

01.07.11.19

Откольная прочность ударно-разогретого циркония и фазовая диаграмма в области существования его полиморфных модификаций высокого давления

© А.М. Молодец¹, А.А. Голышев¹, Д.В. Шахрай¹, Д.Ю. Ковалёв²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

E-mail: molodets@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2019 г.

В окончательной редакции 26 июля 2019 г.

Принята к публикации 15 августа 2019 г.

Определена откольная прочность циркония, разогретого сильной ударной волной до тысячных температур и испытавшего превращения в более плотные полиморфные модификации. Представлены измеренные профили давления на границе образец-мягкая преграда в откольных экспериментах при плоском одномерном нагружении. Построены уравнения состояния трех полиморфных модификаций циркония в диапазоне давлений до 50 GPa. Рассчитаны термодинамические состояния циркония в условиях выполненных экспериментов, что в комплексе с результатами измерений профилей давления позволило определить откольную прочность циркония, разогретого в цикле ударное сжатие-разгрузка. Величина откольной прочности циркония составила $-2.8(7)$ GPa при температуре 1027(70) K. Представлен анализ экспериментальных профилей давления с привлечением результатов математического моделирования проведенных экспериментов.

Ключевые слова: откол, цирконий, полиморфизм, ударные волны, фазовая диаграмма.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48734.564

1. Введение

Ядерная энергетика предъявляет особые требования к теплофизическим свойствам материалов в широком диапазоне силовых и температурных нагрузок. Спектр материалов ядерной энергетике охватывает практически все классы твердых тел, включая чистые металлы и сплавы, стали, расплавы, керамики, стекла и др. Среди металлических материалов важное место занимают переходные металлы IV группы Ti, Zr, Hf. Эти металлы являются функциональными и конструкционными материалами атомной промышленности и в ряде случаев должны работать в условиях высоких динамических нагрузок и гарантировать минимальные последствия возможных аварийных событий, приводящих к экстремальным ударно-волновым воздействиям на детали ядерных установок. Поэтому прикладные исследования теплофизических свойств металлических материалов ядерных энергетических установок в условиях высоких температур и давлений сопровождаются фундаментальными исследованиями их физико-механических свойств и превращений при высоких статических и динамических давлениях.

Высокоскоростное разрушение *in situ* во встречных волнах разгрузки (откольное разрушение) циркония изучалось в [1,2] с использованием оптических методик регистрации скорости свободной поверхности образца. В этих работах изучалась зависимость откольной проч-

ности циркония от амплитуды нагружающей ударной волны в диапазоне 4–10 GPa. Кроме этого, в [1] исследовалось влияние температуры образца на величину откольной прочности предварительно нагретых образцов до 640 K, а также полиморфного превращения циркония в области 10 GPa. При этом в [1] отмечается, что исследование откола *in situ* с помощью оптических методик регистрации скорости свободной поверхности при более высоких температурах, характерных для температур эксплуатации деталей из циркониевого сплава, ограничивается потерей отражательной способности циркония. Температура на уровне 600 K оказывается предельной и для емкостной методики [3] при исследовании температурной зависимости *in situ* откольной прочности из-за электрического пробоя и усложнения экспериментальной сборки огнеупорными материалами. Однако эти ограничения могут быть преодолены, если использовать ударный разогрев образца вместе с данными по регистрации давления на границе образца с мягкой средой. Действительно, в методическом отношении методики, опирающиеся на измерение скорости поверхности и давления на границе с мягкой средой одинаковы (см. [4] и ссылки в ней). Дополнительная трудность во втором случае обусловлена лишь необходимостью построения фазовой траектории ударного сжатия и разгрузки в области существования полиморфных фаз высокого давления циркония. В данной работе представлены результаты исследования откольной прочности

циркония с использованием специально разработанных уравнений состояния фаз высокого давления циркония и соответствующих фазовых траекторий аналогично тому, как это сделано для гафния в [5].

2. Образцы, схема ударно-волнового нагружения и результаты эксперимента

Образцы для ударно-волновых экспериментов изготавливались из технического циркония марки 702, и представляли собой пластины толщиной 10 мм, большие плоские поверхности которых шлифовались до величины шероховатости $R_z = 10 \mu\text{m}$. Массовая доля примесей в образцах составляла Hf — 4.5%, Fe — 0.2%, O — 0.16%, N — 0.025%, Cr — 0.02%.

Плотность образцов составила $\rho_0 = 6.64(5) \text{ g/cm}^3$. Продольная скорость звука при нулевом давлении равна $C_l = 4.76(5) \text{ km/s}$. Для объемной скорости звука C_b использовалось значение $C_b = 3.91 \text{ km/s}$ для циркония Э110 из [1].

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М на излучении $\text{CuK}\alpha$ с монохроматором на вторичном пучке. Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 30\text{--}90^\circ$, шаг 0.02° , время набора 2 с. Рентгенограмма 1 исходного образца, представленная на рис. 1, а, свидетельствует, что основным компонентом материала является гексагональная фаза $\alpha\text{-Zr}$ поскольку угловое положение дифракционных линий соответствует данным для этой фазы из базы ICDD (PDF2 card № 05-0665). Соотношение интенсивностей рефлексов [002] и [101] свидетельствует о наличии текстуры в образце, то есть о преимущественной ориентировке плоскостей 002 зерен относительно поверхности шлифа.

Текстура образцов в состоянии поставки присутствует не только на поверхности, но и на поверхностях разрезов исходных образцов, т.е. образцы в исходном состоянии были текстурированы по всему объему.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе. Травление шлифов велось в 10% водном растворе плавиковой кислоты. Металлографический шлиф исходного образца показан на рис. 2, а. Как видно, исследуемые образцы первоначально имели примерно равноосную микроструктуру с размером зерна $20\text{--}40 \mu\text{m}$.

В ударно-волновых экспериментах по исследованию откольной прочности использовалась традиционная методика образец–„мягкая“ преграда (см., например, [4], а также [5]). Здесь ударник 1, разогнанный продуктами взрыва до скорости W_0 , соударялся с исследуемым образцом 2 и генерировал в нем плоскую ударную волну. Образец соприкасался с мягкой преградой 3. На границе раздела 2–3, ударная волна распадалась на встречную волну разгрузки, уходящую в образец, и

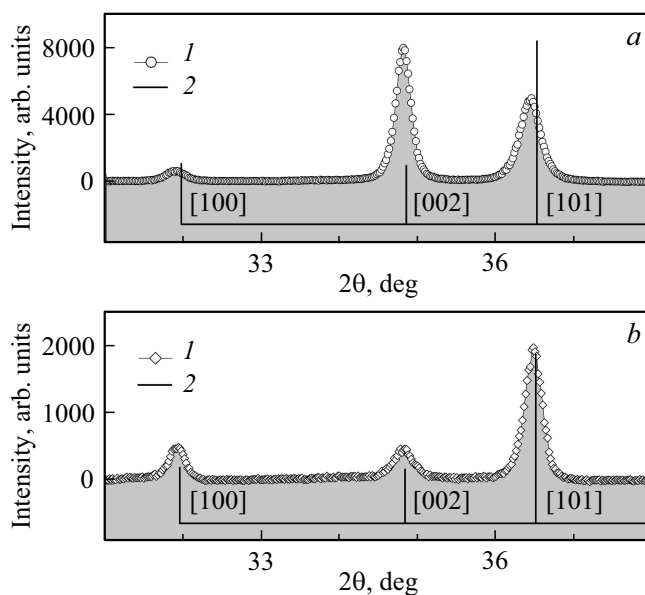


Рис. 1. Рентгенограммы поверхностей образцов циркония марки 702. *a* — рентгенограмма внутреннего слоя исходного образца в состоянии поставки (1), рентгенограмма № 05-0665 из базы данных ICDD α -фазы циркония (в квадратных скобках указаны индексы плоскостей α -фазы) (2); *b* — рентгенограмма поверхности откола образца циркония, полученная по схеме рис. 3, *a* (1), 2 — то же, что и на рис. 1, *a*.

волну сжатия, распространяющуюся в преграду. В эксперименте регистрировалось падение электрического напряжения U на чувствительном элементе манганинового датчика 4 во время прохождения по нему волны сжатия. Электрическое напряжение пересчитывалось в электросопротивление датчика, а затем в профиль $P(t)$ (зависимость давления P , от времени t) с помощью калибровки манганинового датчика из [6].

Откольное разрушение образца возникало в области взаимодействия встречной волны разгрузки с проходящей волной разгрузки от тыльной стороны ударника. Информация об откольном разрушении образца отражалась на профиле $P(t)$ в форме откольного импульса, что позволяло определить откольную прочность образца.

На рис. 3, *a* „мягкой“ преградой служил плексиглас (PMMA). На рис. 3, *b* „мягкой“ преградой являлась слоистая преграда, состоявшая из изолирующей прослойки 3, в виде двух тефлоновых пленок, склеенных вакуумной смазкой (ТВС [6] среда) и алюминиевой пластины 5. Как и в [5], использование тефлона позволило исключить паразитные поляризационные сигналы, имевшие место при использовании PMMA. Использование алюминия позволило получить экспериментальные данные по откольному разрушению образца циркония в усложненных условиях слоистой преграды.

На рис. 4, *a* представлен профиль $P(t)$ в экспериментах по схеме рис. 3, *a*, на рис. 4, *b* и *c* представлены профили $P(t)$ в экспериментах по схеме рис. 3, *b*.

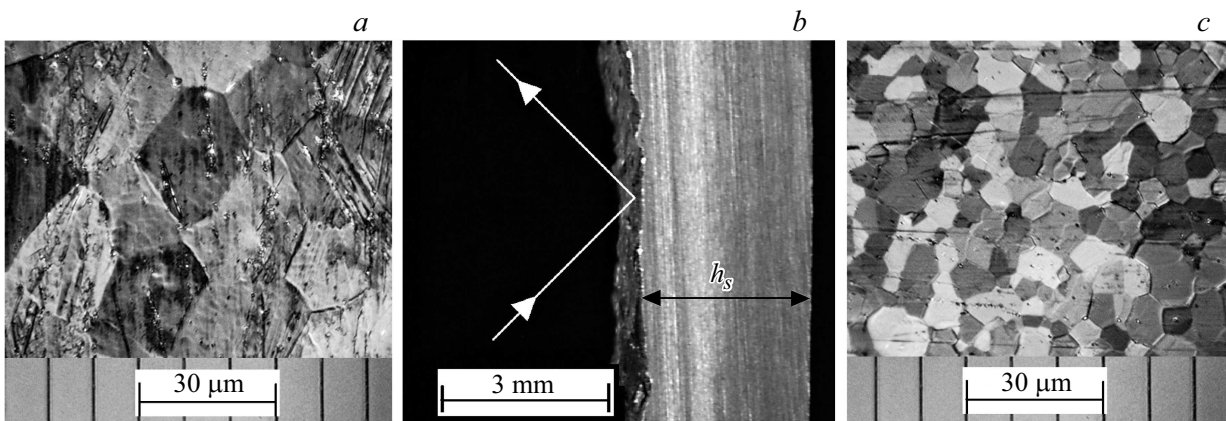


Рис. 2. Микроструктура циркония марки 702. *a* — исходный образец; *b* — сечение откольной пластины образца перпендикулярное плоскости удара (направление удара — слева направо), h_s — толщина откольной пластины, наклонными стрелками указано направление рентгеновского пучка при снятии рентгенограммы с поверхности откола, противоположной поверхности контакта образца с плексигласом; *c* — микрошлиф сечения откольной пластины.

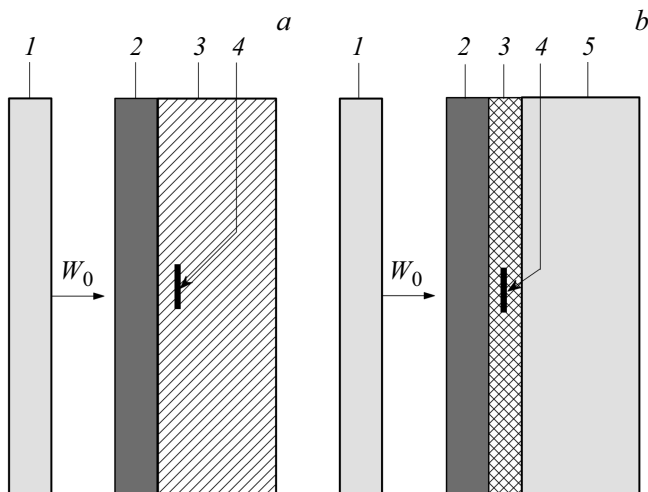


Рис. 3. Схема нагружения образцов циркония по регистрации профилей давления на границе образцов циркония с мягкой средой. *a*: 1 — стальной (нержавеющая сталь 12X18H10T) ударник толщиной $h_0 = 4.0(1)$ mm, разогнанный до скорости $W_0 = 2.45(1)$ km/s, 2 — образец циркония 702 толщиной $H_0 = 10.00(5)$ mm, 3 — пластина плексигласа (PMMA) толщиной 10.0(1) mm, 4 — марганцевый датчик толщиной 0.03 mm располагался на расстоянии 2 mm поверхности образца; *b*: 1 — то же что и на рис. 3, *a*, 2 — образец циркония 702 толщиной $H_0 = 10.00(5)$ mm или $H_0 = 4.00(5)$ mm, 3 — изолирующая прослойка из ТВС среды толщиной 0.4 mm, 4 — марганцевый датчик толщиной 0.03 mm, расположенный на расстоянии 0.2 mm от поверхности образца, 5 — алюминиевая пластина толщиной 14(1) mm.

В экспериментах по схеме рис. 3, *a* осуществлялось сохранение образца после ударного нагружения для последующего рентгенофазового и металлографического анализа. Результаты исследования сохраненных образцов представлены на рис. 1, *b*, 2, *b*, *c* соответственно.

3. Обсуждение экспериментальных профилей давления и определение откольной прочности

Экспериментальный профиль 1 на рис. 4, *a* содержит псевдопредвестник перед фронтом ударной волны. Этот предвестник обусловлен поляризационной наводкой от плексигласа, искажающей первичный электрический сигнал U марганцевого датчика. Использование в качестве материала преграды неполярного материала (тефлона) приводит, как это видно на рис. 4, *b*, к исчезновению этого псевдопредвестника.

Вместе с этим на экспериментальном профиле 1 рис. 4, *b* следует отметить появление двухволновой конфигурации фронта ударной волны. Моделирование этого эксперимента (см. раздел 4.3), дающее модельный профиль 2, позволяет установить, что эта конфигурация фронта обусловлена реверберацией ударной волны в ТВС среде между циркониевым образцом и алюминиевой пластиной.

Моделирование позволяет также установить, что в результате этой реверберации в образец входит короткая волна разрежения, которая в дальнейшем может приводить к отколу в циркониевом образце. Эта ситуация реализовывалась в экспериментах по схеме рис. 3, *b* при толщине образца $H_0 = 10.00(5)$ mm. На рис. 4, *c* представлен соответствующий экспериментальный профиль 1 и два модельных профиля 2 и 3. Профиль 2 („безоткольный“ профиль) соответствует бесконечно большой прочности циркония, а профиль 3 получен при значении откольной прочности $\sigma_S = -3$ GPa. Сопоставление профилей 1–3 позволяет идентифицировать малозаметную особенность на экспериментальном профиле 1 в области t_S как откольное разрушение образца в усложненной постановке рис. 3, *b*.

Возвращаясь к рис. 4, *a*, отметим, что экспериментальный профиль $P(t)$ на этом рисунке содержит характерные значения P_1 и P_2 , которые служат базовыми величинами при определении откольной прочности σ_s образца. Так, величина σ_s может быть определена графически (см., например, [4]), если известны P_1, P_2 , ударные адиабаты образца и преграды, а также их изэнтропы разгрузки в координатах давление (P)–массовая скорость (u). Для целей данной работы необходимые ударные адиабаты и изэнтропы разгрузки рассчитывались на основе разработанных уравнений состояния (см.

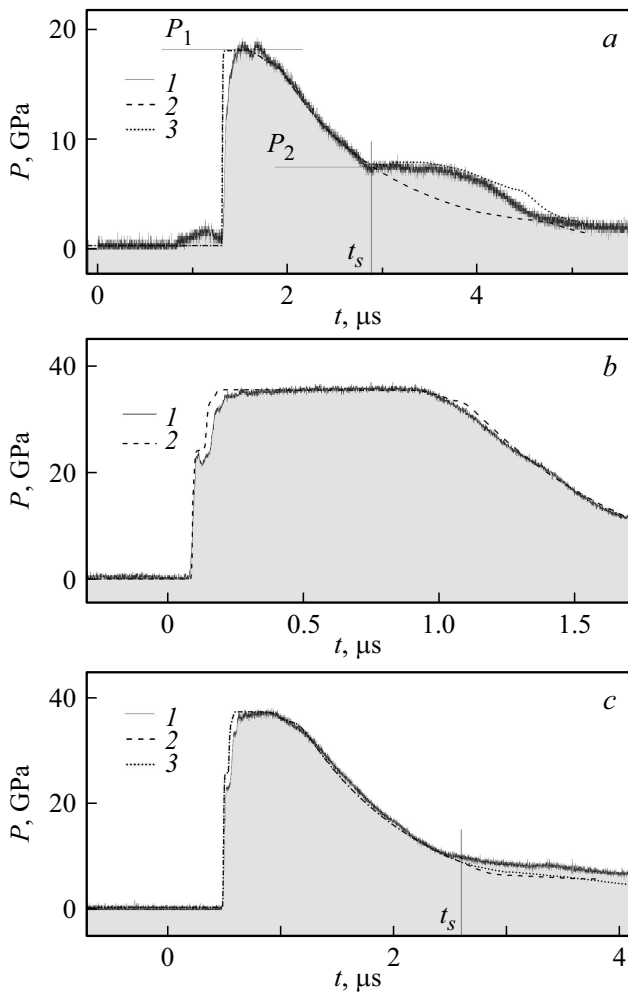


Рис. 4. Профили давления $P(t)$ в экспериментах по схеме рис. 3. *a* — эксперимент по схеме рис. 3, *a*: 1 — экспериментальный профиль для образца толщиной $H_0 = 10.00(5)$ мм, P_1 — максимальное значение P , P_2 — значение P в момент t_s (момент прихода откольного импульса на манганиновый датчик), 2 — „безоткольный“ модельный профиль, 3 — модельный профиль при значении откольной прочности $\sigma_s = -3$ ГПа; *b* — эксперимент по схеме рис. 3, *b* для образца толщиной $H_0 = 4.00(5)$ мм: 1 — экспериментальный профиль, 2 — модельный профиль; *c* — эксперимент по схеме рис. 3, *b* для образца толщиной $H_0 = 10.00(5)$ мм: 1 — экспериментальный профиль, 2 — „безоткольный“ модельный профиль, 3 — модельный профиль при $\sigma_s = -3$ ГПа.

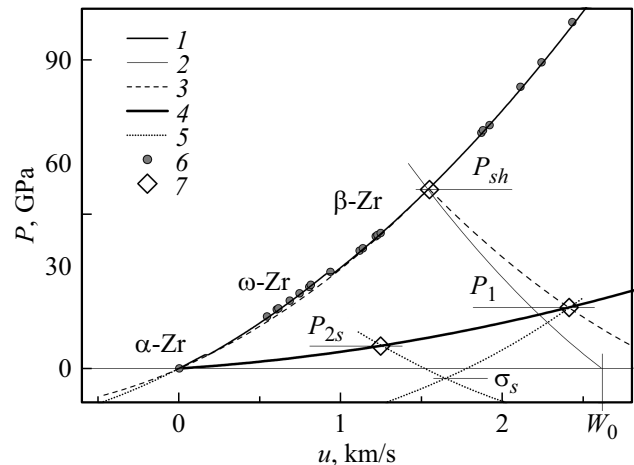


Рис. 5. Диаграмма давление (P)–массовая скорость (u) ударного сжатия и разгрузки циркония при отколе. 1 — расчетная ударная адиабата циркония, 2 — ударная адиабата торможения ударника из нержавеющей стали с начальной скоростью W_0 , 3 — изэнтропы разгрузки β -Zr, 4 — ударная адиабата плексигласа, совпадающая с его изэнтропой разгрузки, 5 — изэнтропы разгрузки α -Zr, 6 — экспериментальная ударная адиабата циркония из [7], 7 — состояния циркония в экспериментах данной работы.

разд. 4.1). Результаты этих расчетов представлены на рис. 5 соответствующими графиками.

Рассмотрим с учетом этих ударных адиабат и изэнтроп, а также данных рис. 4, *a* графическое определение откольной прочности σ_s на диаграмме рис. 5. Здесь пересечение ударных адиабат образца 1 и ударника 2 определяет состояние ударно-сжатого циркония в ударной волне с амплитудой $P_{sh} = 52(1)$ ГПа в области β -Zr. После распада ударной волны на границе образец-преграда реализуется состояние с давлением P_1 на изэнтропе циркония β -Zr 3 и ударной адиабате плексигласа 4. Давление P_1 , регистрируемое манганиновым датчиком, берется из рис. 4, *a*. В дальнейшем давление в плексигласе уменьшается вдоль изэнтропы плексигласа до величины P_{2s} , соответствующей моменту прихода откольного импульса.

Величина давления $P_{2s} = P_2 - \Delta P_2$ на рис. 5 получается с использованием значения P_2 из рис. 4, *a* с учетом гистерезиса манганинового датчика в разгрузке, а также упруго-пластической поправки [8] в виде $\Delta P_2 = h_s(1/C_b - 1/C_l)$, где значение толщины откольной пластины $h_s = 3.0(1)$ мм определено с помощью шлифа рис. 2, *b*.

Через состояния плексигласа при P_1 и P_{2s} проведены изэнтропы разгрузки α -Zr циркония 5, пересечение которых определяет значение откольной прочности циркония $\sigma_s = -2.8(7)$ ГПа. В величину погрешности σ_s включены все перечисленные неопределенности базовых величин.

Таким образом, данные рис. 2, *b*, 4, *a* и 5 позволяют заключить, что откольная прочность циркония, предвари-

тельно сжатого ударной волной амплитудой 52(1) ГПа, составляет величину $\sigma_s = -2.8(7)$ ГПа.

Отметим, что изэнтропы 3 и 5 разгрузки β -Zr и α -Zr соответственно на рис. 5 незначительно отличаются друг от друга в диапазоне давлений до -3 ГПа. В соответствии с этим при определении откольной прочности в графических построениях на рис. 5 для определенности использовалась изэнтропа разгрузки фазы α -Zr.

Во введении отмечалось, что в данной работе использовались мощные ударные волны для сильного ударного разогрева образца с последующей оценкой температур образца в области растяжения на основе уравнений состояния циркония. Ниже приведены техника построения полуэмпирических уравнений состояния полиморфных фаз циркония и соответствующие расчеты.

4. Уравнения состояния, фазовая диаграмма циркония и моделирование эксперимента по откольному разрушению

4.1. Уравнения состояния полиморфных модификаций циркония

Как известно (см. [9] и ссылки в ней) цирконий при нормальных условиях имеет гексагональную плотноупакованную ГПУ (hcp)-структуру (α -Zr-фаза). При температуре 1136 К и атмосферном давлении происходит полиморфное превращение α -Zr в β -Zr-фазу с объемно центрированной кубической ОЦК (bcc) упаковкой атомов. При увеличении давления вдоль комнатной изотермы α -Zr-фаза превращается сначала в ω -Zr-фазу с гранецентрированной кубической ГЦК (fcc) при давлении на уровне 3.4 ГПа, а затем при давлении 32–35 ГПа ω -Zr-фаза превращается в β -Zr-фазу.

В данной работе индивидуальные уравнения состояния для каждой полиморфной модификации циркония рассчитывались на основе полуэмпирического выражения для свободной энергии всесторонне сжатого изотропного твердого тела $\Phi = \Phi(V, T)$, представляющего сумму фононной $F = F(V, T)$ и электронной $F_e = F_e(V, T)$ составляющих

$$\Phi = F(V, T) + F_e(V, T). \quad (1)$$

Формульный инструментарий и техника построения уравнений состояния взяты из [5]. Так, фононная составляющая, базирующаяся на модели эйнштейновских осцилляторов, имеет вид

$$F = 3R \left[\frac{\Theta}{2} + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{Q}{T} \right) \right) \right] + E_x, \quad (2)$$

где R — удельная газовая постоянная, V — удельный объем материала, T — его температура, $\Theta = \Theta(V)$ —

объемная зависимость характеристической температуры, определяемая согласно как

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (4)$$

В (1)–(4) $\Theta_0 = \Theta(V_0)$ — характеристическая температура, $\gamma_0 = \gamma(V_0)$ — термодинамический коэффициент Грюнайзена, V_0 — удельный объем в начальных условиях. Под начальными условиями (T_0, P_0) везде ниже подразумевается состояние с комнатной температурой T_0 и атмосферным давлением P_0 .

Объемная зависимость потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ также взята из [5] в виде

$$E_x = -v_x(C_1 H_x + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (5)$$

$$H_x = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right), \quad (6)$$

$$x = \frac{V}{v_x}. \quad (7)$$

В (5)–(7) v_x — подгоночный параметр, первое приближение которого есть v_0 . Уточнение величины v_x производится из условия наилучшего совпадения расчетной комнатной изотермы или ударной адиабаты с экспериментальными данными. Параметры C_1, C_2, C_3 — константы, выражающиеся через справочные свойства материала (плотность, модуль объемного сжатия, характеристическая температура, коэффициент Грюнайзена при начальных условиях) и подгоночный параметр v_x . Постоянное слагаемое E_m задает уровень отсчета энергии для рассматриваемых фаз высокого давления.

Электронная составляющая F_e записывалась согласно литературным данным [10]

$$F_e = -\frac{1}{2} \beta_0 T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где V_0 — начальный удельный объем, β_0 — коэффициент электронной теплоемкости.

Уравнения состояния находились с помощью частных производных (1) согласно общим термодинамическим соотношениям. Калорическое уравнение состояния (зависимость внутренней энергии E от объема и температуры) определяется частной производной свободной энергии по температуре $E = \Phi - T(\partial\Phi/\partial T)$, которое после дифференцирования приобретает вид

$$E = E_x + 3R\Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right) + T^2 \beta_0 \left(\frac{V}{4V_0} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Термическое уравнение состояния (зависимость давления P от объема и температуры T) определяется частной производной свободной энергии по объему

$P = P(V, T) = -\partial\Phi/\partial V$, которое после дифференцирования приобретает вид

$$P = C_1 \frac{dH_x}{dx} + C_2 + 3R \frac{\gamma}{V} \Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right) + P_e, \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_0 - V}, \quad (11)$$

$$P_e = \frac{\beta_0}{V_0} \left(\frac{T}{2} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Таким образом, термодинамическое описание (1)–(12) содержит параметры V_0 , v_0 , Θ , β_0 для тепловой составляющей и параметры v_x , C_1 , C_2 , C_3 , E_m для потенциальной составляющей свободной энергии. При этом основным подгоночным параметром служит v_x . Нахождение перечисленных параметров для полиморфных модификаций циркония представлено ниже.

Основным состоянием циркония считается α -Zr-фаза со справочными значениями V_0 , v_0 , Θ и величиной $E_m = 0$. Величины V_0 , v_0 , определялись с использованием результатов [9]. Величина Θ подбиралась так, чтобы расчетное значение теплоемкости было равно справочному значению 25.61 J/mol K. Коэффициент электронной теплоемкости β_0 в (8) для α -Zr считался известным и был взят из справочной литературы $\beta_0 = 2.77$ мДж/моль К.

Величина v_x для фазы α -Zr уточнялась с использованием экспериментальной комнатной изотермы этой фазы из [9,11]. При этом расчетная изотерма рассчитывалась с помощью уравнения состояния (10), в котором значение T считалось постоянным и равным значению комнатной температуры T_0 . На рис. 6, а показано соответствие расчетной и комнатной изотерм высокого давления для α -Zr. Найденная величина v_x вместе с формульной молярной массой M_f , а также V_0 , v_0 , Θ и C_1 , C_2 , C_3 для полиморфной модификации циркония α -Zr представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Параметры для тепловых составляющих свободной энергии (1) α -Zr, ω -Zr и β -Zr-фаз циркония

Фаза	M_f , g/mol	V_0 , cm ³ /mol	v_0 , cm ³ /mol	Θ , К	β_0 , mJ/mol K
α -Zr	91.22	14.022	60.596	217.5	2.77
ω -Zr	91.22	13.838	113.631	209.2	0.0
β -Zr	91.22	14.050	593.332	170.0	2.77

Таблица 2. Параметры для потенциальной энергии (7) α -Zr, ω -Zr и β -Zr-фаз

Фаза	v_x , cm ³ /mol	C_1 , GPa	C_2 , GPa	C_3 , kJ/g	E_m , kJ/g
α -Zr	37.859	-111.1710	2296.4979	-483.9864	0.0
ω -Zr	38.746	-94.2918	1944.8505	-420.5750	0.01053
β -Zr	35.125	-113.8496	2358.3400	-458.8929	0.07519

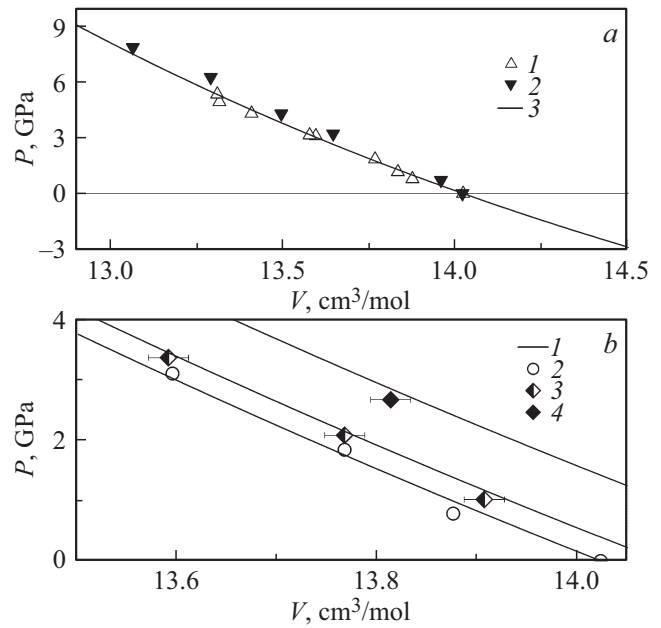


Рис. 6. Изотермы высокого давления (зависимость давления P от объема V) при температуре $T_i = 300$ К полиморфной модификации циркония α -Zr. *a* — комнатные изотермы: 1, 2 — экспериментальные изотермы из [9] и [11] соответственно, 3 — расчетная изотерма с константами из табл. 1, 2; *b*: 1 — расчетные изотермы (снизу-вверх) при $T_i = 300, 473, 918$ К, 2–4 — эксперимент для $T_i = 300, 473, 918$ К из [9] соответственно.

Заметим далее, что построение полуэмпирических уравнений состояния циркония и соответствующие линии равновесия фаз циркония до высоких давлений и температур, где происходят α -Zr \leftrightarrow ω -Zr \leftrightarrow β -Zr полиморфные превращения этого металла предпринимались ранее в [12,13]. Однако представляется, что в настоящее время следует принимать во внимание результаты работ [11,14], в которых обсуждается изоструктурный переход циркония β -Zr \leftrightarrow β' -Zr на комнатной изотерме при давлении 56–58 ГПа. Действительно, согласно [14] линия равновесия β -Zr \leftrightarrow β' -Zr заканчивается критической точкой при давлении ~ 50 ГПа и температуре ~ 700 К. Но это означает, что часть экспериментальных точек ударной адиабаты циркония принадлежат надкритической изоструктурной фазе β' -Zr. Поэтому в данной работе уточнение величин v_x для фаз высокого давления производился из условия наилучшего совпадения между их расчетными и экспериментальными ударными адиабатами, а не с изотермами высокого давления. Схема этого построения выглядит следующим образом.

Воспользуемся стандартной методикой физики ударных волн в виде решения системы уравнений (см., например, [15]), состоящей из калорического уравнения состояния (9) в обозначениях $E_h = E(V, T_h)$, где T_h — температура на ударной адиабате, термического уравнения состояния (10) в обозначениях $P_h = P(V, T_h)$ и

закона сохранения энергии на ударном скачке

$$E_h - E_0 = \frac{1}{2}(P_h + P_0)(V_0 - V), \quad (13)$$

где $E_0 = E(V_0, T_0)$.

Система трех уравнений (9), (10) и (13), содержит три неизвестных E_h , P_h и T_h , которые определяют термодинамическое состояние материала на ударной адиабате при заданном объеме V и фиксированной величине v_x . Найденное решение этой системы наряду с E_h , T_h и P_h позволяет рассчитать массовую скорость ударной волны как

$$u = \sqrt{(P_h - P_0)(V_0 - V)} \quad (14)$$

и, тем самым, получить расчетную ударную адиабату материала не только в координатах давление (P_h)–температура (T_h), но в координатах массовая скорость (u)–давление (P_h). Располагая расчетными ударными адиабатами материала при различных значениях величины v_x , мы можем выбрать то значение v_x , которому соответствует оптимальное взаиморасположение расчетной и экспериментальной ударной адиабаты в координатах скорость (u)–давление (P) и, тем самым, определить параметр v_x . Эта процедура подгонки v_x была выполнена для фаз высокого давления ω -Zr и β -Zr-фаз. Окончательные значения v_x наряду с V_0 , v_0 , Θ_0 , β_0 , а также C_1 , C_2 , C_3 и E_m для ω - и β -фазы представлены в табл. 1 и 2.

В заключение прокомментируем параметры фаз высокого давления циркония из табл. 1 и 2. Величины V_0 , v_0 , определялись с использованием результатов [9]. Вариацией величины Θ_0 находилось нужное значение энтропии фаз. То есть величина Θ_0 подбирались такой, чтобы скачок энтропии $\Delta S(T_{tr}, P_{tr})$ в известных точках фазовых переходов β -Zr \leftrightarrow β' -Zr и α -Zr \leftrightarrow ω -Zr был максимально близок к экспериментально измеряемой величине $\Delta S = \Delta V / (dT/dP)$, где согласно уравнению Клаузиуса–Клайперона ΔV — изменение молярного объема, dT/dP — наклон линии равновесия. Данные для точек фазовых переходов α -Zr \leftrightarrow ω -Zr и α -Zr \leftrightarrow β -Zr соответственно $T_{tr} = 600$ К, $P_{tr} = 4$ ГПа и $T_{tr} = 1136$ К, $P_{tr} = 0$ ГПа взяты из [16]. Параметры β_0 и E_m для ω -фазы и β -фазы рассматривались как подгоночные коэффициенты и подбирались так, чтобы химический потенциал

$$\mu = \Phi(V, T) + PV \quad (15)$$

в этих точках α -фазы совпадал с химическими потенциалами ω - и β -фазы.

Верификация термодинамического описания циркония частично показана на рис. 5, на котором видно, что в координатах давление (P)–массовая скорость (u) расчетная ударная адиабата циркония $P_h(u)$ для α -Zr и β -Zr не выходит за пределы погрешностей экспериментальной ударной адиабаты этого металла из [7]. Кроме этого на рис. 6 представлены расчетные изотермы высокого давления α -Zr и β -Zr при повышенных температурах

вместе с экспериментальными данными [9,11]. Видно, что в области комнатных температур и при температуре 918 К расчет для β -Zr совпадает с экспериментом в пределах разброса экспериментальных данных.

4.2. Фазовая диаграмма циркония

Как хорошо известно, знание свободной энергии фаз как функции своих переменных позволяет рассчитать линии равновесия между этими фазами. Техника расчета фазовой диаграммы с используемым в данной работе функциональным видом (1) свободной энергии заключается в следующем. Химический потенциал μ однокомпонентной системы вычисляется согласно формуле (15). При этом уравнение состояния (10) для каждой фазы позволяет исключить из (15) объем и представить химические потенциалы, например, α - и β -фазы в виде функций $\mu_\alpha(P, T)$ и $\mu_\beta(P, T)$ своих переменных — давления P и температуры T . Поэтому линия равновесия $T_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta}(P)$ между α - и β -фазой может быть рассчитана как линия пересечения поверхностей химических потенциалов этих фаз в пространстве $\{\mu, P, T\}$, задаваемая уравнением $\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T)$.

Определенные вышеописанным способом соответствующие линии равновесия фаз циркония показаны линиями 1 на рис. 7. На рис. 7 показаны также экспериментальные точки 2 линии равновесия ω -Zr \leftrightarrow β -Zr из [16].

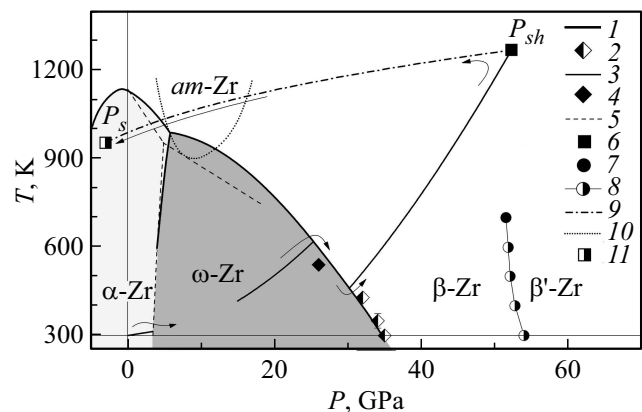


Рис. 7. Фазовая диаграмма циркония в координатах давление P –температура T . 1 — линии равновесия α -, ω -, β -Zr-фаз, рассчитанные в данной работе, 2 — экспериментальные точки температуры и давления фазового перехода ω -Zr \leftrightarrow β -Zr из [16], 3 — расчетная ударная адиабата циркония, пересекающая линии равновесия фазовых превращений, 4 — давление и температура фазового превращения ударно-сжатого циркония из [7], 5 — линии равновесия циркония из [16], 6 — состояние (P_{sh} , T_{sh}) ударно-сжатого циркония в экспериментах данной работы, 7 — критическая точка линии равновесия изоструктурного перехода [14], 8 — расчетная линия равновесия изоструктурного перехода β -Zr \leftrightarrow β' -Zr [14], 9 — расчетная изэнтропа разгрузки β -Zr, 10 — область аморфного циркония am -Zr из [16], 11 — состояние (P_s , T_s) метастабильной фазы β -Zr в области растяжения (стрелками обозначен путь ударно-волнового сжатия и последующей разгрузки).

Как видно, расчетная линия равновесия $\omega\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$ согласуется с экспериментом [16].

На рис. 7 представлена также расчетная ударная адиабата циркония 3, пересекающая линии равновесия фаз в координатах давление температура $T_h(P_h)$. Как видно, 3 согласуется с оценками температуры и давления в точке излома ударной адиабаты циркония 4 из [8]. То есть расчеты ударных адиабат фаз циркония согласуются качественно и количественно с экспериментом, что свидетельствует в пользу достоверности разработанного термодинамического описания циркония при давлениях ударного сжатия до ~ 100 GPa. В целом можно сказать, основные черты расчетной фазовой диаграммы циркония на рис. 7 согласуются с теоретическими и экспериментальными работами других авторов, например, 5 из [16], а также [8,12,13].

Представленное полуэмпирическое описание позволяет обсудить термодинамическую историю ударного сжатия и последующей разгрузки циркония в выполненных экспериментах. Так, значение температуры ударного сжатия циркония T_{sh} при давлении $P_{sh} = 52$ GPa (см. 6 на рис. 7) оказывается равным $T_{sh} = 1268$ K. Как видно точка (T_{sh}, P_{sh}) расположена существенно выше критической точки 7 линии равновесия 8 изоструктурного перехода из [14].

Обсудим значение температуры циркония в разгрузке, когда развивается откольное разрушение в экспериментах по схеме рис. 3. На рис. 7 графиком 9 представлена расчетная изэнтропа разгрузки ударно-сжатой фазы $\beta\text{-Zr}$, выходящая из точки (T_{sh}, P_{sh}) . Как видно, траектория 9 проходит через область аморфной фазы циркония 10 из [16] и затем, минуя область существования $\omega\text{-Zr}$, пересекает линию равновесия $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$ при давлении 4.5 GPa и температуре 1030 K. В первом приближении, считая, что при пересечении области существования аморфной фазы и фазы $\alpha\text{-Zr}$, цирконий остается в β -фазе даже в области растяжения, температура T_{sh} циркония при значении растягивающего давления равного $P_s = -2.8$ GPa в точке 11 составляет $T_s = 957$ K.

Однако если $\beta\text{-Zr}$ фаза превращается в разгрузке в исходную $\alpha\text{-Zr}$ -фазу, то температура разгруженного металла будет больше T_s , поскольку этот процесс идет с выделением тепла. Увеличение температуры в этом случае можно оценить, воспользовавшись соотношением $\Delta T = \Delta H / C_p$, где величина $\Delta H = 3.94$ kJ/mol справочное значение энтальпии перехода $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$, а теплоемкость C_p рассчитана согласно общей формуле

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + \frac{(\partial P / \partial T)^2}{(\partial P / \partial V)} \right). \quad (16)$$

в точке (T_s, P_s) и составляет $C_p = 28.07$ J/mK. Эти значения дают $\Delta T = 140$ K. Таким образом, объединяя оценки ΔT и T_s , можно сказать, что в проведенных экспериментах температура циркония при его откольном разрушении составляла $T_s \approx 1027(70)$ K.

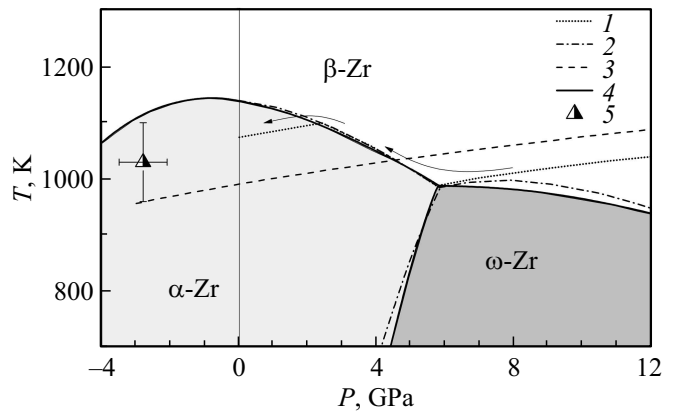


Рис. 8. Оценка температуры ударно-разогретого циркония при откольном разрушении. 1 и 2 — изэнтропа разгрузки (стрелками обозначен путь ударно-сжатого материала при разгрузке) и фазовая диаграмма циркония соответственно из [13], 3 и 4 — изэнтропа разгрузки и фазовая диаграмма данной работы, 5 — оценка параметров состояния циркония при откольном разрушении в проведенных экспериментах.

Отметим, что детальный количественный расчет разогрева ударно-сжатого циркония в разгрузке выполнен в [13]. В этой работе рассчитаны фазовая диаграмма циркония, его ударная адиабата и семейство изэнтроп разгрузки, пересекающих линии равновесия полиморфных модификаций. Часть результатов [13] представлена на рис. 8. Как видно, разогрев циркония вдоль изэнтропы 2, исходящей от давления ударного сжатия 49 GPa в [13] составляет величину 150 K, что оправдывает оценку $\Delta T = 140$ K.

Полученная оценка температуры T_s косвенно согласуется также с результатами исследования сохраненных образцов (см. рис. 1, b, 2, b и c). Действительно, во-первых, рентгенограмма 1 поверхности откола циркония на рис. 1, b, совпадающая со справочной рентгенограммой 2 для $\alpha\text{-Zr}$, свидетельствует о полном разрушении исходной [002] текстуры образца. Во-вторых, металлографический анализ откольной пластины на рис. 2, c выявляет трехкратное измельчение зерна и формирование квазиизотропной мелкозернистой структуры. Но именно при температуре ≈ 1100 K наблюдаются аналогичные эффекты в известном способе термической обработки циркониевых сплавов (см., например, [17]), включающем быстрый нагрев этих сплавов до температур 1153–1173 K существования $\beta\text{-Zr}$ -фазы, выдержку при этих температурах в течение 10–15 s и последующую закалку.

В заключение обсудим наличие максимума на линии равновесия $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$ в области отрицательных давлений. Эта особенность получена в результате экстраполяции в область растяжения полуэмпирических уравнений состояния, полученных на основании экспериментальных данных при сжатии. Поэтому существование максимума линии равновесия $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$ на рис. 8

при отрицательном давлении -0.8 GPa и температуре 1140 K носит гипотетический характер и нуждается в экспериментальной проверке.

4.3. Математическое моделирование ударно-волновых экспериментов

Полученные экспериментальные результаты и разработанные уравнения состояния могут быть применены к прикладной задаче описания и прогнозирования откольного разрушения циркония с помощью математического моделирования откола в условиях выполненных экспериментов. Моделирование осуществлялось в рамках одномерного гидрокода [18]. Требуемые в гидрокоде уравнения состояния материалов экспериментальной сборки рис. 3 (нержавеющей стали, плексигласа, тефлона, алюминия) взяты из [5]. Для циркониевого образца использовалось уравнение состояния β -Zr-фазы из табл. 1 и 2. Моделирование плексигласа и тефлона производилось в гидродинамическом приближении. Для металлических материалов использовалась упруго-пластическая модель в форме [19]. Параметры упруго-пластической модели для алюминия и нержавеющей стали взяты из [8], для циркония использованы данные из [1].

Откольное разрушение циркония моделировалось в рамках модели мгновенного откола. Считалось, что в лагранжевой частице образца мгновенно образуются две свободные поверхности, как только давление в этой частице достигнет значения $\sigma_S = -3.0$ GPa. Было проведено также моделирование „безоткольных“ экспериментов, соответствующих бесконечно большой (по абсолютной величине) откольной прочности. Результаты моделирования представлены на рис. 4.

Как видно, в случае моделирования экспериментов с простой преградой в постановке рис. 4, *a*, модельный профиль 3 на рис. 4, *a* удовлетворительно воспроизводит откольный импульс в момент t_S и последующую его циркуляцию в откольной пластине в виде ступенчатой разгрузки на экспериментальном профиле 1. Видно также существенное различие „безоткольного“ профиля 2 и экспериментального профиля 1 после момента t_S .

Модельный профиль 3 на рис. 4, *c*, соответствующий усложненной преграде по схеме рис. 3, *b*, также близок к экспериментальному профилю 1. Отметим, что в этом случае модельные профили — „безоткольный“ 2 и профиль 3, содержащий откольный импульс, незначительно различаются между собой. Однако качественное различие модельных профилей 2 и 3 позволяет идентифицировать малозаметную особенность на экспериментальном профиле 1 в области t_S как откольное разрушение образца в усложненной постановке рис. 3, *b*. Таким образом, рассматриваемая модель, во-первых, обладает прогностическими возможностями и, во-вторых, позволяет квалифицировать экспериментальные профили в постановке эксперимента рис. 3, *b* как экспериментальные данные по откольному разрушению образца циркония в усложненных условиях слоистой преграды.

5. Заключение

Проведены эксперименты по измерению откольной прочности образцов циркония марки 702 в плоской одномерной постановке. Амплитуда нагружающей ударной волны в цирконии составила величину $52(1)$ GPa. Расчетная температура ударного сжатия образцов составила 1268 K. Откольная прочность циркония, предварительно сжатого и разогретого в ударной волне, составила величину $\sigma_S = -2.8(7)$ GPa при температуре $1027(70)$ K. Построены полуэмпирические уравнения состояния полиморфных модификаций циркония α -Zr, ω -Zr и β -Zr и линии равновесия этих модификаций в области давлений до ~ 50 GPa и температур до ~ 1200 K. С использованием полученных экспериментальных и расчетных результатов проведено прогностическое моделирование откола в выполненных экспериментах.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации „Росатом“ и в рамках Госзадания № 0089-2019-0001 с использованием оборудования уникальной научной установки „Экспериментальный взрывной стенд“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.Н. Казаков, О.Е. Козелков, А.С. Майорова, С.Н. Малюгина, С.С. Мокрушин, А.В. Павленко. Механика твердого тела **6**, 68 (2014).
- [2] P.J. Hazell, G.J. Appleby-Thomas, E. Wielewski, J.P. Escobedo. Phil. Trans. R. Soc. A **372**, 20130204 (2014).
- [3] А.М. Молодец, В.И. Лебедев, А.Н. Дремин. Физика горения и взрыва **25**, 4, 101 (1989).
- [4] D.E. Grady, M.E. Kipp. In: High-Pressure Shock Compression of Condensed Matter / Ed. J.R. Asay, M. Shahinpoor. Springer-Verlag, N.Y.–Berlin–Heidelberg (1992). P. 265.
- [5] А.М. Молодец, А.А. Гольшев. ФТТ **61**, 8, 1492 (2019).
- [6] А.А. Гольшев, А.М. Молодец. ФГВ **49**, 2, 106 (2013).
- [7] R. McQueen, S. Marsh, J. Taylor, J. Fritz, W. Carter. In: High Velocity Impact Phenomena. High-Velocity Impact Phenomena / Ed. R. Kinslow. Academic Press, N.Y.–London (1970). P. 293.
- [8] В.И. Романченко, Г.В. Степанов. ПМТФ **4**, 141 (1980).
- [9] Y. Zhao, J. Zhang, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, G.T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida. Phys. Rev. B **71**, 184119 (2005).
- [10] Л.В. Альтшулер, С.Б. Кормер, А.А. Баканова, П.Ф. Трунин. ЖЭТФ **38**, 3, 790 (1960).
- [11] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jpn **60**, 10, 3211 (1991).
- [12] S.A. Ostanin, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 13485 (1998).
- [13] Е.А. Козлов, В.М. Елькин, И.В. Бычков. Физ. мет. и металловед. **82**, 4, 22 (1996).

- [14] E. Stavrou, L.H. Yang, P. Söderlind, D. Aberg, H.B. Radousky, M.R. Armstrong, J.L. Belof, M. Kunz, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, D.A. Young. *Phys. Rev. B* **98**, 220101(R) (2018).
- [15] А.М. Молодец, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай. *ЖЭТФ* **151**, 3, 550 (2017).
- [16] J. Zhang, Y. Zhao, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, C.W. Greeff, G.T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida. *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1213 (2005).
- [17] В.Ф. Зеленский, А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов, Г.Г. Гайдамаченко, В.М. Грицина, Н.М. Роечко, В.И. Савченко, Л.С. Ожигов, В.Н. Воеводин, Л.В. Платонов. Патент „Способ термической обработки циркониевых сплавов“ <http://www.findpatent.ru/patent/176/1767924.html>.
- [18] В.В. Ким, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай, А.М. Молодец. В сб.: Забабахинские научные чтения: сб. материалов XI Междунар. конф. (16–20 апреля 2012 г.) Изд-во РФЯЦ–ВНИИТФ, Снежинск (2012). С. 303.
- [19] M.L. Wilkins. *Computer simulation of dynamic phenomena*. Springer, Berlin (1999). P. 83.

Редактор Д.В. Жуманов