

Электропроводность расплава висмута при ударном сжатии

А. Н. Емельянов, В. В. Якушев и Д. В. Шахрай

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт академика Семенова, д. 1, Черноголовка г.о., Московская область 142432, Россия

E-mail: emelyanov@ficp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 6 июня 2024 г.

Аннотация. Получены экспериментальные данные по электропроводности расплава висмута для давления $P \approx 2.2$ ГПа. Высокие давления были получены методом ударного сжатия. <https://doi.org/10.33849/2024202>

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование плавления веществ в ударных волнах является важной задачей. Знание о характере плавления вещества при высоких давлениях востребовано в различных областях физики и имеет прикладное значение. При плавлении металлов на ударных адиабатах, как правило, отсутствуют изломы [1]; при плавлении не происходит потеря устойчивости ударной волны, поэтому для обнаружения факта плавления в ударных волнах используют различные методы диагностики. Например, традиционным методом регистрации плавления при ударно-волновом нагружении является измерение продольной упругой и объемной скоростей звука за фронтом ударной волны. При измерении электропроводности металлов в области плавления регистрируется скачок электропроводности, как при атмосферном давлении [2], так и при высоких давлениях [3].

Висмут-свинцовый эвтектический сплав используют как теплоноситель для теплосъема в некоторых ядерных реакторах. Зная теплопроводность компонентов сплава и эвтектики, можно оценить теплопроводность различных висмут-свинцовых твердых растворов. Висмут обладает металлической проводимостью, поэтому для расчета его теплопроводности, по крайней мере ее электронной составляющей, применим закон Видемана–Франца.

В настоящей работе были проведены измерения электропроводности расплава висмута при ударном сжатии. Для получения расплава висмута перед ударным сжатием образец нагревался до температуры 473–503 К. Кривая плавления фазы низкого давления висмута в P – T координатах имеет отрицательный наклон, поэтому если нагреть висмут выше температуры 473 К, а потом сжать, то можно получить жидкую фазу [4, 5] (рисунок 1).

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВИСМУТА

Схема экспериментальной сборки показана на рисунке 2. Образцы висмута $1 \times 1 \times 30$ мм для измерения электропроводности вырезали на электроэрозионном станке из висмутового слитка (Bi 99.99%). Затем из этих образцов методом горячего прессования изготавливали тонкие пластинки толщиной 0.05–0.18 мм, из которых нарезами полоски шириной 1–2 мм и длиной 10–25 мм. Измерение электропроводности висмута проводили по методике [7] с использованием импульсного источника тока. Для оценки давления в экспери-

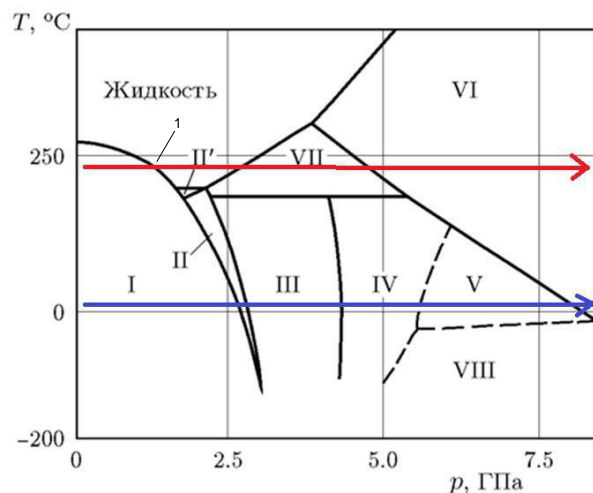


Рисунок 1. Фазовая диаграмма висмута из [6]. Римскими цифрами отмечены различные фазы висмута; стрелками показаны направления траекторий нагружения в ударно-волновых экспериментах с предварительным нагревом (красная стрелка) и без нагрева (синяя стрелка). 1 — пересечение траектории нагружения с кривой плавления висмута для давления ≈ 1 ГПа.

ментальной сборке использовали манганиновый датчик, представляющий собой манганиновую проволоку в виде плоской спирали. Для создания динамических давлений использовали ударно-волновой генератор (рисунок 2), позволяющий разгонять алюминиевый ударник толщиной 10 мм до $W_0 \approx 800$ м/сек. Образец висмута и манганиновый датчик, расположенные в одной плоскости, зажимались между стальными пластинами через тефлоновые электроизолирующие полосы; ударник бил по стальной пластине. Сгенерированная ударная волна испытывает реверберацию между стальными пластинами, что хорошо видно на записи изменения давления от времени в виде ступеней (рисунки 3, 4). На рисунках 3, 4 ступени отмечены горизонтальными линиями; колебания давления в пределах одной ступени связаны с взаимодействием ударной волны с манганиновым датчиком давления. Для получения жидкого висмута при ударном сжатии образцы перед сжатием нагревали до температуры 473–503 К. Для нагрева образца (рисунок 2) под ним устанавливали плоскую полосу из нихрома, через которую пропускали ток от стабилизированного источника питания. Для электроизоляции между образцом и нихромовой полосой располагали тефлоновую пленку толщиной 0.1 мм. Термопару (хромель-алюмель ХА)

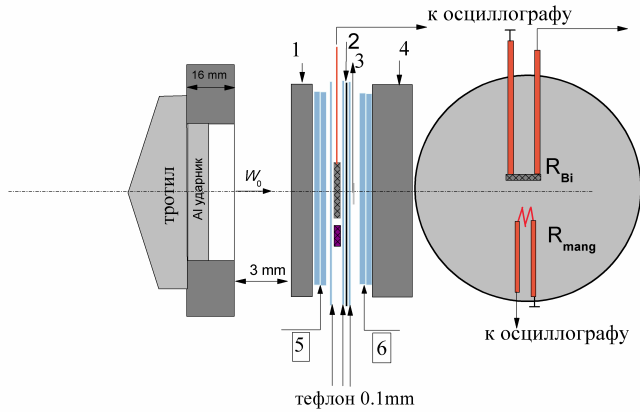


Рисунок 2. Схема экспериментальной сборки. 1 — пластина (сталь X18H10T — 1.85 мм), 2 — нихромовая полоса, 3 — термопара хромель-алюмель ХА, 4 — пластина (сталь X18H10T — 3.83 мм), 5, 6 — тefлоновые полосы по 0.56 мм, $R_{Bi} \approx 0.1\text{--}0.3\text{ Ом}$, $R_{mang} \approx 1.5\text{ Ом}$.

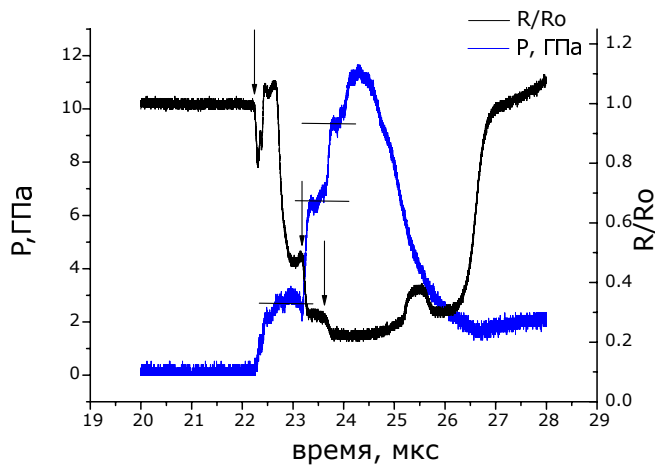


Рисунок 3. Экспериментальная запись изменения относительного электросопротивления висмута и давления с помощью манганинового датчика (начальная температура — 293 К). Стрелками показаны скачки электросопротивления висмута, предположительно, при фазовых переходах I–II, IV–V, V–VI.

для регистрации начальной температуры образца располагали под нихромовым нагревателем, предполагая, что нагрев образца и термопары одинаков, так как они расположены симметрично относительно нагревателя.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рисунке 1 стрелками показаны линии нагружения при проведении экспериментов.

3.1. Эксперименты при начальной комнатной температуре

На рисунке 3 представлена полученная временная зависимость изменения относительного электросопротивления образца висмута R/R_0 (где R — электросопротивление образца, R_0 — электросопротивление образца при атмосферном давлении) и давления при сжатии и разгрузке, полученного с помощью манганинового дат-

чика. На графике хорошо видны скачки электросопротивления образца висмута при различных давлениях. Эти скачки связаны с фазовыми переходами в висмуте при разных давлениях (рисунок 1). В работе [8] проводили рентгеноструктурные исследования фаз высокого давления висмута. В качестве рентгеновского источника использовали синхротронное излучение. В этой работе не были обнаружены фазы IV и V (рисунок 1), тем не менее, в более ранних работах по измерению проводимости образцов висмута фиксировали особенности на кривых проводимости, которые связывали с структурными переходами в висмуте [9]. Так как рентгеновские исследования не обнаружили фазы IV и V, то, вероятно, скачки электропроводности в этой области давления связаны с изменениями в электронной подсистеме. Все регистрируемые скачки электросопротивления (рисунок 3) можно связать с фазовыми переходами в висмуте в зависимости от давления. Полученные значения электросопротивления разных фаз высокого давления висмута представлены на рисунке 3. На этом рисунке стрелками показаны скачки электросопротивления висмута, предположительно, при фазовых переходах I–II, IV–V, V–VI. Отличие давления этих фазовых переходов, полученное в этой работе, от литературных данных (рисунок 1), вероятно, связано с тем, что при реверберации ударной волны в наших экспериментах манганиновый датчик фиксирует равновесное давление на ступеньках, которые появляются при отражении ударной волны от стальных пластин (таким образом в этой схеме проведения эксперимента реализуется ступенчатое нагружение образца). При взаимодействии ударной волны с образцом происходят колебания давления (и температуры) в пределах ступеньки, которые видны на рисунках 3 и 4, но также имеют место более высокочастотные колебания $\approx 10\text{ нс}$ [10], которые не видны из-за инерционности манганинового датчика, вызванной его индуктивностью. Амплитуда этих колебаний может быть существенно выше среднего значения давления на ступеньке, регистрируемого манганиновым датчиком. В результате этого давление (регистрируемое манганиновым датчиком), при котором наблюдается скачок электропроводности исследуемого образца, связанный с фазовым переходом, будет ниже давления этого перехода, полученного в статических экспериментах. Аналогичный результат получен в работе [3] в экспериментах по измерению электропроводности свинца при ударном сжатии.

В рамках этой работы мы не будем обсуждать полученные данные по электропроводности фаз высокого давления висмута в твердом состоянии, например, с электропроводностью висмута, полученной при высоких давлениях в статических экспериментах [9]. Эксперименты по измерению электропроводности висмута при высоком давлении без предварительного нагрева были необходимы для сравнения с экспериментами по ударному сжатию предварительно подогретого висмута, в которых получали расплав висмута и измеряли его электропроводность.

3.2. Эксперименты с предварительным подогревом образцов висмута до температуры 473–503 К

На рисунке 4 представлены две зависимости давления от времени эксперимента. Давление рассчитывали по изменению электросопротивления манганинового

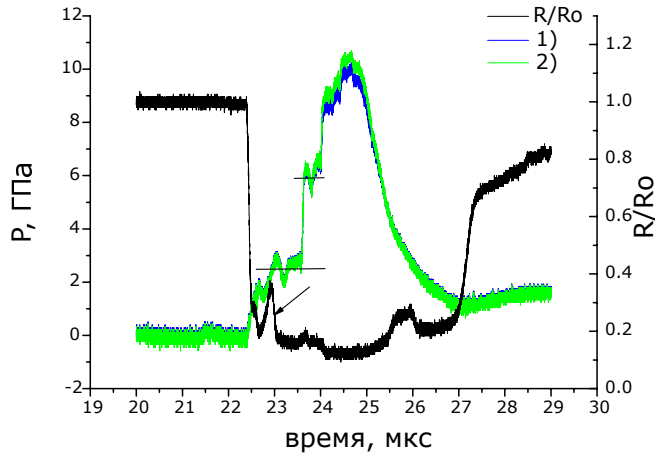


Рисунок 4. Экспериментальная запись изменения относительного электросопротивления висмута и давления с помощью манганинового датчика (начальная температура 493 К). Горизонтальные линии — это средние значения на ступеньках, образующихся из-за реверберации ударной волны между стальными пластинами экспериментальной сборки. 1 — давление, определенное по методике из [11], 2 — по методике из [12].

датчика по формулам из [11] и [12]. Кривые давления отличаются только при давлении выше 8 ГПа.

Первый скачок электросопротивления висмута (рисунок 4) связан с плавлением (см. фазовую диаграмму на рисунке 1). При скачке давления на вторую ступеньку имеет место переход из жидкой фазы висмута в VI фазу. Величины относительного изменения электросопротивления VI фазы висмута и той же фазы висмута в экспериментах без предварительного нагрева (рисунок 3) близки, но чем выше температура предварительного подогрева образца, тем ниже сопротивление образца при увеличении давления до второй ступеньки. Таким образом, электросопротивление висмута при давлении на 1-й ступеньке ($P \approx 2.2$ ГПа) — это электросопротивление расплава висмута. Также тот факт, что регистрируемое электросопротивление висмута до сжатия и после разгрузки не совпадают, является косвенным подтверждением того, что произошло изменение геометрических размеров образца из-за плавления. На кривой электросопротивления висмута (рисунок 4) после резкого падения зарегистрирована особенность (на рисунке показана стрелкой), которая не всегда воспроизводится. Пока причины появления этой особенности непонятны.

4. ОЦЕНКА ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ ВИСМУТА

Оценка температуры проводилась с использованием уравнения состояния (УРС). Для построения УРС висмута использовали выражение Ми–Грюнайзена [13] с изотермой 298 К в качестве опорной кривой:

$$P_H(V) = P_T(V) + \Gamma/V(E_H(V) - E_T(V)), \quad (1)$$

где P_H — давление на ударной адиабате, P_T — давление на изотерме, Γ — коэффициент Грюнайзена, E_H — энергия ударного сжатия, E_T — энергия на изотерме, V — удельный объем. Коэффициент Грюнайзена счи-

тали постоянным и равным коэффициенту Грюнайзена при нормальных условиях, который рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \alpha K V_0 / C_V, \quad (2)$$

где α — объемный коэффициент термического расширения, V_0 — начальный удельный объем образца, K — модуль объемного сжатия, C_V — теплоемкость. Энергию на изотерме определяли из выражения:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} E_T\right)_T = \alpha K T - P_T(V). \quad (3)$$

Энергия на ударной адиабате:

$$\Delta E_H(V) = -1/2 P_H(V_0 - V). \quad (4)$$

Для изотермы висмута использовали выражение Мунаргана [14, 15]:

$$P_T(V) = K/K'[(V/V_0)^n - 1], \quad (5)$$

где V_0 — начальный удельный объем образца, V — удельный объем образца, K — модуль объемного сжатия, $K' = dK/dP$ — производная модуля объемного сжатия по давлению, $n = 1/K'$.

Все константы для расчетов брали из справочника [16]. Величину разогрева образца определяли делением разности изменения энергии на ударной адиабате и изотерме на теплоемкость $\Delta T = (\Delta E_H(V) - \Delta E_T(V))/C_V$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ударном сжатии висмута при ступенчатом нагружении с ударно-волновым генератором (максимальное давление 10–12 ГПа) при начальной температуре в диапазоне 473–503 К получен расплав висмута. Измерена его электропроводность (рисунок 4) при давлении ≈ 2.2 ГПа. При дальнейшем увеличении давления в этих экспериментах висмут переходит в твердое состояние Vi VI (рисунок 1).

Проведена оценка температуры при ударном сжатии висмута до давления 1 ГПа. Это давление, при котором происходит пересечение границы между твердой и жидкой фазой висмута (рисунок 1), если начальная температура 493 К. Подъем температуры по результатам расчета ≈ 14 К. При дальнейшем сжатии до давления 2.2 ГПа образец не нагревается, так как энергия, полученная при сжатии, будет расходоваться на плавление.

Удельное электросопротивление висмута при атмосферном давлении и при температуре 500 К взято из справочника [2]. Для оценки удельного электросопротивления расплава висмута брали минимальные значения на кривых относительного изменения электросопротивления висмута в пределах первой ступени. Сопротивление висмута при плавлении резко падает в начальный момент, далее имеет место медленное падение сопротивления, которое, вероятно, связано с кинетикой плавления. Таким образом, удельное электросопротивление расплава висмута при температуре (510 ± 10) К, давлении $P \approx 2.2$ ГПа равно $(40 \pm 3) \times 10^8$ Ом·м. Электросопротивление расплава висмута зависит от температуры. При понижении начальной температуры до 473 К

удельное электросопротивление висмута оказалось равно $(59 \pm 4) \times 10^8$ Ом·м, давление $P \approx 2.2$ ГПа, температура 490 ± 10 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания, регистрационный номер №124020600049-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенок В А, Глушак Б Л и Мочалов М А 2021 Исследование фазовых превращений *Экспериментальные методы и средства в физике экстремальных состояний вещества* ред. Илькаев Р И и др. (Москва: РАН) с. 206–230
2. Зиновьев В С 1989 *Теплофизические свойства при высоких температурах* (Москва: Металлургия)
3. Гатилов Л А 2007 Электросопротивление ударно-сжатого свинца *Поведение веществ под воздействием сильных ударных волн* т. 2 ред. Трунин Р Ф (Саров: Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ экспериментальной физики) с. 231–234
4. Assay J R 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 4441
5. Баландина А Н и др. 2018 *ФГВ* **5** 27–34
6. Тонков Е Ю 1979 *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*. (Москва: Наука)
7. Кулиш М И, Емельянов А Н, Голышев А А, Дудин С В и Шахрай Д В 2023 *ПТЭ* **1** 100–111
8. Терешкина И А, Ткаченко И Р, Трунин И Р, Шестаков Е Е, Подурец А М, Дорохин В В и Трунин Р Ф 2003 *ТВТ* **41** 254–258
9. Bundy F P 1958 *Phys. Rev.* **110** 314–318
10. Молодец А М и Голышев А А 2023 *Физика Земли* **4** 39–52
11. Канель Г И, Вахитова Г Г и Дремин А Н 1978 *ФГВ* **2** 130–135
12. Lee L M 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4017–4023
13. Жарков Т Н и Калинин В А 2014 *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*. (Москва: Рипол Классик)
14. Murnaghan F D 1944 *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30** 244–248
15. Angel R G 2000 *Rev. Mineral. Geochem.* **41** 35–59
16. Григорьев И С и Мейлихов Е З 1991 *Физические величины, справочник* (Москва: Энергоатомиздат)