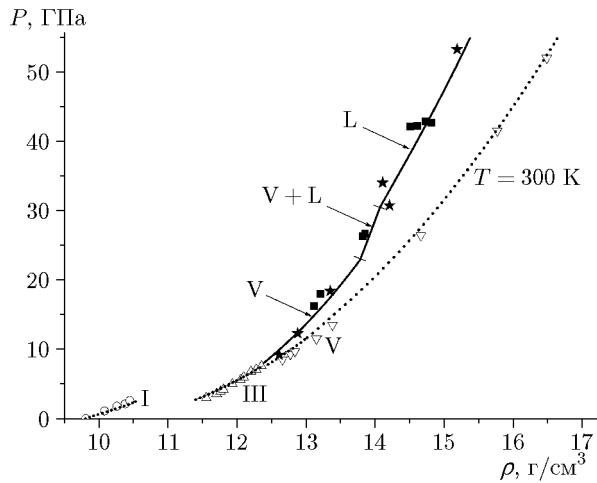


Рис. 6. Зависимость давления от плотности при изотермическом ( $T = 300 \text{ K}$ ) и ударном ( $\rho_0 = 9.8 \text{ г}/\text{см}^3$ ) сжатии Bi при относительно низком давлении:

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  $\rho$ .

В состоянии  $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 2.7 \text{ ГПа}$  значение  $\rho$  фазы II согласно опытным данным [27] равно  $11.06 \text{ г}/\text{см}^3$ , согласно УРС —  $11.05 \text{ г}/\text{см}^3$ . При  $T = 503 \text{ K}$ ,  $P = 3.9 \text{ ГПа}$  экспериментальное значение  $\rho$  фазы IV составляет  $10.52 \text{ г}/\text{см}^3$  [1], модельное —  $10.55 \text{ г}/\text{см}^3$ .

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  $\rho_0 = 9.8 \text{ г}/\text{см}^3$ ; при  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  согласно УРС  $\rho_0 = 9.802 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Модельная ударная адиабата определяется из уравнения [29]

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

где  $\rho_0$ ,  $E_0$  — 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 началу плавления отвечает ударное давление  $P = 22.9 \text{ ГПа}$ , полное плавление происходит при  $P = 30.6 \text{ ГПа}$ . Эти значения согласно моделям

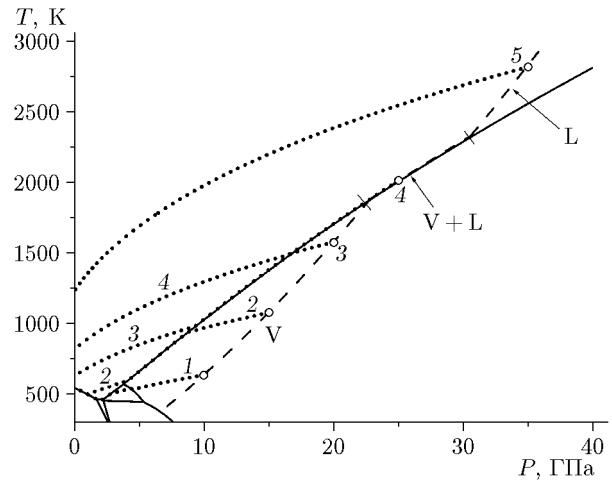


Рис. 7. Расчетная зависимость температуры от давления вдоль основной ударной адиабаты (штриховая линия) и вдоль пяти изоэнтроп разгрузки (пунктирные линии):

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  $P = 1 \text{ атм}$  из пяти состояний с начальными значениями  $P = 10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $25$ ,  $35 \text{ ГПа}$ . На изоэнтропах 1 и 2 при разгрузке до  $P = 1 \text{ атм}$  реализуется значение  $T = 544.5 \text{ К}$ , 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  $P = 1 \text{ атм}$ , составляет  $9.2 \text{ ГПа}$ , полному плавлению при разгрузке до  $P = 1 \text{ атм}$  отвечает давление  $17.4 \text{ ГПа}$ .

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

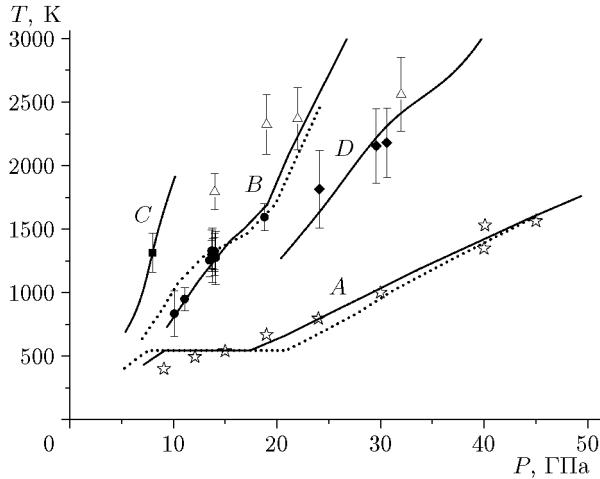


Рис. 8. Зависимость температуры от давления при изоэнтропической разгрузке Bi до  $P = 1$  атм (A), разгрузке в преграды LiF (B) и ПММА (C) и нагрузке до преграды из сапфира (D):

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 вещества 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 Bi ( $\rho_0 = 9.8$  г/см<sup>3</sup>) в преграды из LiF и ПММА (оргстекло) и вторичной ударной нагрузке Bi до преграды из сапфира (в этом случае на рис. 8  $T$  — температура Bi 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  $P(U) = \rho_0 D(U)U$  ( $\rho_0$  — начальная плотность материала преграды,  $D$  — волновая скорость в преграде). При расчете величины  $U(P)$  вдоль изоэнтроп разгрузки использовалось соотношение Римана [29]

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

где  $U_h(P_h)$  — начальная массовая скорость при начальном ударном давлении  $P_h$ . Для преград применялись следующие значения  $\rho_0$  и ударные соотношения  $D(U)$  ( $D$ ,  $U$  — км/с): LiF —  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>,  $D = 5.13 + 1.310U$  [28], ПММА —  $\rho_0 = 1.18$  г/см<sup>3</sup>,  $D = 3.02 + 1.339U - 0.0018U^2$  [28], сапфир —  $\rho_0 = 3.98$  г/см<sup>3</sup>,  $D = 8.76 + 0.952U$  (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 Bi 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 Bi [10].

На рис. 9 дано описание опытов по ударному сжатию исходно жидкого Bi при начальной плотности  $\rho_0 = 9.89$  г/см<sup>3</sup> ( $T_0 = 673$  К) и исходно пористого Bi при  $\rho_0 = 6.62$  г/см<sup>3</sup> (по отношению к  $\rho_0 = 9.8$  г/см<sup>3</sup> пористость  $m = 1.48$ ) и  $\rho_0 = 5.10$  г/см<sup>3</sup> ( $m = 1.92$ ). При определении модельных ударных зависимостей используется уравнение (23) (значение  $E_0$  в случае исходно пористого Bi 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/см<sup>3</sup>) и изотермическому ( $T = 300$  К) сжатию Bi при высоких давлениях. Изотермический эксперимент воспроизводится с точностью  $\approx 2\%$  по  $\rho$ . Модельная ударная зависимость описывает эксперимент в пределах

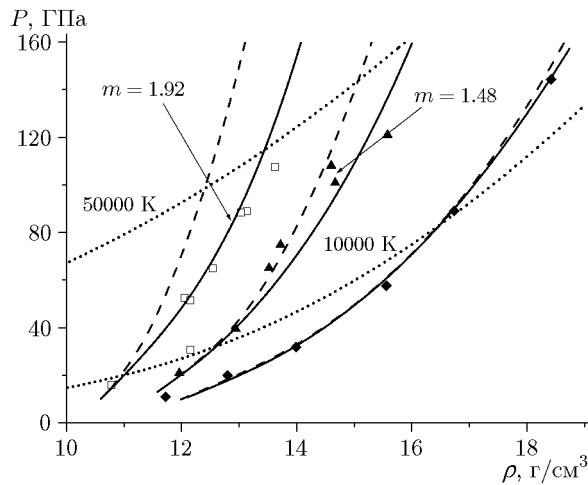


Рис. 9. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии исходно жидкого и пористого Bi:

экспериментальные данные [28]: ромбы — исходно жидкий Bi при  $\rho_0 = 9.89 \text{ г/см}^3$ , треугольники и квадраты — пористый Bi 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  $\rho_0$ ; вдоль расчетных ударных адиабат виснут ярлыки жидким; пунктирные линии — модельные изотермы  $T = 10\,000$  и  $50\,000$  К

его разброса (до  $\approx 5\%$  по  $\rho$ ). Следует отметить, что при  $P \approx 100 \div 150$  ГПа значение  $\rho$  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 основная адиабата Bi при высоких давлениях требует некоторого ужесточения.

В [28] представлены результаты опытов по изоэнтропической разгрузке исходно сплошного ( $m = 1$ ) и пористого ( $m = 2.45$ ) ударно-сжатого Bi. Их описание с помощью рассмотриваемого УРС дано на рис. 11. Четыре изоэнтропы  $S_1 \div S_4$  определяют разгрузку при  $m = 1$ , две изоэнтропы  $S_5, S_6$  — при  $m = 2.45$ . При расчетах изоэнтроп использовалось соотношение (24). Исходные состояния для разгрузки ( $P_h, U_h$  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-

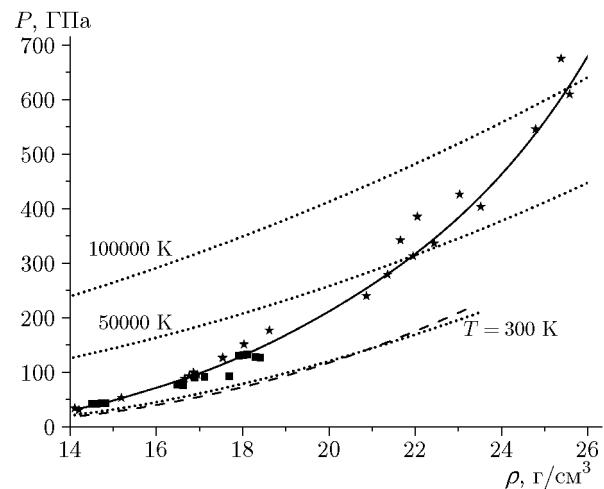


Рис. 10. Зависимость давления от плотности при изотермическом и ударном ( $\rho_0 = 9.8 \text{ г/см}^3$ ) сжатии Bi при высоком давлении:

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

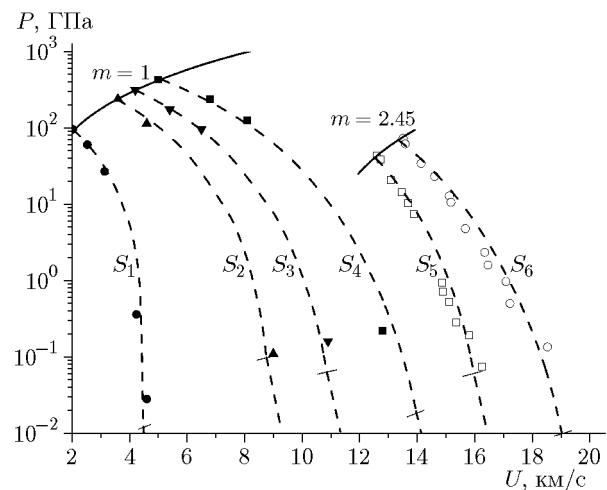


Рис. 11. Зависимость давления от массовой скорости при изоэнтропической разгрузке ударно-сжатого Bi при  $m = 1$  и  $2.45$ :

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

сти (несколько процентов по  $U$ ). На расчетных изоэнтропах косой чертой отмечены места начала испарения Bi (перехода однофазного вещества в смесь фаз жидкость + газ). По расчету излом изоэнтроп  $S_2, S_3, S_5$  происходит при относительно высоком давлении ( $\sim 0.1$  ГПа), что

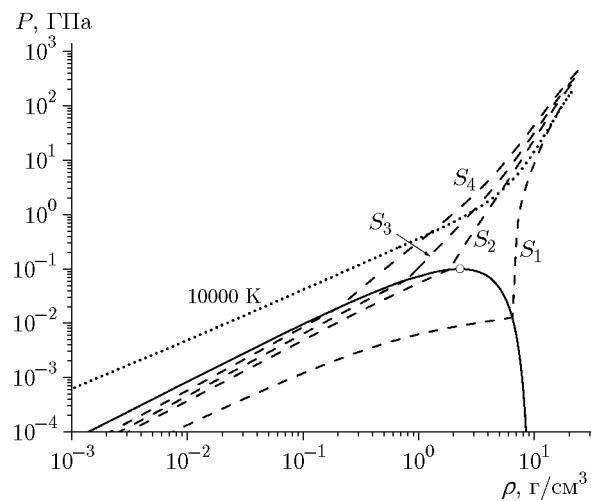


Рис. 12. Зависимость давления от плотности при изоэнтропической разгрузке ударно-сжатого Bi при  $m = 1$  (штриховые линии) и вдоль кривой равновесия жидкость — газ (сплошная линия):

кружок — модельная критическая точка, пунктирная линия — модельная изотерма  $T = 10000$  К

согласуется с расчетом по УРС Bi [11].

Изоэнтропы  $S_1$ – $S_4$  представлены в координатах  $P$ ,  $\rho$  на рис. 12. Там же показаны расчетные кривые 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  $T_C = 4334$  К,  $P_C = 0.101$  ГПа,  $\rho_C = 2.28$  г/см<sup>3</sup>. По оценке [23] они равны  $T_C = 4500 \pm 500$  К,  $P_C = 0.135 \pm 0.015$  ГПа,  $\rho_C = 2.66 \pm 0.2$  г/см<sup>3</sup>. 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 Bi, при изоэнтропической разгрузке из которого вещество попадает в критическую точку, составляет 218 ГПа.

Согласно настоящему УРС при  $P = 1$  атм температура испарения равна 1862 К, энталпия 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  $P = 1$  атм ( $T = 1862$  К), 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  $\approx 1$  ТПа и температур  $\approx 10^5$  К. 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

- 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.
- Tonkov E. Yu., Ponyatovsky E. G. Phase Transformations of Elements under High Pressure. — 1st ed. — Boca Raton: CRC Press, 2004.
- 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.
- 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. Pélissier 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., Pélissier 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., Жерноклетов 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., Жерноклетов 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: SOC GDV.
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., Роцупкин 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.

---