

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ α -, ω -, β -ФАЗ ТИТАНА И ЖИДКОСТИ С УЧЕТОМ ИСПАРЕНИЯ

В. М. Елькин, В. Н. Михайлов, Т. Ю. Михайлова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ», 456770, г. Снежинск Челябинской обл.

Предложено полуэмпирическое уравнение состояния, включающее в себя три полиморфные модификации (α , ω , β) титана и жидкость с учетом испарения. Трудности построения уравнения состояния связаны с недостаточной изученностью фазовой диаграммы титана в области высоких давлений. Параметры уравнения состояния подобраны с учетом всех имеющихся экспериментальных данных, полученных как в квазистатических, так и динамических условиях до 13,6 ТПа. В области сверхвысоких сжатий и температур для подбора параметров использовались результаты теоретических расчетов. Выбранная функциональная форма тепловых составляющих свободной энергии предусматривает ионизацию вещества и в пределе высоких температур соответствует полностью ионизованному идеальному газу ионов и электронов. Потенциальная (холодная) составляющая энергии при сверхвысоком сжатии удовлетворяет модели атома Томаса–Ферми. Наличие газовой асимптотики в уравнении состояния жидкости позволяет рассчитать кривую испарения титана и положение критической точки.

Ключевые слова: уравнение состояния, титан, твердые фазы, жидкость, плавление, испарение, ударная адиабата.

Введение

Численное моделирование поведения конструкций, подверженных воздействию интенсивных потоков энергии, не может быть осуществлено без наличия уравнения состояния (УРС), адекватно описывающего свойства материалов в широкой области температур и давлений, включающей твердое, жидкое и газообразное состояния. Постоянное стремление к повышению точности расчетов требует все более реалистических моделей вещества, учитывающих, в частности, возможность полиморфных превращений в твердом состоянии, сопровождающихся резким изменением плотности, сжимаемости и других термодинамических характеристик материала. В данной работе рассматривается уравнение состояния трех твердых фаз титана, его жидкого и газового состояний. Поставленная задача существенно усложняется недостаточной изученностью фазовой диаграммы титана в области высоких давлений. При атмосферном давлении известны две полиморфные модификации титана. При низких температурах стабильной яв-

ляется α -фаза, имеющая гексагональную плотно упакованную (ГПУ) решетку, переход в β -фазу происходит при температуре 1156 К [1]. С ростом давления при 3–11 ГПа [2] α -фаза превращается в гексагональную ω -фазу. Линии α - β [3, 4] и α - ω [4, 5] превращений пересекаются в тройной точке с координатами $P \sim 8$ ГПа и $T \sim 913$ К [6]. Для кривой ω - β превращения известен только ее начальный участок в области 8–14 ГПа [4]. Дальнейшие экспериментальные работы [7–9] показали наличие в области высоких давлений большого количества новых фаз с орторомбической структурой, появление которых, возможно, связано с негидростатическим характером нагружения [10]. По-видимому, фазовая диаграмма титана имеет более сложный характер, чем в других элементах группы IVB – Zr [11], Hf [12] и сплаве TiZr [13]. Определение областей стабильности различных фазовых состояний титана в области высоких давлений проводилось также и в ряде теоретических работ [14–18]. Еще одним важным источником информации о фазовой диаграмме титана являют-

ся данные динамических экспериментов, в которых фазовые переходы были зафиксированы по измерениям скорости звука [19] в области давлений ~ 60 ГПа и электросопротивления [20] при давлениях ~ 80 ГПа.

Рассматривая фазовую диаграмму титана в области твердых фаз, следует принять во внимание еще одно обстоятельство. Согласно расчетам из первых принципов [21–24] ОЦК решетка β -фазы при нормальном давлении является механически

нестабильной, т. е. $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) < 0$, где c_{11} ,

c_{12} – упругие постоянные, c' – постоянная сдвига.

С ростом сжатия величина c' растет и при некотором давлении становится положительной, что связывается с переходом s - и p -электронов в d -зону, т. е. механическая стабилизация при высоком давлении обусловлена изменением электронной конфигурации. В то время как высокотемпературная стабилизация β -фазы [24] вызвана ангармонизмом колебательного спектра, что проявляется в аномальном температурном росте величины c' . Для циркония температурное увеличение c' подтверждено экспериментально [25]. Таким образом, механическая стабилизация ОЦК фазы в области высоких температур и в области высоких давлений происходит по разным механизмам, т. е. по сути, можно говорить о наличии двух разных фаз с ОЦК решеткой.

Сложности в фазовой диаграмме титана касаются и линии плавления. В работе критически обсуждаются данные о слабой барической зависимости температуры плавления титана и ряда других переходных металлов [26], которая не согласуется с данными об их ударно-волновом плавлении [27–29].

При построении уравнения состояния титана использовалась совокупность экспериментальных данных, включающая в себя как теплофизические измерения при атмосферном давлении [1, 30–41], так и данные по изотермическому [42] и ударному сжатию сплошных и пористых образцов [43–51] в диапазоне давлений до 13,6 ТПа. В работе проводится сравнение результатов расчетов как с перечисленной экспериментальной информацией, так и с результатами расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности [17, 18, 21]. В области сверхвысоких давлений для сравнения были использованы расчеты по модели Томаса–Ферми с поправками Копышева (ТФПК) [52]. Программа расчета термодинамических функций по

модели ТФПК реализована в комплексе программ ТУР РФЯЦ-ВНИИТФ, предназначенном для построения уравнений состояния [53].

Отметим, что альтернативный, рассмотренному в данной работе, вариант многофазного уравнения состояния титана с тем же набором фаз был предложен в [54].

Модель уравнения состояния титана

Свободная (молярная) энергия Гельмгольца твердых и жидкой фаз записывается в традиционном виде:

$$F(V, T) = F_C(V) + F_A(V, T) + F_E(V, T) - S_{Tr}T, \quad (1)$$

где V – молярный объем, T – температура $F_C = E_C(V)$ – потенциальная (“холодная”) энергия взаимодействия атомов при $T = 0$ К в статической решетке (без учета нулевых колебаний атомов); $F_A(V, T)$ и $F_E(V, T)$ – тепловые вклады атомов и термически возбужденных электронов в свободную энергию. Последнее слагаемое $-S_{Tr}T$ обеспечивает экспериментальное значение скачка энтропии при плавлении.

Холодная составляющая давления (для твердых и жидкой фаз) в области сжатия записывается в виде, предложенном в [55]

$$P_C(y) = 3B_{0K} \frac{1-y}{y^5} \exp[C_0(1-y)] \{1 + C_1y(1-y) + C_2y(1-y)^2 + C_3y(1-y)^3\}, \quad (2)$$

где $y = x^{1/3}$, $x = V/V_{0K}$, V_{0K} , B_{0K} – молярный объем и модуль объемного сжатия статической решетки при $x = 1$. При сильном сжатии $x \rightarrow 0$ холодное давление стремится к предельному соотношению в модели атома Томаса–Ферми $P \rightarrow P_{F0} / x^{5/3}$.

При этом параметр C_0 представляется в виде $C_0 = -\ln(3B_{0K}/P_{F0})$, где $P_{F0} = [(3\pi^2)^{2/3}/5] \hbar^2 / m_e(Z/V_{0K})^{5/3}$, m_e – масса электрона, Z – полный заряд ядра. В размерностях, принятых в данной работе ($[P] = \text{ГПа}$, $[V] = \text{см}^3/\text{моль}$), $P_{F0} = 1002(Z/V_{0K})^{5/3}$. Параметры C_0 и C_1 связаны соотношением $C_1 = 1,5(B'_{0K} - 3) - C_0$, где B'_{0K} – производная модуля объемного сжатия по давлению при $x = 1$. Потенциальная составляющая свободной энергии определяется путем интегрирования $E_C(V) = E_{0K} - \int_{V_{0K}}^V P_C(V) dV$. Здесь E_{0K} – значение холодной энергии при $x = 1$.

В области растяжения $x > 1$ холодная энергия задается полиномом

$$E_C(x) = V_{0K} \left[\frac{A}{m}(x^{-m} - 1) + \frac{B}{n}(x^{-n} - 1) + \frac{C}{k}(x^{-k} - 1) \right] + E_{0K}, \quad (3)$$

из которого следует уравнение для давления

$$P_C(x) = Ax^{-(1+m)} + Bx^{-(1+n)} + Cx^{-(1+k)}. \quad (4)$$

Энергия сублимации принимается одинаковой для твердых и жидкой фаз и равной $E_{\text{sub}} = 473,4$ кДж/моль [34]. При этом на коэффициенты уравнения (3) налагается условие $\frac{A}{m} + \frac{B}{n} +$

$\frac{C}{k} = -\frac{E_{\text{sub}}}{V_{0K}}$. Кроме того, из условия шивки уравнений (2) и (4) для давлений и их первой и второй производных по объему при $x = 1$, получаем дополнительные связи на коэффициенты уравнения (3): $A + B + C = 0$, $mA + nB + kC = B_{0K}$, $m^2A + n^2B + k^2C = (B'_{0K} - 2)B_{0K}$. В качестве свободных (подгоночных) используются параметры k и m .

Тепловая составляющая свободной энергии для твердых фаз записывается в дебаевском приближении с добавлением ангармонического вклада (по аналогии с [56]), который экспоненциально мал при низких температурах и дает квадратичную по температуре добавку при высоких температурах

$$F_A(V, T) = 3RTf(\tau) - A_{ah}RT(e^\tau - 1)^{-1}, \quad (5)$$

где $f(\tau) = \frac{3}{8}\tau + \ln(1 - e^{-\tau}) - \frac{1}{3}D(\tau)$, $\tau = \frac{\theta(V)}{T}$, $\theta(V)$ – температура Дебая, $D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ – функция Дебая. Функция Грюнайзена принимается в виде эмпирического соотношения [57]

$$\Gamma(V) = \frac{2}{3} + \frac{\left(\Gamma_0 - \frac{2}{3}\right)(B^2 + D^2)}{B^2 + (D - \ln x)^2}, \quad (6)$$

где Γ_0 – параметр Грюнайзена при $x = 1$, B и D – подгоночные коэффициенты. Функция (6) обеспечивает предельный переход к идеальному газу в случае как сильного сжатия $x \rightarrow 0$, так и сильного растяжения $x \rightarrow \infty$. Температура Дебая определяется интегрированием уравнения $\Gamma(V) = -\frac{\partial \ln \theta(V)}{\partial \ln V}$, и

при выбранном виде функции Грюнайзена выражается в виде

$$\theta(V) = \theta_0 \exp \left\{ - \int_{V_{0K}}^V \frac{\Gamma(V)}{V} dV \right\} = \theta_0 x^{-\frac{2}{3}} \exp \left\{ \frac{\left(\Gamma_0 - \frac{2}{3}\right)(B^2 + D^2)}{B^2} \left[\arctg \frac{D - \ln x}{B} - \arctg \frac{D}{B} \right] \right\}. \quad (7)$$

В области жидкого состояния тепловая составляющая записывается в виде, отражающем плавное уменьшение теплоемкости с ростом температуры от значения $\sim 3R$, характерного для твердого состояния, до теплоемкости идеального газа $3R/2$.

$$F_A(V, T) = \frac{3RT}{2} \left[1 + \frac{x_a}{x + x_a} \frac{T_a}{T + T_a} \right] \ln \left[\frac{T_{ac} \left(\theta(V) + Tx^{-\frac{2}{3}} \right)}{T(T + T_{ac})} \right]. \quad (8)$$

При умеренно низких температурах это выражение имеет вид, совпадающий с высокотемпературным пределом дебаевской модели $F_A(V, T) =$

$= 3RT \ln \left[\frac{\theta(V)}{T} \right]$, а при высоких температурах описывает идеальный газ с постоянной теплоемкостью $F_A(V, T) = \frac{3RT}{2} \ln \left[\frac{x^{-2/3}}{T} \right]$. Для характеристики

температуры жидкости $\theta(V)$ используется та же функциональная форма (7), что и для твердого тела, но с другим набором параметров.

Электронная составляющая свободной энергии твердой и жидкой фаз задается в виде [57]

$$F_E(V, T) = -C_E(V, T)T \ln \left[1 + \frac{B_E(T)T}{2C_{Ei}} x^{\Gamma_E(V, T)} \right], \quad (9)$$

где $B_E(T) = \frac{2}{T^2} \int_0^T \int_0^T \beta(\tau) d\tau dT$, $C_{Ei} = \frac{3RZ}{2}$. Уравнение (9) содержит обобщенные аналоги теплоемкости электронного газа $C_E(V, T) =$

$= \frac{3R}{2} \left[Z + \frac{T_Z^2(1 - Z)x}{(x + x_Z)(T^2 + T_Z^2)} \right] \exp \left(-\frac{\tau_i}{T} \right)$, $\tau_i = T_i \exp \left(-\frac{x}{x_i} \right)$, коэффициента Грюнайзена электро-

$$\text{нов } \Gamma_E(V, T) = \Gamma_{Ei} + \left(\Gamma_{E0} - \Gamma_{Ei} + \gamma_m \frac{T}{T_g} \right) \exp\left(-\frac{T}{T_g}\right)$$

и коэффициента электронной теплоемкости $\beta(T) = \beta_i + (\beta_o - \beta_i) \exp\left(-\frac{T}{T_b}\right)$. Свободная энергия (9)

при $T \rightarrow \infty$ стремится к выражению для идеального газа электронов при их полной ионизации

$$F_E(x, T) = \frac{3RZ}{2} \ln(x^{-2/3} T), \text{ где } Z - \text{ атомный номер.}$$

Принятая модель учитывает первую ионизацию металла и снижение потенциала ионизации с ростом плотности плазмы введением параметров T_i и x_i . Коэффициенты T_z и x_z определяют температурную зависимость перехода от однократно ионизованного газа к полностью ионизованной плазме с зарядом иона Z и характерную плотность перехода вещества из металлического состояния в плазменное. Коэффициент Грюнайзена электронов задан с учетом асимптотик $\Gamma_E = \Gamma_{E0}$ при $T = 0$ К и $\Gamma_E = \Gamma_{Ei} = 2/3$ при $x \rightarrow 0, x \rightarrow \infty$ и при $T \rightarrow \infty$.

Константы T_b и T_g задают температурный ход $\beta(T)$ и $\Gamma_E(V, T)$. Для правильного описания теплоемкости при низких температурах в твердых фазах параметр T_i принимается равным нулю. В этом случае при $T \rightarrow 0$ и $x \approx 1$ $F_E \approx \frac{1}{2} \beta_0 T^2$. Параметры уравнений состояний твердых и жидкой фаз подбирались с использованием генетического алгоритма [58] из условия оптимального описания экспериментальных данных. Численные значения некоторых параметров приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые параметры уравнения состояния

Параметр	α	β	ω	Жидкость
ρ_{0K} , г/см ³	4,538	4,5	4,64	4,685
B_{0K} , ГПа	110,83	107,5	119,1	116,5
B'_{0K}	4,376	3,742	3,112	3,096
Γ_0	1,137	1,189	1,138	2,366

2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

2.1. Теплофизические свойства

На рис. 1 проводится сравнение расчетных и экспериментальных данных по температурной за-

висимости теплоемкости для α - и β -фаз титана. Экспериментальные результаты разных авторов [1, 30, 34, 36] и данные расчета для α -фазы хорошо согласуются между собой. Резкий подъем теплоемкости на экспериментальных кривых вблизи α - β -перехода, возможно, связан с ростом концентрации вакансий [34]. Несогласованность экспериментальных данных в области β -фазы объясняется высокой химической активностью титана при больших температурах [1]. Здесь расчетные данные лучше согласуются с измерениями [36]. Экспериментальные данные по теплоемкости ω фазы в литературе отсутствуют. Расчетная теплоемкость ω -фазы в данной работе практически совпадает с теплоемкостью α -фазы в той же области температур (0–1150 К), что согласуется с аналогичным результатом, полученным в ab initio расчетах [18]. В работе [18] термодинамические функции α -, ω - и β -фаз титана рассчитаны с использованием фононной и электронной плотности состояний в комбинации с расчетами холодной энергии в рамках теории функционала плотности. Исследования температурного поведения теплоемкости жидкого титана сильно затруднены из-за высокой химической активности расплава, поэтому теплоемкость жидкой фазы в справочных изданиях, как правило, принимается постоянной величиной: 47,24 Дж/(К·моль) [30], 46,8±5 Дж/(К·моль) [1], 45,0 Дж/(К·моль) [34]. Расчетное значение средней в интервале температур 2000–3600 К теплоемкости равно 47,6 Дж/(К·моль), что неплохо согласуется с вышеприведенными данными. На рис. 2 показано температурное поведение объемного коэффициента теплового расширения для α - и β -фаз титана, а на рис. 3 температурное изменение объема ω -фазы при давлении 8,1±0,1 ГПа [42].

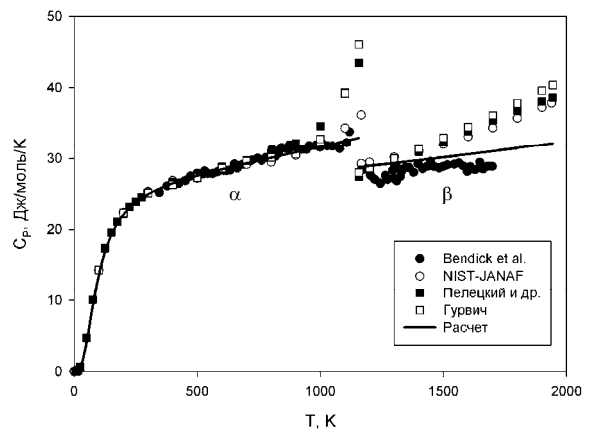


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости для α и β фаз. Экспериментальные данные [1, 30, 34, 36]

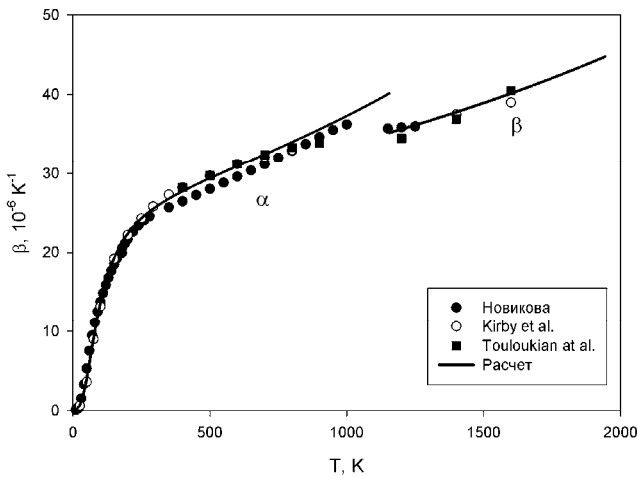


Рис. 2. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения для α и β фаз. Экспериментальные данные [31–33]

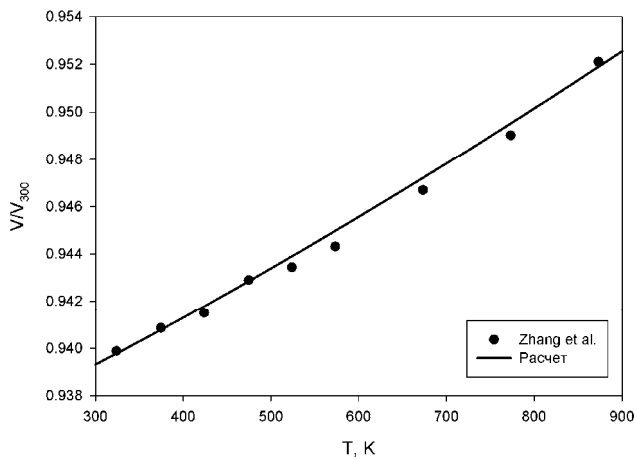


Рис. 3. Тепловое расширение ω фазы при 8.1 ГПа. Экспериментальные данные [42]

Результаты измерений плотности жидкого титана, включая эксперименты [36] с нагревом образцов импульсом тока большой плотности (электрический взрыв), были обобщены в [34] в виде линейной зависимости $\rho_L(T) = 4,12 - 4,2 \cdot 10^{-4}(T - 1944)$ в диапазоне температур 1944–6000 К, здесь плотность выражается в г/см^3 , а температура в К. Эта зависимость представлена на рис. 4 маркерами вместе с расчетной кривой. Расчетные и экспериментальные (в скобках) значения плотности при нормальных условиях для α - и ω -фаз равны 4,500 (4,501 [6]) и 4,604 (4,598 [42], $4,616 \pm 0,027$ [8]) г/см^3 , для β -фазы при температуре 1155 К – 4,412 (4,416 [37], 4,413 [35]) г/см^3 и для жидкого титана при температуре 1945 К – 4,14 (4,12 [34]) г/см^3 . Плотности твердых фаз рассчитаны по параметрам кристаллических решеток фаз при значении молекулярного веса 47,88 г/моль.

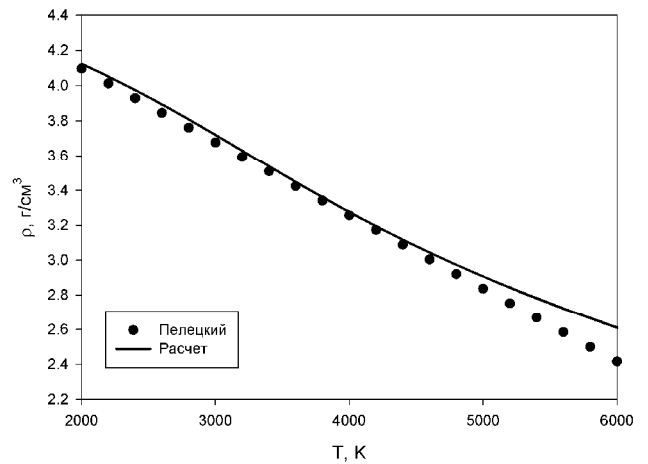


Рис. 4. Температурная зависимость плотности жидкого титана. Экспериментальные данные [34]

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по температурному поведению адиабатического модуля объемного сжатия при нормальном давлении для α -фазы показано на рис. 5. Экспериментальные значения были получены по данным ультразвуковых измерений упругих постоянных на монокристаллических образцах [39, 41]. Расчетное значение модуля объемного сжатия при 300К $B_S = 107,2$ ГПа хорошо согласуется с экспериментальным $B_S = 107,3$ ГПа [39]. Также неплохо согласуются и барические производные модуля по давлению $B^j = 4,6$ и 4,3 [40]. Для β -фазы ультразвуковые измерения проводились только на поликристаллическом образце [41]. Известно, что измерения на поликристаллических образцах дают заниженные значения упругих модулей за счет влияния границ зерен, поэтому полученные экспериментальные данные [41] были скорректированы в предположении,

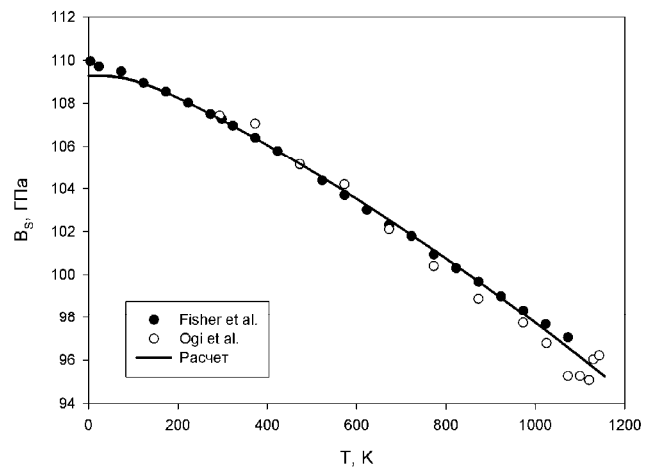


Рис. 5. Температурная зависимость адиабатического модуля объемного сжатия α фазы. Экспериментальные данные [39, 41]

что относительная разница в значениях модулей объемного сжатия для поликристаллических и монокристаллических образцов для α - и β -фаз одинакова. Значение адиабатического модуля объемного сжатия при температуре 1273 К, полученное с учетом коррекции, равно $B_S = 87,7$ ГПа. Эта величина значительно ниже величины, полученной по силовым константам в экспериментах по нейтронному рассеянию [59] на монокристаллическом титане при температуре 1293 К – 118 ГПа. Расчетное значение модуля объемного сжатия β -фазы при 1273 К составляет 94,5 ГПа, что лучше согласуется с данными [41]. Для ω -фазы экспериментальные данные по упругим модулям отсутствуют. Расчетное значение модуля объемного сжатия при нормальных условиях составляет $B_S = 118,1$ ГПа, что в 1,1 раза выше, чем для α -фазы. Отметим, что такое же соотношение между объемными модулями α ($B_S = 95,3$ ГПа) и ω ($B_S = 104,0$ ГПа) фаз для Zr зафиксировано в [60], где были проведены ультразвуковые измерения упругих модулей ω -Zr.

2.2. Изотермическое сжатие

Изотермическое сжатие α фазы титана исследовалось в широком диапазоне температур 300–900 К до давлений 8,2 ГПа [42]. Тот факт, что эксперименты проводились при высокой температуре, либо при охлаждении от 900 К позволяет надеяться, что влияние девиаторных напряжений на полученные результаты минимально. Для того чтобы сравнение расчетных и экспериментальных результатов, показанное на рис. 6, было более наглядным, данные, относящиеся к разным температурам, смещены по оси давлений на величину ΔP .

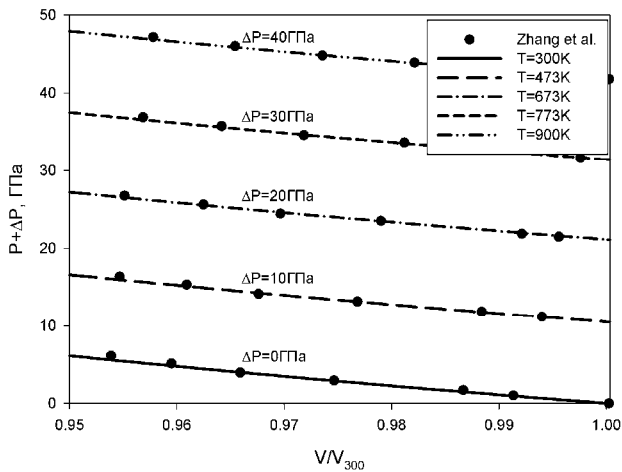


Рис. 6. Изотермическое сжатие α фазы титана при разных температурах. Экспериментальные данные [42]

Для температур 300, 473, 673, 773 и 900 К величина смещения ΔP составляет 0, 10, 20, 30 и 40 ГПа соответственно. Расчетные изотермы для ω - и β -фаз представлены на рис. 7 вместе с экспериментальными результатами [8, 9] для ω -, γ - и δ -фаз. Эти данные были получены при негидростатических условиях и поэтому не использовались при подборе параметров УРС. Тем не менее, расчетная изотерма β -фазы неплохо согласуется с экспериментальными изотермами для γ - и δ -фаз. Отметим, что расчеты из первых принципов [14] показывают практически полное совпадение изотерм для β - и δ -фаз. На рис. 7 проводится сравнение с первопринципными расчетами [17, 21] для ω - и β -фаз. Видно, что в области давлений ω -фазы изотермы данной работы и работы [21] практически неразличимы, а области β -фазы до 220 ГПа наблюдается хорошее согласие результатов данной работы с результатами [17, 21]. На вставке к рис. 7 показана расчетная изотерма ($T = 0$ К) в области сверхвысоких сжатий в сравнении с расчетами по ТФПК [52, 53].

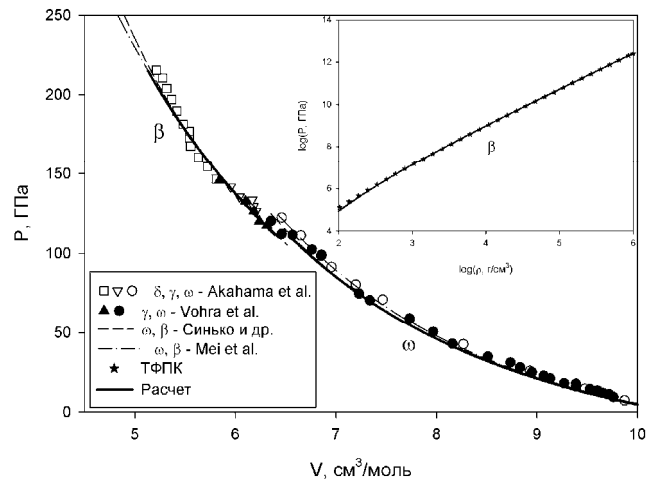


Рис. 7. Изотермическое сжатие ω , γ , δ и β фаз. Экспериментальные данные при $T = 300$ К [8, 9]. Результаты расчетов из первых принципов для $T = 0$ К [17, 21]. На вставке приводится сравнение с результатами расчетов по модели ТФПК [52, 53] при $T = 0$ К

2.3. Фазовая диаграмма

Расчет линий фазовых равновесий проводился из условия равенства потенциалов Гиббса смежных фаз: $\Delta G_{ij}(T, P) = G_i(T, P) - G_j(T, P) = 0$. Сравнение расчетной и экспериментальной фазовых диаграмм приводится на рис. 8.

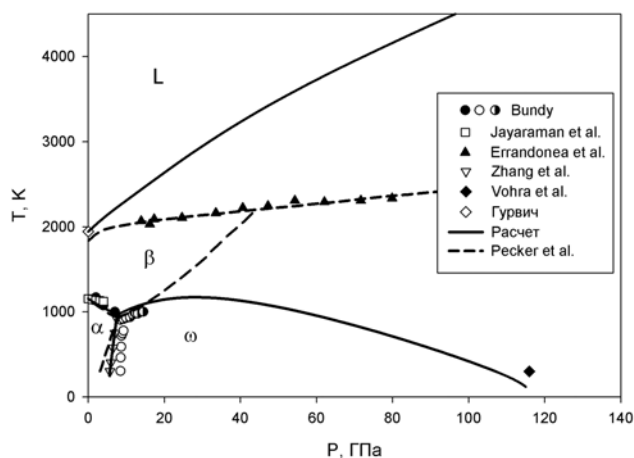


Рис. 8. Фазовая диаграмма титана. Экспериментальные данные [3, 4, 5, 8]. Сравнение с расчетной диаграммой из работы [54]

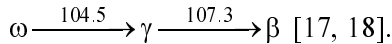
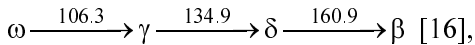
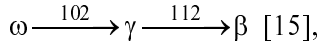
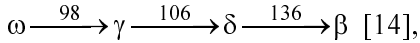
При низких температурах стабильной является α -фаза, имеющая ГПУ решетку, переход в β -фазу происходит при температуре 1156 ± 4 К [1], при этом теплота превращения равна $3,8 \pm 0,4$ кДж/моль [1], что в пределах ошибки измерений согласуется с расчетными данными 1155 К и 3,42 кДж/моль. В работах [3, 4] было показано, что температура α - β -превращения падает с увеличением давления, однако средние наклоны кривых превращения dT/dP , полученные в этих работах, существенно различаются (-8 [3] и -26 К/ГПа [4]). Расчетное значение $dT/dP = -25$ К/ГПа хорошо согласуется с данными [4].

С ростом давления при нормальной температуре α -фаза превращается в гексагональную ω -фазу. Давление начала α - ω -перехода, определенное разными авторами, имеет значительный разброс 2,9–11 ГПа [2], который связывают с различной степенью негидростатичности приложенного давления, значительным влиянием междоузельных примесей С, N и O и размеров зерен на давление перехода [61, 62]. Неопределенность в давлении начала прямого α - ω -перехода и большой гистерезис обратного ω - α -превращения не позволяют определить значение равновесного давления превращения при комнатной температуре. Предлагаемая в работе [5] равновесная линия α - ω -перехода основывается на экспериментах, проведенных с использованием высоких (до 900 К) температур, при которых облегчается преодоление потенциальных барьеров для превращения, происходит релаксация сдвиговых напряжений и уменьшается влияние примесей на начало фазового перехода. Результаты экспериментальных исследований [5] α - ω -превращения представлены в виде линейной зависимости

$P = 5,7 + 0,0029(T - 300)$ ($dT/dP = 345$ К/ГПа), которая была использована для подбора параметров УРС. Расчетное давление α - ω -превращения 5,71 ГПа при 300 К и наклон линии равновесия $dT/dP = 347$ К/ГПа практически совпадают с этими данными. Ранее [6, 63] в качестве равновесного давления α - ω -превращения при комнатной температуре принималось значение $2,0 \pm 0,3$ ГПа [64]. Эта величина получена в камере высокого давления с приложением сдвигового напряжения, которое призвано было снизить гистерезис превращения. При этом α - ω -равновесие описывалось прямой линией с наклоном $dT/dP = 112$ К/ГПа [63] и 90 К/ГПа [6]. Однако снижение давления перехода за счет сдвиговых напряжений обусловлено также и работой на сдвиговых деформациях, связанных с превращением и, таким образом, полученное в [64] давление перехода $2,0 \pm 0,3$ ГПа не может быть признано равновесным для гидростатических условий нагружения.

Для линии ω - β -превращения известен только ее начальный участок в области 8–14 ГПа [4] с наклоном $dT/dP \approx 16$ К/ГПа, что неплохо согласуется с расчетным значением 18,6 К/ГПа. Расчетные координаты $P = 7,6$ ГПа, $T = 966$ К тройной точки α - β - ω согласуются с литературными данными [6] $8,0 \pm 0,7$ ГПа, 913 ± 50 К. В настоящее время нет экспериментальной информации о положении кривой ω - β -превращения в области высоких давлений. При изотермическом (300 К) сжатии высокочистого (99,999 %) титана β -фаза была обнаружена в смеси с ω фазой в области давлений 40–80 ГПа [7]. В более ранних исследованиях при изотермическом сжатии до 150 ГПа [8] и до 220 ГПа [9] никаких следов ω - β -превращения не было установлено. Вместо ω - β -перехода в работе [8] было зафиксировано превращение ω фазы в орторомбическую γ -фазу (искаженная ГПУ) при 116 ± 4 ГПа, а в работе [9] при давлении 140 ГПа ω фаза превращалась в орторомбическую δ -фазу (искаженная ОЦК) через промежуточную γ -фазу: $\omega \xrightarrow{124} \gamma \xrightarrow{140} \delta$. Здесь цифры над стрелками показывают давление переходов в ГПа. В работе [10] на основании теоретических расчетов было высказано предположение, что появление γ и δ структур связано с негидростатичностью сжатия в экспериментах [8, 9], а при гидростатическом сжатии в титане имеет место переход в β -фазу, также как и в других элементах группы IVB – Zr [11], Hf [12]]. Действительно, при нагревании титана под давлением ~ 80 ГПа до 1000–1300 К γ - и δ -фазы не были обнаружены [7],

однако вместо них была найдена орторомбическая η -фаза (моноклинно искаженная ОЦК), которая при разгрузке до 40 ГПа при комнатной температуре превращалась в ОЦК β -фазу и сохранялась до 30 ГПа. Расчеты, проведенные в той же работе [7] в рамках теории функционала плотности, показали, что фазы γ , δ и η являются метастабильными, а стабильной при давлениях выше 80 ГПа является ОЦК β -фаза. Однако в ряде других теоретических работ расчеты показывают иные возможные цепочки превращений между стабильными фазами:



Расчетное равновесное давление ω - β перехода при 300 К в данной работе составляет 107.1 ГПа, что несколько ниже значения 116 ± 4 ГПа [8], ограничивающего экспериментальную область существования ω -фазы, что может быть связано с влиянием гистерезиса превращения.

Плавление титана было исследовано в алмазных наковальнях [26] в области давлений до 80 ГПа. Эксперименты показали, так же как и для других переходных металлов W, Mo, Ta, V, очень слабый рост температуры плавления с увеличением давления. Эти результаты для Mo, Ta и V не согласуются с данными об ударно-волновом плавлении этих металлов [27–29], которые предполагают значительно больший наклон кривых плавления. Причина противоречий, как это было выяснено, по крайней мере, для Ta [65], заключается в химическом взаимодействии исследованных металлов со средой, передающей давление, и диффундирующим с поверхности наковален углеродом с образованием карбидов металлов. Кроме того, измерения температуры могут быть искажены плавлением среды, передающей давление на образец. Кривая плавления, полученная в [65] для Ta в условиях минимизации отмеченных факторов, характеризуется значительно большим наклоном. В связи с этим появляются сомнения в достоверности данных [26] и по плавлению титана, тем более, что титан также вступает в реакцию с углеродом с образованием карбида TiC. Как видно из рис. 8, расчетная кривая плавления проходит выше экспериментальной [26] и не может быть согласована с ней при одновременном описании экспериментальных данных для твердой и жидкой фаз. Расчетные температура и теплота плавления при атмосферном давлении

1943,9 К и 16,1 кДж/моль соответствуют справочным данным 1944 ± 5 К, $14,6 \pm 1$ кДж/моль [1] и 1936 ± 10 К, $14,1 \pm 5$ кДж/моль [30]. На рис. 8 приведена также фазовая диаграмма из работы [54], в которой построено уравнение состояния для твердых α -, β -, ω -фаз и жидкости. Как видно из рисунка область стабильности β -фазы ограничена давлением 45 ГПа и температурой 2200 К в тройной точке β - ω -L. Странно, что кривая плавления не имеет в этой точке излома. Предложенный в [54] вариант фазовой диаграммы представляется недостаточно обоснованным по следующим причинам. Кривые фазовых переходов, определяемые из условия равенства потенциалов Гиббса смежных фаз, очень чувствительны к разности термодинамических функций фаз, которые малы по сравнению с самими функциями. Слабая изученность свойств β -фазы допускает большой произвол в определении кривой β - ω -превращения без использования какой-либо априорной информации. Представляется маловероятным, что фазовая диаграмма титана принципиально отличается от диаграмм элементов группы IVB – Zr, Hf и сплава TiZr, в которых β обнаружена при комнатной температуре в области высоких давлений [11–13]. Расчетная кривая плавления [54] хорошо воспроизводит экспериментальные данные [26], но при этом в статье отсутствует описание каких-либо экспериментальных данных для жидкой фазы титана.

Уравнение состояния жидкости имеет газовую асимптотику в области малых плотностей, что позволяет провести расчеты линии равновесия жидкость-пар, которая представлена на рис. 9 вместе с рекомендованными данными [1]. На вставке кривая насыщенного пара приводится вплоть до критической точки.

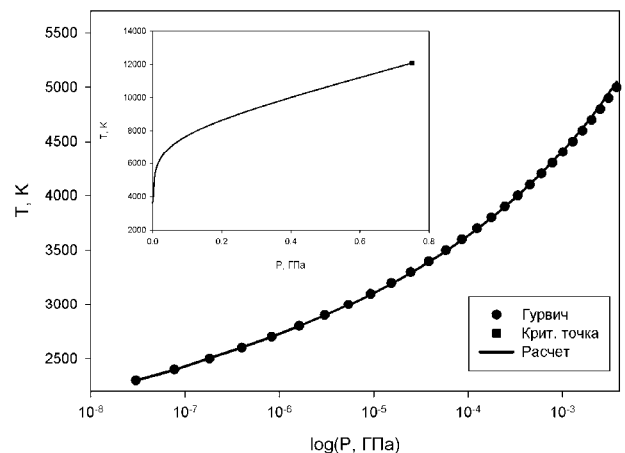


Рис. 9. Кривая равновесия жидкость-пар. Экспериментальные данные [1]

Расчетные параметры критической точки: $P_c = 0,75$ (0,763) ГПа, $T_c = 12075$ (11790) К, $\rho_c = 1,03$ (1,31) г/см³ близки к оценке (в скобках), полученной из принципа соответственных состояний [66].

2.4. Ударное сжатие

Термодинамические функции за фронтом ударной волны вычислялись с использованием уравнения Ренкина–Гюгонио $E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V)$, где E , V , P , E_0 , V_0 , P_0 – молярные энергия, объем и давление за фронтом и перед фронтом ударной волны. Все расчеты проводятся в гидродинамическом приближении. В области равновесной смеси смежных i , j -фаз для энергии, объема и энтропии используются аддитивные соотношения $E = \xi_{ij}E_i + (1 - \xi_{ij})E_j$, $V = \xi_{ij}V_i + (1 - \xi_{ij})V_j$, $S = \xi_{ij}S_i + (1 - \xi_{ij})S_j$, где ξ_{ij} – концентрации смежных фаз. Эти уравнения, вместе с уравнениями состояния твердых и жидкой фаз, позволяют провести расчеты ударного сжатия как в однофазных состояниях, так и в состояниях смеси фаз в предположении о равновесном протекании фазовых переходов. Представленная на рис. 8 фазовая диаграмма предполагает, что при ударном сжатии реализуются α - ω , ω - β полиморфные переходы и плавление β -L. В табл. 2 представлены диапазоны (начало и завершение) фазовых превращений по давлению и температуре на ударной адиабате. При α - ω превращении происходит расщепление ударной волны с выделением фазового предвестника, который исчезает при давлении 14,5 ГПа. В качестве начального состояния, при расчетах ударной адиабаты в области давлений от начала α - ω перехода до закрытия фазового предвестника, использовалось состояние на фазовом предвестнике.

Таблица 2

Диапазоны фазовых превращений на ударной адиабате титана

	α - ω	ω - β	β -L
Давление, ГПа	5,76–5,78	49,66–56,80	153,97–182,19
Температура, К	319–326	1060–991	5671–6253

Расчетная ударная адиабата в диапазоне давлений до 140 ГПа вместе с экспериментальными данными [43–51] представлена на рис. 10. Как видно из рисунка, в окрестности α - ω перехода экспериментальные точки лежат на продолжении ударной адиабаты α -фазы в область метастабильных состояний. Экспериментальные значения давления α - ω -перехо-

да характеризуются значительным разбросом: 6 ГПа [67], 11,9 ГПа [68], 17,5 ГПа [44], который возможно связан с различной чистотой образцов. Как показано в [61], при содержании кислорода 0,037 ат.% и железа 0,018 ат.% фазовый переход не был зафиксирован вплоть до максимального в опытах давления 35 ГПа, в то время как в технически чистом титане давление перехода составило 10,4 ГПа. Аналогичная картина наблюдается и для ω - β -перехода, причем в некоторых экспериментах ω -фаза сохраняется до давлений ~ 133 ГПа. Причина такого расхождения в экспериментальных данных в литературе не обсуждалась. Возможно, что и при высоких давлениях ударного сжатия примеси оказывают существенное влияние на границу превращения. При измерениях скорости звука в ударно-сжатом титане [19] был зафиксирован излом на зависимости скорости звука от давления (см. рис. 11), который в данной работе интерпретируется как ω - β -переход. Начало перехода соответствует давлению 54 ± 5 ГПа, что в пределах ошибки измерений согласуется с расчетным давлением 49,66 ГПа. Фазовое превращение при ударном сжатии было также зафиксировано по скачку электросопротивления титана в работе [20] при давлении ~ 83 ГПа. Давление измерялось манганиновым датчиком, который располагался вне титанового образца, поэтому приведенное значение давления перехода рассматривается авторами [20] как оценка в первом приближении.

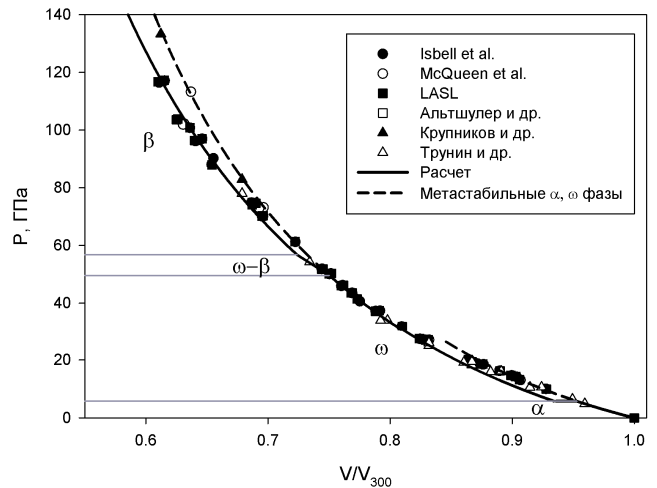


Рис. 10. Ударная адиабата в области твердых фаз

На рис. 11 показано поведение расчетных продольной C_L и объемной C_B ($C_B = (B_S/\rho)^{1/2}$) скоростей звука вдоль ударной адиабаты. Продольная скорость звука $C_L = \sqrt{C_B^2 + \frac{4}{3} \frac{\mu}{\rho}}$ рассчитана с использованием

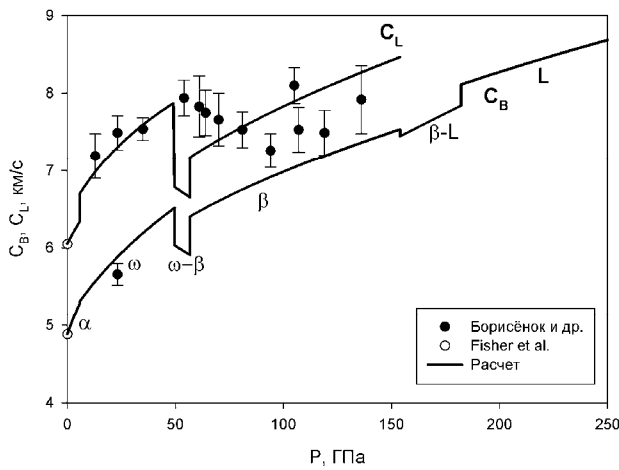


Рис. 11. Скорости звука за фронтом ударной волны. Экспериментальные данные [19, 39]

модели Стейнберга–Кохрана–Гуинана [69]: $\mu = \mu_{300} + \mu'_{P}P - \mu'_{T}(T - 300)$, где μ_{300} , μ'_{P} , μ'_{T} – модуль сдвига при нормальных условиях и его производные по давлению и температуре. Для α -фазы $\mu_{300,\alpha} = 43,4$ ГПа, $\mu'_{P,\alpha} = 0,48$ [40], $\mu'_{T,\alpha} = 0,027$ ГПа/К [39]. Для ω -фазы экспериментальные данные отсутствуют, поэтому при оценке продольной скорости звука приняты некоторые предположения. Во-первых, предполагается, что температурные производные модуля сдвига μ'_{T} для α - и ω -фаз одинаковы. Во-вторых, принимается, что отношение модулей сдвига в ω - и α -фазах $\mu_{300,\omega} / \mu_{300,\alpha}$ для титана такое же, как для циркония. Согласно экспериментальным данным [60] для циркония $\mu_{300,\omega} = 45,1$, $\mu_{300,\alpha} = 36,13$ ГПа и $\mu_{300,\omega} / \mu_{300,\alpha} = 1,25$. Близкое к этой величине значение 1,27 было получено в теоретических расчетах [21] для титана, несколько большее значение 1,38 дают расчеты [16]. Значение производной $\mu'_{P,\omega} = 1,2$ было получено путем подбора из условия наилучшего описания данных по скорости звука. Эта величина больше значения $\mu'_{P,\alpha} = 0,48$ для α -фазы. Отметим, что и в Zr наблюдается подобная картина $\mu'_{P,\alpha} = 0,06$ и $\mu'_{P,\omega} = 0,6$ [60]. Температурное поведение модуля сдвига для β -фазы было измерено в узком диапазоне температур 1150–1280 К [41] на поликристаллическом образце. При этом величина модуля сдвига сохранялась постоянной $\sim 20,7$ ГПа, близкое к этому значение 23,2 ГПа получено в работе [59] для монокристалла. В работе [70] были

проведены измерения влияния давления на упругие постоянные β -фазных сплавов титана с ванадием, при этом оказалось, что величина μ'_{P} слабо уменьшается с увеличением концентрации ванадия: от 0,47 при $X_V = 29,4\%$ до 0,39 при $X_V = 100\%$, экстраполяция к $X_V = 0\%$ дает $\mu'_{P,\beta} = 0,51$. При этом экстраполированное значение модуля сдвига $\mu_{300,\beta} = 23,7$ ГПа. Таким образом, модуль сдвига β -фазы оказывается температурно-независимым $\mu'_{T,\beta} \approx 0$. Расчет продольной скорости звука проводился при значениях $\mu_{300,\beta} = 22,5$ ГПа, $\mu'_{P,\beta} = 0,51$ и $\mu'_{T,\beta} = 0$. Из рис. 11 видно, что оценки продольных скоростей звука неплохо, с учетом ошибки измерения, согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 12 ударная адиабата представлена в области давлений до 300 ГПа, включающей плавление. На рис. 13 в этой же области давлений ударная адиабата показана в координатах P, T . Отметим, что в УРС работы [50], где были рассмотрены только одна твердая фаза и жидкость, для давления начала и конца плавления получены значения 168 и 183 ГПа. По данным настоящей работы начало плавления реализуется при меньшем давлении ~ 154 ГПа, в то время как завершение плавления при 182,2 ГПа практически совпадает с данными [50]. На рис. 14 ударная адиабата показана в области сверхвысоких давлений, где проводится сравнение с расчетами по модели ТФПК. Видно, что на ударной адиабате имеется слабо выраженная осцилляция вблизи относительного объема $\sim 0,205$. Появление указанной осцилляции в данной работе связано с выбранной комбинацией параметров электронной составляющей УРС необходимой для согласования расчетной ударной адиабаты с экспериментальной точкой при давлении 13,6 ТПа. Физически наличие осцилляций на ударных адиабатах объясняется оболочечными эффектами [71] и реализуется в ряде моделей, учитывающих оболочечную структуру атома – модернизированная модель Хартри–Фока с поправками Слэтера (МХФС) [72], модель самосогласованного поля (ССП) [73] и др. К сожалению, в литературе отсутствуют результаты расчетов по этим моделям для титана, что, по-видимому, связано с их значительной трудоемкостью. Асимптота на ударной адиабате при $V/V_{300} = 0,25$ соответствует предельному ударно-волновому сжатию идеального газа.

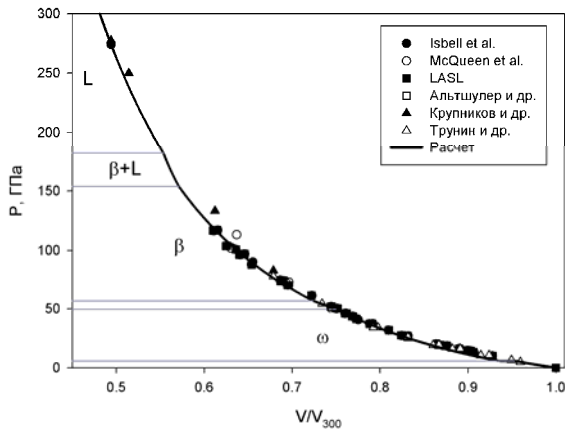


Рис. 12. Ударная адиабата в области плавления. Экспериментальные данные [43–46, 51]

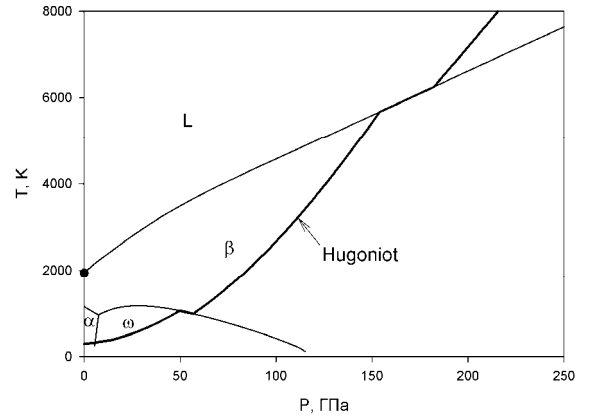


Рис. 13. Ударная адиабата и фазовая диаграмма титана

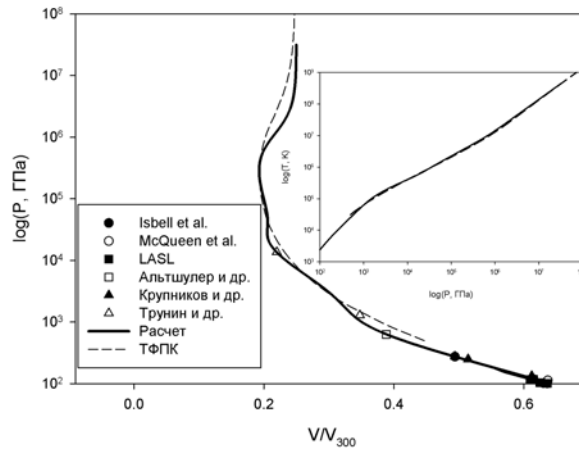


Рис. 14. Ударная адиабата в области сверхвысоких давлений. Экспериментальные данные [43–51]. На вставке приведена температура на ударной адиабате в зависимости от давления

На вставке к рис. 14 приводится зависимость температуры от давления на фронте ударной волны в сравнении с расчетами по модели ТФПК. Ударные адиабаты для пористого титана с различной исходной плотностью показаны на рис. 15 вместе с экспериментальными данными работы [50], там же показана расчетная область плавления. Видно, что экспериментальные точки для образцов с исходной плотностью $\rho_0 = 4,03 \text{ г/см}^3$ располагаются в области твердого состояния и хорошо описываются уравнением состояния β -фазы.

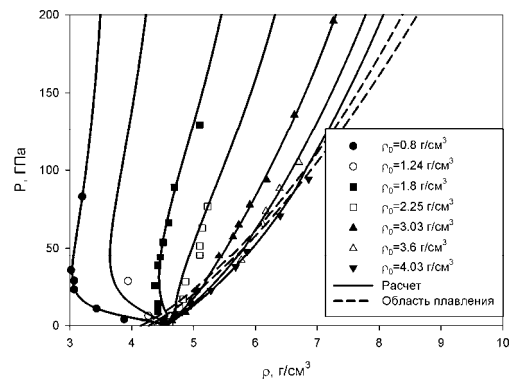


Рис. 15. Ударные адиабаты пористых образцов. Экспериментальные данные [50]

Заключение

Построено многофазное (твердые α -, ω -, β -фазы и жидкость) уравнение состояния титана с учетом испарения, согласованное с имеющимися в настоящее время статическими и динамическими экспериментальными данными в области умеренных температур и давлений существования твердых фаз и в области высоких давлений ударного сжатия до 13,6 ТПа. Кроме того, в области высоких давлений уравнение состояния согласовано с расчетами по модели ТФПК. Наличие газовой асимптотики в уравнении состояния жидкости позволило описать кривую равновесия жидкость-пар и рассчитать координаты критической точки, согласующиеся с литературными данными. В связи с недостаточной изученностью фазовой диаграммы титана в области высоких давлений все полиморфные модификации, обнаруженные при высоких давлениях и температурах, рассматриваются как единая β -фаза, которая ограничивает область существования α - и ω -фаз. Уравнение состояния β -фазы согласовано как с имеющимися экспериментальными данными в области малых давлений, включая фазовую диаграмму, так и с данными ударно-волновых экспериментов на сплошных и пористых ($\rho_0 = 4,03 \text{ г/см}^3$) образцах при высоких давлениях. При этом фазовый переход, обнаруженный по аномальному поведению скорости звука на ударной адиабате, рассматривается как ω - β -превращение. Экспериментальные данные по изотермическому сжатию в области давлений 100–220 ГПа для γ - и δ -фаз, а также результаты расчетов из первых принципов для β -фазы в этой области давлений хорошо согласуются с расчетами по предложенному УРС. Таким образом, можно считать, что предложенное в работе представление о единой β -фазе, описывающей термодинамические состояния титана за границами α - и ω -фаз, вполне применимо для проведения гидродинамических расчетов.

Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. Гурвича Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. М.: Наука, 1981. Т. 4.
2. Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Hausermann D. Pressure-induced alpha-omega transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress // *Physica B*. 2005. Vol. 355. P. 116–125.

3. Jayaraman A., Klement W., Kennedy G. C. Solid-solid transitions in titanium and zirconium at high pressures // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 131, № 2. P. 644–649.
4. Банди Ф. Фазовая диаграмма титана под давлением // Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1966. С. 230–235.
5. Zhang J., Zhao Y., Hixson R. S., Gray III G. T., Wang L., Utsumi W., Hiroyuki S., Takatori H. Experimental constraints on the phase diagram of titanium metals // *J. Phys. Chem. Sol.* 2008. Vol. 69. P. 2559–2563.
6. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоких давлениях. М.: Наука, 1979.
7. Ahuja R., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Osorio Guillen J. M., Mattesini M., Johansson B., Le Bihan T. Titanium metal at high pressure: synchrotron experiments and ab initio calculations // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 184102.
8. Vohra Y. K., Spenser P. T. Novel gamma-phase of titanium metal at megabar pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, № 14. P. 3068–3071.
9. Akahama Y., Kawamura H., Le Bihan T. New delta (distorted-bcc) titanium to 220 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87, № 27. P. 275503.
10. Joshi K. D., Jyoti G., Gupta S. G., Sikka S. K. Stability of gamma and delta phases in titanium at high pressure // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. P. 052106.
11. Xia H., Ruoff A. L., Vohra Y. K. Temperature dependence of ω -bcc phase transition in zirconium metal // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 44, № 18. P. 10374–10376.
12. Xia H., Parthasarathy G., Luo H., Vohra Y. K., Ruoff A. L. Crystal structures of group IV a metals at ultrahigh pressures // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, № 10. P. 6736–6738.
13. Dmitriev V. P., Dubrovinsky L., Le Bihan T., Kuznetsov A., Weber H.-P., Poniatovsky E. G. Collapsed hexagonal ω in a compressed TiZr alloy: angle-dispersive synchrotron-radiation x-ray diffraction study // *Phys. Rev.* 2006. Vol. 73. P. 094114.
14. Kutepov A. L., Kutepova S. G. Crystal structures of Ti under high pressure: theory // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 132102.
15. Verma A. K., Modak P., Rao R. S., Godwal B. K., Jeanloz R. High-pressure phases of titanium: first-principles calculations // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. P. 014109.
16. Hao Y. J., Zhang L., Chen X. R., Li Y. H., He H. L. First-principles phase transition and equation of state of titanium // *Solid State Comm.* 2008. Vol. 146. P. 105–109.

17. *Mei Z. G., Shang S. L., Wang Y., Liu Z. K.* Density-functional study of the pressure-induced phase transitions in Ti at zero Kelvin // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 134102.
18. *Mei Z. G., Shang S. L., Wang Y., Liu Z. K.* Density-functional study of the thermodynamic properties and the pressure-temperature phase diagram of Ti // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. P. 104116.
19. *Борисёнок В. А., Жерноклетов М. В., Ковалев А. Е., Подурец А. М., Симаков В. Г., Ткаченко М. И.* Фазовые переходы в титане в ударных волнах в области давления до 150 ГПа // *ФГВ.* 2014. Т. 50, № 3. С. 113–121.
20. *Молодец А. М., Голышев А. А.* Электропроводность и полиморфных переход титана в мегабарной области давлений ударного сжатия // *ФТТ.* 2014. Т. 56. Вып. 12. С. 2435–2439.
21. *Синько Г. В.* Расчеты из первых принципов упругих и термодинамических свойств веществ под давлением: Дис. на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук / РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск, 2005. *Sin'ko G. V., Smirnov N. A.* Ab initio calculations of elastic and thermodynamic properties of crystals under pressure. Proceeding of the "Fifth International Symposium on Behavior of Dense Media under High Dynamic Pressures", 23-27 June 2003, Saint-Malo, France, Vol. 2. P. 301–312.
22. *Hu Q. M., Lu S., Yang R.* Elastic stability of beta-Ti under pressure calculated using a first-principles plane-wave pseudopotential method // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 052102.
23. *Ahuja R., Wills J. M., Johansson B., Erikson O.* Crystal structure of Ti, Zr, and Hf under compression: theory // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 22. P. 16269–16279.
24. *Masuda-Jindo K., Nishitani S. R., Hung H. V.* hcp-bcc structural phase transformation of titanium: analytic model calculations // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. P. 184122.
25. *Heiming A., Petry W., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G.* Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43, № 13. P. 10948–10962.
26. *Errandonea D., Schwager B., Ditz R., Gessmann C., Boehler R., Ross M.* Systematics of transition-metal melting // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 132104.
27. *Hixson R. S., Boness D. A., Shaner J. W., Moriarty J. A.* Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression // *Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 62, № 6. P. 637–640.
28. *Dai C., Hu J., Tan H.* Hugoniot temperatures and melting of tantalum under shock compression determined by optical pyrometry // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 043519.
29. *Dai C., Jin X., Zhou X., Liu J., Hu J.* Sound velocity variations and melting of vanadium under shock compression // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34. P. 3064–3070.
30. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Four Edition, Part I. Ed: *Chase M. W., Jr.* // *J. Phys. Chem. Reference Data. Monograf.* 1998. Vol. 9.
31. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
32. *Kirby R.* Thermal Expansion. In *American Institute of Physics Handbook.* Ed. D. E. Gray, New York, 1972. P. 4-119-4-204.
33. *Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.* Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloy (IFI, NY, 1975). 1649p.
34. *Пелецкий В. Э., Чеховский В. Я., Бельская Э. Ф., Зарецкий Е. А., Петухов В. А., Фокин Л. Р., Шур Б. А.* Теплофизические свойства титана и его сплавов: Справочник / Под ред. *Шейндлина А. Е.* М.: Металлургия, 1985.
35. *Цвиккер У.* Титан и его сплавы: Пер. с немец. / Под ред. Елютина О. П. и Глазунова С. Г. М.: Металлургия, 1979.
36. *Bendick W., Pepperhoff W.* The heat capacity of Ti, V, and Cr // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1982. Vol. 12. P. 1085–1090.
37. *Сирота Н. Н., Жабко Т. Е., Орлова Н. С.* Рентгенографическое исследование тепловых свойств титана в области фазового альфа-бета перехода // *Доклады АН БССР.* 1983. Т. 27, № 1. С. 17–19.
38. *Seydel U., Kitzel W.* Thermal volume expansion of liquid Ti, V, Mo, Pd, and W // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1979. Vol. 9, № 9. P. L153–L160.
39. *Fisher E. S., Renken C. J.* Single-crystal elastic moduli and the hcp-bcc transformation in Ti, Zr, and Hf // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 135. № 2A. P. A482–A494.
40. *Fisher E. S., Manghmani M. H.* Effects of changes in volume and c/a ratio on the pressure derivatives of the elastic moduli HCP Ti and Zr // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1971. Vol. 32, № 3. P. 657–668.
41. *Ogi H., Kai S., Ledbetter H., Tarumi R., Hirao M., Takashima K.* Titanium's high-temperature elastic constants through the hcp-bcc phase transformation // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 2075–2080. *Ledbetter H., Ogi H., Kai S., Kim S., Hirao M.* Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 9. P. 4642–4644.

42. Zhang J., Zhao Y., Hixson R. S., Gray III G. T., Wang L., Utsumi W., Hiroyuki S., Takanori H. Thermal equations of state for titanium obtained by high pressure-temperature diffraction studies // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 054119.
43. Isbell W. H., Shipman F. H., Jones A. H. General Motors Corp. Mat. Sci. Lab. Report MSL-68-13. 1968.
44. McQueen R. S., Marsh S. P., Taylor J. W., Fritz J. N., Carter W. J. In *High Velocity Phenomena*, ed. By R. Kinslow (academic, NY, 1970).
45. LASL Shock Hugoniot Data. Los Alamos series on dynamic material properties. Ed. S. P. Marsh. University of California Press, 1980.
46. Крупников К. К., Баканова А. А., Бражник М. И., Трунин Р. Ф. Исследование ударной сжимаемости молибдена, титана, тантала и железа // Доклады АН СССР. 1963. Т. 148. Вып. 6. С. 1302–1305.
47. Альтишулер Л. В., Баканова А. А., Дудолодов И. П., Дынин Е. А., Трунин Р. Ф., Чекин Б. С. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // ПМТФ. 1981, № 2. С. 3–34.
48. Трунин Р. Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // УФН. 1994. Т. 164, № 11. С. 1215–1237.
49. Трунин Р. Ф., Панов Н. В., Медведев А. Б. Сжимаемость железа, алюминия, молибдена, титана и тантала при давлениях ударных волн 1–2,5 ТПа // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. Вып. 7. С. 572–575.
50. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Медведев А. Б. Сжатие титана в ударных волнах // ТВТ. 1999. Т. 37, № 6. С. 881–886.
51. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ: Научное издание / Под ред. Р. Ф. Трунина. 2-е изд., перераб. и доп. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
52. Копышев В. П. Теория уравнений состояния. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2009.
53. Сапожников А. Т., Миронова Е. Е. Комплекс программ ТУР для построения и исследования уравнений состояния // ВАНТ. Сер. Математическое моделирование физических процессов. 2007. Вып. 3–4. С.
54. Pecker S., Eliezer S., Fisher D., Henis Z. A multiphase equation of state of three solid phases, liquid, and gas for titanium // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 043516.
55. Holzapfel W. B. Comment on “Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model” // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 026102; Tse J. S., Holzapfel W. B. Equations of state for diamond in wide ranges of pressure and temperature // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. P. 043525.
56. Khishchenko K. V., Fortov V. E., Lomonosov I. V. Multiphase equation of state for carbon over wide range of temperatures and pressures // *Int. J. Thermophysics*. 2005. Vol. 26, № 2. P. 479–491.
57. Альтишулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Леонтьев А. А., Форттов В. Е. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1980. Вып. 2. С. 741–760.
58. Михайлов В. Н., Елькин В. М., Михайлова Т. Ю. Применение генетического алгоритма в задачах оптимизации параметров уравнения состояния: Препринт № 232. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2007.
59. Petry W., Heiming A., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H. R., Vogl G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43, N. 13. P. 10933–10947.
60. Liu W., Li B., Wang L., Zhang J., Zhao Y. Elasticity of ω -phase zirconium // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 144107.
61. Cerreta E, Gray III G. T., Lawson A. C. Morris C. E., Hixson R. S., Rigg P. A. The influence of interstitial oxygen on the alpha to omega phase transition in titanium and zirconium. *Shock Waves in Condensed Matter – 2005*. M.D. Furnish, ed., AIP Conf. Proc. American Institute of Physics Press, Woodbury, New York (2006).
62. Velisavljevic N., Chesnut G. N., Dattelbaum D. M., Vohra Y. K., Stemshorn A. Structural phase stability in group IV metals under static high pressure in *Shock Compression in Condensed Matter – 2009* ed. by M. L. Elert, W. T. Buttler, M. D. Furnish, W. W. Anderson, and W.G. Proud. Am. In. Phys. 2009.
63. Кутсар А. Р. Т-Р диаграмма гафния и фазовые переходы в ударных волнах // ФММ. 1975. Т. 40. Вып. 4. С. 787–793.
64. Зильберштейн В. А., Носова Г. И., Эстрин Э. И. Альфа-омега превращение в титане и цирконии // ФММ. 1973. Т. 35. Вып. 5. С. 584–589.
65. Dewaele A., Mezouar M., Guignot N., Loubeyre P. High melting points of Tantalum in a laser-heated diamond anvil cell // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 225701.

66. Фортос В. Е., Дремин А. Н., Леонов А. А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13, № 5. С. 1072–1080.
67. Киселев А. Н., Фальков А. А. Фазовое превращение в титане в ударных волнах // ФГВ. 1982. Т. 18, № 1. С. 115–119.
68. Кутсар А. Р., Павловский М. Н., Комиссаров В. В. Наблюдение двухволновой конфигурации ударной волны в титане // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. Вып. 3. С. 91–94.
69. Steinberg D. J., Cochran S. G., Guinan M. W. A constitutive model for metals applicable at high-strain rate // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. P. 1496–1504.
70. Katahara K. W., Manghani M. H., Fisher E. S. Pressure derivatives of the elastic moduli of bcc Ti-V-Cr, Nb-Mo and Ta-W alloys // J. Phys. F: Metal. Phys. 1979. Vol. 9, № 5. P. 773–790.
71. Аврорин Е. Н., Водолага Б. К., Волошин Н. П., Коваленко Г. В., Куропатенко В. Ф., Симоненко В. А., Черноволок Б. Т. Экспериментальное изучение оболочечных эффектов на ударных адиабатах конденсированных веществ // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 2(8). С. 613–626.
72. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера для вещества с заданной температурой и плотностью // ВАНТ. Сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 1979. Вып. 4(6). С. 16–35.
73. Синько Г. В. Использование метода самосогласованного поля для расчета термодинамических функций электронов // ТВТ. 1983. Т. 21. Вып. 6. С. 1041–1052.

Статья поступила в редакцию 06.04.2017