

01,13

Электросопротивление и теплопроводность α -Zr при высоких давлениях и температурах

© А.М. Молодец, А.А. Голышев, А.С. Савиных, Г.В. Гаркушин

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: molodets@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 июля 2024 г.

В окончательной редакции 19 августа 2024 г.

Принята к публикации 20 августа 2024 г.

В статье представлены измерения электросопротивления образцов α -Zr в условиях ударного сжатия. Ударно-волновые эксперименты сопровождались моделированием термодинамической истории сжатия образцов и синхронной истории изменения их электрических свойств. Моделирование электрофизических свойств α -Zr при изменении объема и температуры ударного сжатия осуществлялось в рамках гидрокода, содержащего уравнения состояния и полуэмпирическую модель объемно-температурной зависимости электросопротивления с насыщением по температуре. Найдены свободные параметры полуэмпирической модели удельного электросопротивления α -Zr. С использованием этих параметров реконструирована температурно-барическая зависимость теплопроводности α -Zr при высоких давлениях и температурах

Ключевые слова: цирконий, ударные волны, уравнения состояния, электросопротивление, насыщение удельного электросопротивления, теплопроводность, высокие давления.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59083.193

1. Введение

Как хорошо известно, цирконий имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокую температуру плавления. Поэтому металлический цирконий и его сплавы играют важную роль в ядерной энергетике. Этот металл используется (см. [1]), для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов. При разработке твэлов требуется знание теплофизических характеристик применяемых материалов, поскольку эти характеристики определяют значения температур и вид температурных полей в элементах конструкции, в том числе в твэлах ядерного реактора. Поэтому изучению теплофизических свойств и связанных с ними электрофизических характеристик циркония издавна уделялось повышенное внимание. В [2–4] проанализирован и обобщен обширный экспериментальный материал по температурной зависимости электросопротивления и теплопроводности циркония при атмосферном давлении в температурном диапазоне до тысячи градусов.

В процитированных работах экспериментальные данные по удельному электросопротивлению и теплопроводности циркония представлены явными функциями только температуры, то есть очевидная зависимость теплофизических свойств от объема в этих функциях содержится неявно. К настоящему времени работы по исследованию объемно-температурной или температурно-барической зависимости электро- и теплофизических свойств циркония немногочисленны [5–7]. Вместе с этим представляется, что такие исследования целесообразны как с прикладной, так и с фундаментальной точки

зрения. Прикладная целесообразность связана с рисками аварийного воздействия, которое сопровождается разогревом и сжатием-растяжением конструкций, содержащих цирконий. С физической точки зрения сведения об объемно-температурной зависимости электро- и теплофизических свойств этого металла важны в задачах моделирования тепловых процессов в реакторах при штатных и нештатных нагрузках.

В этом контексте цель данной работы заключалась в экспериментально-расчетной реконструкции объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления аллотропной модификации циркония с гексагональной плотноупакованной решеткой (α -Zr) в области высоких давлений и температур. В работе использована техника и методические приемы [8] измерения и моделирования теплофизических свойств сжатых и разогретых металлических образцов в условиях ступенчатого ударно-волнового сжатия.

2. Образцы, ударно-волновое нагружение и регистрация электросопротивления ударно-сжатых образцов циркония

2.1. Образцы

Образцы изготавливались из прутка йодидного циркония диаметром ~ 20 mm, содержащего (согласно ТУ 95.6–97) 99.999% циркония. Пруток состоял из монокристаллических зерен циркония размером 3–5 mm гексагональной плотноупакованной фазы α -Zr. Перпен-

дикулярно оси прутка на электроэрозионном станке отрезался диск толщиной 0.5 mm. Из диска формировалась полоска длиной 20 mm и шириной ~ 3 mm, которая на стальных валках превращалась в ленту толщиной ~ 0.04–0.05 mm и шириной ~ 4.4 mm. Затем эта лента разрезалась на отрезки длиной 25 mm и шириной ~ 2 mm, из которых формировались исследуемые образцы ленточной формы. К концам ленточного образца точечной сваркой подсоединялись тоководы в виде полосок медной фольги толщиной 0.015 mm. Циркониевый образец вместе с тоководами представлял собой измерительную ячейку, плоскость которой располагалась параллельно плоскости фронта ударной волны. Измеренное удельное электросопротивление изготовленных циркониевых образцов составило $\rho_0 = 51(2) \mu\Omega \cdot \text{см}$. Начальные электрические сопротивления R_0 ленточных циркониевых образцов измерялись для каждого эксперимента и находились в пределах $R_0 = 1.4–1.6 \Omega$.

2.2. Генератор ступенчатого ударно-волнового нагружения

На рис. 1 представлена схема используемого взрывного генератора ударно-волнового нагружения. Металлический плоский ударник 1 разгоняется продуктами взрыва до скорости W_0 . Мишень представляет собой ударные наковальни из двух „жестких“ металлических пластин 2 и 4, между которыми расположен „мягкий“ слой изолятора 3. Изолятор 3 является набором тефлоновых пленок, склеенных вакуумной смазкой. Использовалась отечественная вакуумная смазка (ТУ 38.401-58-172-96). Тефлоновые пленки толщиной 0.1–0.5 mm представляли собой промышленные тефлоновые пленки (лента фторопластовая Ф-4 ГОСТ 24222-80 „ПН“ — прокладочная неориентированная). Пластины 2 и 4 изготовлены из стали (сталь 12X18Н10Т в дальнейшем сталь X18) или вольфрама. Тонкий (по сравнению с толщиной изолятора) исследуемый образец 5 размещен в изоляторе 3

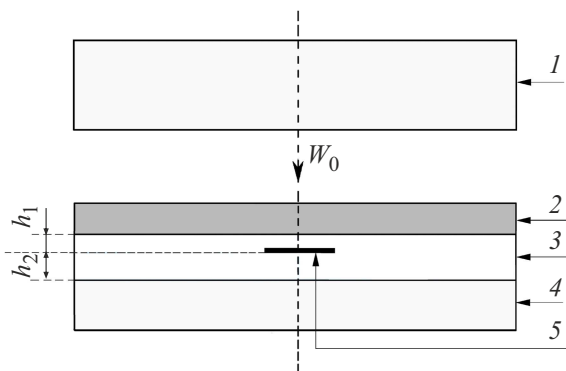


Рис. 1. Генератор ступенчатого ударно-волнового нагружения. 1 — алюминиевый ударник, 2 — стальная или вольфрамовая пластина, 3 — тефлон, 4 — стальная или вольфрамовая пластина, 5 — ленточный образец толщиной $h_0 = 0.045(5) \text{ mm}$ и шириной $a_0 = 1.90(5) \text{ mm}$.

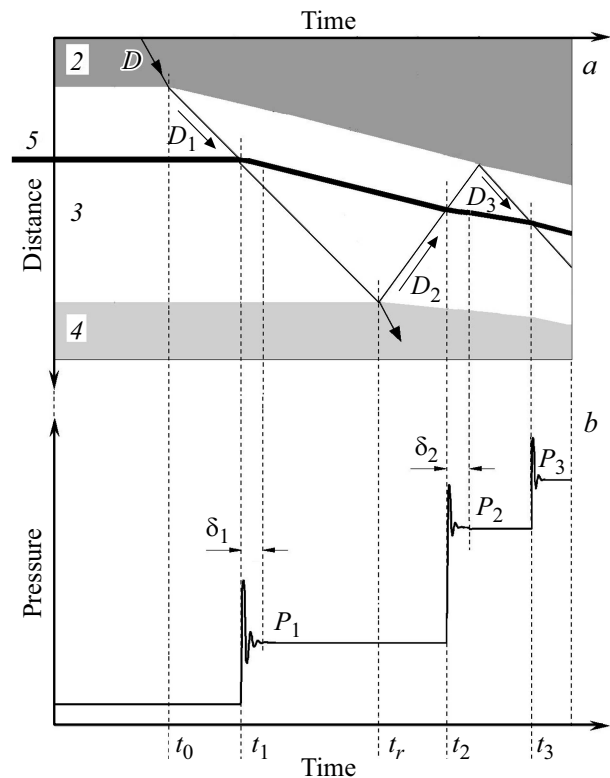


Рис. 2. Функционирование генератора ступенчатого ударно-волнового нагружения. (a) Кинематика ударных волн в координатах Расстояние–Время, смысл обозначений 2, 3, 4, 5 — тот же, что и на рис. 1. (b) Схема профиля (зависимость от времени) давления в исследуемом образце. Обозначения на рис. 2, b объяснены в тексте.

на расстоянии h_1 от 2 и h_2 от 4. Вариация толщин h_1 и h_2 осуществляется путем набора тефлоновых пленок, склеенных микронными слоями вакуумной смазки.

Функционирование генератора ступенчатого ударно-волнового нагружения поясняется на рис. 2. Здесь стрелкой с символом D обозначена (см. рис. 2, a) траектория однократной ударной волны, образовавшейся после соударения ударника с пластиной 2. В момент t_0 происходит распад разрыва на границе металл–тефлон 3, после чего в изоляторе 3 распространяется первая ударная волна со скоростью D_1 и с давлением за ее фронтом P_1 (см. рис. 2, b). В момент t_1 прихода волны D_1 на образец 5 в нем начинается реверберация волн сжатия и разгрузки. Реверберация длится в течение времени δ_1 и заканчивается достижением в образце давления P_1 . Затем, в момент t_r , происходит отражение волны D_1 от пластины 4 в виде второй волны сжатия D_2 . Волна D_2 стимулирует аналогичную реверберацию волн сжатия и разгрузки в образце в течение времени δ_2 , которая заканчивается образованием в образце второй ступени давления P_2 . В дальнейшем, после образования отраженной волны D_3 , происходит формирование третьей ступени с давлением P_3 и т.д. Отметим, что период t_0 циклической составляющей определяется величиной порядка

Таблица 1. Параметры генераторов ступенчатого ударно-волнового нагружения

Пластина	1			2		3		4	
	W_0 , km/s	Металл	H_1 , mm	Металл	H_2 , mm	h_1 , mm	h_2 , mm	Металл	H_4 , mm
Серия I	1.20	Al	7.0	W	1.42	0.66	0.56	W	1.44
Серия II	1.30	Al	7.0	X18	1.96	0.66	1.30	X18	3.26

$\tau_0 \sim 2h_0/C_0$, где h_0 — толщина образца, C_0 — скорость звука материале образца. При типичных значениях для металлических образцов $h_0 \sim 0.05$ mm и $C_0 \sim 5$ mm/mks величина τ_0 равна $\tau_0 \sim 0.02$ mks.

Таким образом, используемый генератор стимулирует в исследуемом образце ступенчато-циклический режим нагружения, характеризуемый амплитудами ступеней P_1, P_2, P_3 и циклической составляющей давления δ на фронте каждой ступени.

Величина давлений P_1, P_2, P_3 варьируется скоростью ударника 1 и материалом пластин 2, 3, 4 (см. рис. 1). В данной работе проведены две серии взрывных экспериментов, которые отличались материалами пластин и их толщин. Эти параметры для каждой серии выбирались так, чтобы с одной стороны давления P_1 в первой ступени были различны и в то же время не превышали давления полиморфного превращения циркония при ударном-волновом нагружении. Однако наряду с этим комплекты параметров формировались так, чтобы давления P_2 второй ступени в обеих сериях заведомо стимулировали полиморфный переход циркониевых образцов.

В табл. 1 приведены комплекты параметров генераторов для каждой серии. Нумерация первой строки таблицы соответствует таковым на рис. 1; H_1, H_2, h_1, h_2, H_4 — толщины пластин 1, 2 ÷ 4.

2.3. Измерение электросопротивления ударно-сжимаемых образцов циркония

Во время измерения электросопротивления ударно-сжимаемого образца использовался конденсатор емкостью 1000 μ F, разряжающийся через сопротивление 100 Ohm. В результате в течение времени регистрации ($\sim 2 \mu$ s) вдоль ленточного образца протекал практически постоянный ток $J_0 = 3.0(1)$ A. Измерение электросопротивления образца проводилось по двухточечной схеме с использованием моста Уитстона. В эксперименте измерялся профиль (зависимости от времени t) изменения напряжения разбалансировки моста $\Delta U = \Delta U(t)$. Профили $\Delta U(t)$ измерялись высокочастотным осциллографом Tektronix DPO4104B. Профили сопротивления $R = R(t)$ определялись в виде суммы $R = R_0 + k\Delta U$, где R_0 начальное электросопротивление образца, k предварительно определяемый калибровочный коэффициент. Величина осложняющих эффектов шунтирования, скин-

эффекта, теплообмена тонких металлических образцов с окружающим изолятором рассмотрены в [8].

Типичные экспериментальные осциллограммы $R = R(t)$ в виде профилей электросопротивления 1 циркониевых образцов в первой и второй сериях представлены на рис. 3, а и рис. 3, б соответственно.

В экспериментах измерялись также синхронные профили $R_{Cu} = R_{Cu}(t)$ электросопротивления „медной“ измерительной ячейки, в которой циркониевый образец заменялся медным аналогом. На рис. 3, б профилем 4 представлена типичная осциллограмма „медной“ ячейки. Как видно на рис. 3, б при давлении P_1 величина электросопротивления медного аналога вместе с токовыми на порядок меньше полезного сигнала 1. На этом основании изменение электросопротивления медных тоководов в дальнейшем не учитывалось.

3. Моделирование термодинамического состояния и объемно-температурной зависимости электросопротивления циркония

Электрофизические свойства циркония при высоких давлениях в условия ступенчатого ударного сжатия были реконструированы в результате совместного моделирования термодинамического состояния циркония во время ударного сжатия и синхронных эффектов изменения его электросопротивления при изменении объема и температуры.

3.1. Моделирование термодинамического состояния

Моделирование термодинамического состояния циркониевых образцов в проведенных экспериментах осуществлялось в программе (гидрокоде) СТАГ для ЭВМ [9], опирающейся на ранее разработанные уравнения состояния. Уравнения состояния для α -Zr взяты из [10]. Ссылки на работы с уравнениями состояния остальных материалов содержатся в [11,12].

Программа СТАГ позволяет рассчитывать волновые взаимодействия и термодинамические состояния в форме профилей давления, температуры и удельного объема для любой лагранжевой частицы каждого слоя многослойной мишени взрывного генератора при одномерном

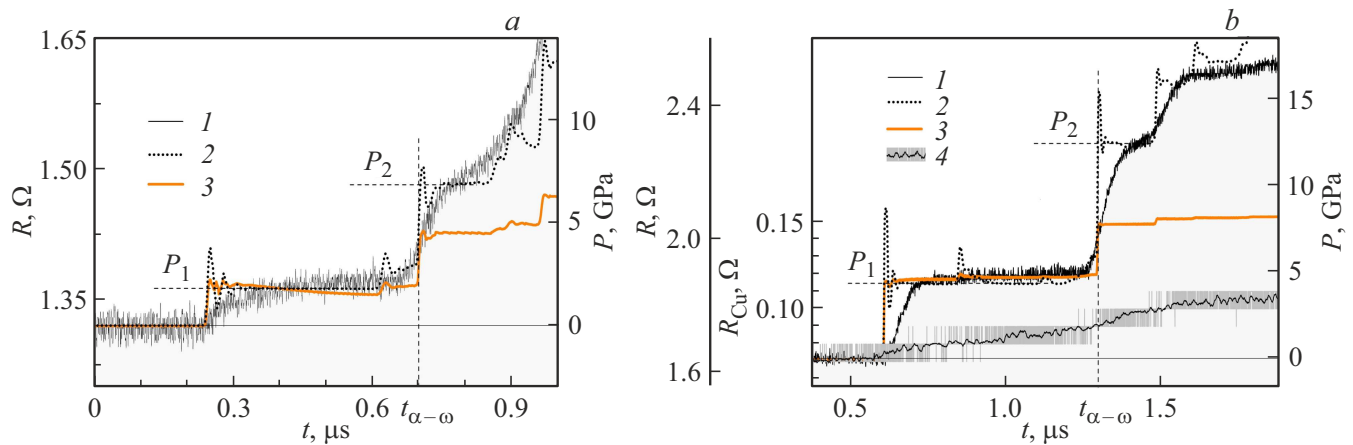


Рис. 3. Электросопротивление и давление при ступенчатом ударном сжатии циркониевых образцов. 1 — экспериментальные профили электросопротивления циркониевых образцов, 2 — модельные профили давления, 3 — синхронные модельные профили электросопротивления образцов, 4 — экспериментальный профиль электросопротивления $R_{Cu} = R_{Cu}(t)$ „медной“ ячейки. Моментом $t_{\alpha-\omega}$ обозначено начало полиморфного α -Zr \rightarrow ω -Zr перехода циркония. (a) Результаты для первой серии. (b) Результаты для второй серии. Оси ординат R для 1, 3, а также R_{Cu} для 4 расположены слева, для 2 — ось ординат расположена справа.

динамическом нагружении. Поскольку ширина ленточного циркониевого образца a_0 на порядок превышала его толщину h_0 , то в гидрокоде циркониевый образец моделировался пластиной с начальной толщиной h_0 . Соответственно в работу принимались расчетные профили давления $P(t)$, температуры $T(t)$ и удельного объема $V(t)$ для лагранжевой координаты $h_0/2$ циркониевой пластины. На рис. 3 показаны модельные профили 2 давления $P(t)$ для обеих серий.

Согласно рис. 3 давление P_1 в образце йодидного циркония порядка $\sim 2-5$ GPa. Динамический предел текучести чистого циркония, определенный по экспериментальным результатам [13] составил гораздо меньшую величину 0.38 GPa, что оправдывает использование гидродинамического приближения при численном моделировании эксперимента. Правомочность использования гидродинамического приближения для моделирования проведенных экспериментов обсуждается в разделе 6. С другой стороны, отметим, что давления в наших экспериментах были достаточно малы, чтобы пренебречь электронной составляющей в уравнениях состояния циркония и ограничиться лишь фоновым вкладом в свободную энергию металла. В таком приближении уравнения состояния для α -Zr из [10] приведены в разделе 5.

Исключение времени из расчетных профилей $P(t)$ и $T(t)$ дают фазовую траекторию в координатах давление-температура в каждом эксперименте. На рис. 4 графиками 1 и 2 показаны фазовые траектории ступенчато-циклического сжатия в экспериментах первой и второй серии соответственно. На рис. 4 видно, что в процессе сжатия материала его температура охватывает протяженную область 305–360 К. Этот эффект обусловлен учетом разогрева при реверберации волн в жестком

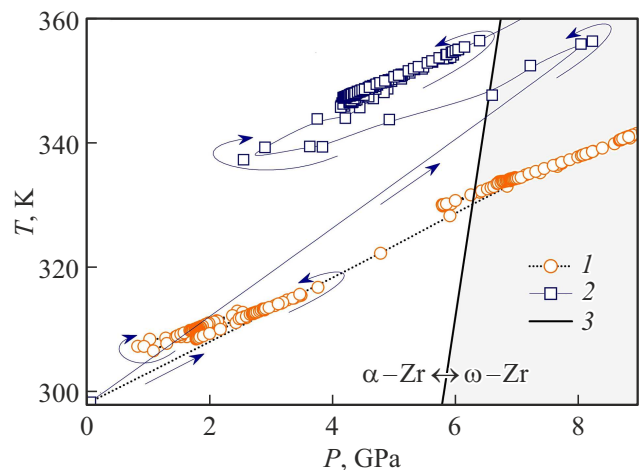


Рис. 4. Фазовые траектории ступенчато-циклического ударного сжатия в координатах давление P –температура T . 1 и 2 — фазовая траектория сжатия циркония на первой ступени в экспериментах первой и второй серии соответственно, стрелками обозначены последовательности TP состояний циркония α -Zr во времени при ступенчато-циклическом ударном сжатии. 3 линия полиморфного α -Zr \leftrightarrow ω -Zr перехода циркония при ударном сжатии, построенная по результатам [14].

образце в окружении мягкого изолятора при ступенчато-циклическом сжатии.

Отметим, что „реверберационный“ разогрев образца, имеющий место в проведенных экспериментах, обычно не принимается во внимание, но играет важную роль при нашем моделировании электрофизических свойств ударно-сжимаемых образцов.

Таким образом, расчеты температур и давлений позволяют обозначить экспериментально исследованную

область α -Zr в диапазоне температур $\sim 305\text{--}360\text{ K}$ и давлений $\sim 2\text{--}5\text{ GPa}$.

3.2. Моделирование удельного электросопротивления ударно-сжимаемых образцов

В качестве модели объемно (V) — температурной (T) зависимости удельного электросопротивления $\rho = \rho(V, T) \propto \rho_0 \varphi \epsilon$ было использовано соотношение в виде произведения начального удельного электросопротивления ρ_0 и двух функций: объемной составляющей $\varphi = \varphi(V)$ и температурной составляющей $\epsilon = \epsilon(T)$.

Вид $\varphi = \varphi(V)$ взят из [8,15]

$$\varphi = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{n/3} \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0}\right)^{-2n}, \quad (1)$$

где согласно [8] удельный объем V_0 при комнатной температуре и атмосферном давлении и параметр v_0 считаются известными параметрами уравнений состояния (для α -Zr см. [10] и табл. 3 в разделе 5), n безразмерный подгоночный коэффициент. Согласно прототипу [15] величина коэффициента n определяется механизмом рассеяния электронов проводимости в металлах. Так, например, значение $n = 2$ характерно для модели свободных электронов в идеальном металле, $n = 3$ ожидается для s - d рассеяния электронов.

В качестве температурной составляющей электросопротивления ранее в [8] привлекалась степенная зависимость в виде $\epsilon = \epsilon(T) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha$ с постоянным подгоночным коэффициентом α . Однако, высокотемпературная изобара электросопротивления циркония представляет собой кривую с насыщением по температуре (см. [2,3]). В связи с этим для температурной составляющей циркония была принята эмпирическая зависимость $\epsilon = \epsilon(T)$ в виде экспоненциальной функции

$$\epsilon = \frac{x}{\exp(x) - 1}, \quad (2)$$

где $x = \theta_\epsilon/T$, θ_ϵ — подгоночный коэффициент с размерностью температуры.

Итак, модельное соотношение для удельного электросопротивления $\rho = \rho(V, T)$ рассматриваемого металла имеет вид

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \varphi, \quad (3)$$

где $\rho_0 = \rho(T_0, V_0)$ — удельное электросопротивление материала при температуре T_0 и объеме V_0 , $\epsilon_0 = \epsilon(T_0, V_0)$.

Таким образом, соотношения (1)–(3) призваны идентифицировать электрофизические свойства металла его экспериментальным значением ρ_0 и двумя подгоночными параметрами θ_ϵ , n . Значения ρ_0 , θ_ϵ , n для α -Zr определялись в следующем порядке.

Значения ρ_0 разных авторов при $T_0 = 298\text{ K}$ и атмосферном давлении $P_0 = 1\text{ atm}$ для циркония лежат в

диапазоне $40\text{--}50\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (см. [3]). В этот диапазон попадают и значения для наших образцов $\rho_0 = 51(2)\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Вместе с этим в [3] рекомендуется пользоваться значением $\rho_0(T_0, P_0) = 43.3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$. В этой связи в качестве неизменяемого параметра модельной функции (3) для α -Zr принято значение $\rho_0 = 43.3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Подгоночные параметры θ_ϵ , n для α -Zr находились совместной подгонкой под статические экспериментальные данные [3,4] и экспериментальные данные, полученные в представляемой работе, с учетом в обоих случаях его объемно-температурной зависимости электросопротивления. Алгоритм подбора констант n и θ_ϵ для α -Zr заключался в следующем.

Заметим, что соотношение (3) позволяет сформировать выражение для электросопротивления R образца рассматриваемого материала в условиях плоского одномерного сжатия

$$R = R_0 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \left(\frac{V_0}{V}\right) \varphi, \quad (4)$$

где R_0 — начальное электросопротивление образца при комнатной температуре T_0 и атмосферном давлении P_0 , множитель (V_0/V) учитывает изменение толщины плоского образца при плоской одномерной деформации.

Подстановка модельных профилей температуры $T = T(t)$ и объема $V = V(t)$ в (4), дает модельный профиль $R_m = R_m(t)$, который может быть подогнан под экспериментальный профиль $R = R(t)$ электросопротивления путем подбора коэффициентов n и θ_ϵ .

В качестве нулевого приближения для n взята величина $n = 2$. Нулевое приближение для $\theta_\epsilon = 721\text{ K}$ получено в результате подгонки функции (3) под экспериментальные данные из [3] при условии $\varphi = \text{const} = 1$. Первая итерация профиля $R_m = R_m(t)$ выполнена путем вариации n до значения $n = 2.6$ при постоянном значении θ_ϵ . Затем, варьируется значение θ_ϵ при $n = 2.6$ до величины $\theta_\epsilon = 710\text{ K}$, обеспечивающей совпадения модельной изобары электросопротивления α -Zr и экспериментальной из [3] с учетом изменения объема циркония согласно его уравнению состояния. Наконец, сравниваются значения $R_m = R_m(t)$ и $R = R(t)$ при давлении P_1 , $n = 2.6$ и $\theta_\epsilon = 710\text{ K}$. Если профили $R_m = R_m(t)$ и $R = R(t)$ отличались более чем на 1%, цикл повторялся. В результате последующих итераций были найдены окончательные оптимальные значения искомых параметров, оказавшиеся практически одинаковыми для обеих серий.

Эти значения представлены в табл. 2.

Модельные профили с найденными параметрами показаны графиками 3 на рис. 3. Как видно первые ступени модельных профилей $R_m = R_m(t)$ совпадают с экспериментальными профилями $R = R(t)$ с точностью 1%.

Отметим, что давления P_1 (см. рис. 3) в первой ступени до момента $t_{\alpha-\omega}$ располагаются на фазовой диаграмме циркония слева от линии 3 полиморфного превращения α -Zr \rightarrow ω -Zr на рис. 4. Это означает, что в проведенных экспериментах измеренные электросопротивления до момента $t_{\alpha-\omega}$ принадлежат полиморфной

Таблица 2. Индивидуальные коэффициенты модельных функций (3) и (6) для α -Zr

n	$V_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$v_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$\theta_\epsilon, \text{K}$	ϵ_0	$\rho_0, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$k_{0l}, \text{W}/(\text{mK})$
2.65	14.022	60.596	700.0	0.2481	43.3	7.0

модификации α -Zr. Отметим также, что модельные профили электросопротивления 3 на рис. 3 при временах существования модификации ω -Zr при $t > t_{\alpha-\omega}$ относятся к метастабильному α -Zr и поэтому существенно отличаются от экспериментальных профилей электросопротивления 1 на рис. 3.

Наконец заметим, что в этой логике совместный анализ экспериментальных профилей электросопротивления 1 и модельных профилей 2 и 3 на рис. 3 позволяет дать оценку давления P_{tr} полиморфного превращения α -Zr \rightarrow ω -Zr в исследуемых образцах при их ударно-волновом нагружении. Действительно, рис. 3, *a* дает оценку сверху как $P_{tr} < P_2 = 6.9$ GPa. С другой стороны рис. 3, *b* позволяет дать оценку снизу как $P_{tr} > P_1 = 4.3$ GPa. В итоге суммарная оценка давления полиморфного превращения выражается как $P_{tr} = 5.6$ GPa (1.3). Как видно, полученное значение не противоречит линии 3 рис. 4 для полиморфного α -Zr \rightarrow ω -Zr перехода циркония при ударном сжатии, построенная по результатам [14].

Таким образом, изложенный экспериментально-расчетный прием позволяет найти численные значения параметров n и θ_ϵ для реконструкции объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho = \rho(V, T)$ для α -Zr в форме (3) при динамических давлениях ~ 2 –5 GPa и температурах ~ 305 –360 K.

4. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что пластическая деформация металлов при ударном сжатии способствует образованию дефектов, которые необратимо изменяют электрическое сопротивление металлов в процессе их деформирования. Однако в соотношениях (1)–(3) подразумевается, что объемно-температурное изменение удельного электросопротивления ударно-сжатого циркония обратимо и превалирует над необратимым изменением его электросопротивления. С этой точки зрения можно предположить, что найденные параметры n и θ_ϵ , относящиеся к ударно-сжатому цирконию, будут с приемлемой результативностью применимы и к цирконию в статических условиях, где пластическая деформация отсутствует. Рассмотрение нижеследующих рисунков 5 и 6 свидетельствует в пользу этого предположения.

Так, на рис. 5 представлена объемно-температурная зависимость 1 удельного электросопротивления α -Zr вдоль атмосферной изобары, построенная с использованием (3), справочного значения $\rho_0 = 43.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ из [2]

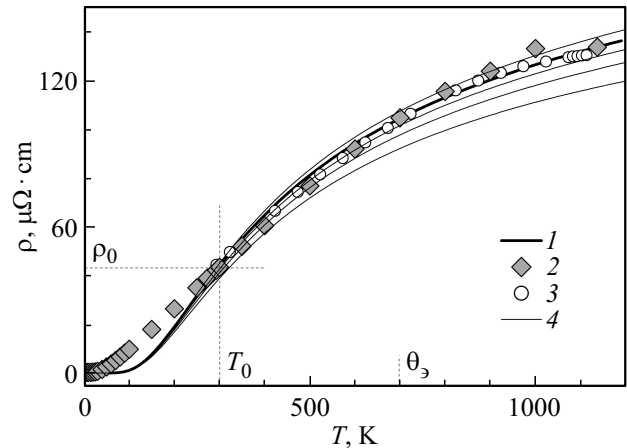


Рис. 5. Высокотемпературные изобары удельного электросопротивления α -Zr. 1 — модельная атмосферная изобара $\rho = \rho(V, T)$. 2 — рекомендуемые экспериментальные значения для атмосферной изобары из [2]. 3 — рекомендуемые экспериментальные значения из [3]. 4 — модельные изобары удельного электросопротивления циркония при давлениях (сверху вниз) — 1.0, 1.0, 2.5 и 5.0 GPa.

и значений n , ϵ_0 и θ_ϵ , из табл. 2. Здесь же приведены рекомендуемые значения удельного электросопротивления 2 из [2] поликристаллического циркония чистотой 99.95%, а также аналогичные данные 3 из [3].

Как видно на рис. 5, в диапазоне температур 300–1100 K производная по температуре модельной кривой 1 уменьшается с температурой и практически совпадает со статическими экспериментальными данными 2 и 3. При пониженных температурах, в области $T < T_0$ K модельная кривая располагается существенно ниже эксперимента [2]. Тем не менее в качественном отношении модельная кривая 1 и здесь согласуется с [2]. Действительно, в криогенной области температур $T \sim 1$ –200 K производная по температуре модельной кривой 1 в согласии с экспериментом [2] увеличивается с температурой.

Согласие модельного результата 1 с экспериментом 2 и 3 оправдывает прогноз изобар удельного электросопротивления α -Zr при высоких, в том числе отрицательных (растягивающих) давлениях. Этот прогноз представлен графиками 4 на рис. 5.

Обсудим теперь использование объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления циркония для расчета его теплопроводности при высоких температурах и давлениях. На рис. 6 графиком 1 представлена электронная составляющая теплопровод-

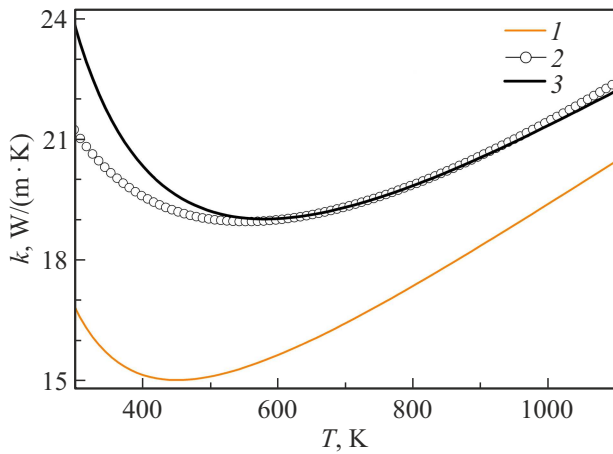


Рис. 6. Зависимость теплопроводности k циркония α -Zr от температуры T вдоль атмосферной изобары. 1 — электронная компонента k_e . 2 — обобщение экспериментальных изобар теплопроводности при атмосферном давлении (5) из [4]. 3 — сумма электронной и решеточной составляющих $k = k(V, T) = k_e + k_l$ (6).

ности образцов циркония k_e , рассчитанная по закону Видемана–Франца $k_e = k_e(V, T) = LT/\rho$ с теоретическим значением числа Лоренца $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ и соотношения (3) для α -Zr. На рис. 6 представлен также график 2, являющийся обобщением литературных экспериментальных данных по теплопроводности циркония из [4] в виде эмпирического многочлена

$$k_{\text{exp}} = 8.8527 + 7.0820 \cdot 10^{-3}T + 2.5329 \cdot 10^{-6}T^2 + 2.9918 \cdot 10^3T^{-1} \quad (5)$$

Как видно, модельный график 1 располагается примерно на 25% ниже экспериментальных значений теплопроводности циркония 2. Зачастую для циркония (см. ссылки в [3]) нивелирование этого различия достигается за счет температурной зависимости числа Лоренца на уровне $L = (3.1 \cdot 10^{-8} - 3.5) \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. Однако в представляемой работе оказывается возможным согласовать 1 и 2 при единственном, теоретическом значении L . Действительно, предполагая, аналогично [16], что разница между 1 и 2 целиком обусловлена вкладом решеточной теплопроводности k_l , запишем выражение для объемно-температурной зависимости теплопроводности циркония $k = k(V, T)$ в виде суммы

$$k = k_e + k_l, \quad (6)$$

где, как и выше, $k_e = LT/\rho$ является электронной составляющей теплопроводности, рассчитанной по закону Видемана–Франца с $L = \text{const} = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$, а второе слагаемое представляет модельное выражение объемно-температурной зависимости решеточной теплопроводности Дугдала–МакДональда $k_l = k_l(V, T)$

$$k_l = k_{0l} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^3 \left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right)^2. \quad (7)$$

Функции $\Theta = \Theta(V)$ и $\gamma = \gamma(V)$ в (6) определяются (подобно [16] для железа) соотношениями (9) и (11) из следующего раздела 5, посвященного описанию термического уравнения состояния α -Zr. Параметр k_{0l} является подгоночным параметром, предназначенным для согласования модельных расчетов (6) с экспериментом (5) из [4].

На рис. 6 графиком 3 представлен расчет $k = k(V, T)$ по (6) вдоль атмосферной изобары с величиной параметра $k_{0l} = 7.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Как видно, в диапазоне температур 500–1100 К модельные расчеты 3, учитывающие уравнение состояния циркония, совпадают с обобщенными экспериментальными данными 2 из [4]. По мере уменьшения температуры в диапазоне 300–500 К графики 2 и 3 начинают различаться. Отметим, однако, что даже при температуре 300 К это различие не превышает величину стандартного отклонения для (5) из [4].

Подобно прогнозу для электросопротивления, был сделан прогноз изобар теплопроводности α -Zr при высоких, в том числе растягивающих давлениях. Этот прогноз представлен графиками 1 на рис. 7. Как видно, например, при температуре $T = 750 \text{ K}$ эффект воздействия давления на коэффициент теплопроводности α -Zr составляет $0.58 \text{ W}/(\text{mK})$ на 1 GPa.

Таким образом, модель (6), опирающаяся на экспериментально-расчетные данные по электросопротивлению и полуэмпирические уравнения состояния, согласуется с экспериментальными данными по объемно-температурной зависимости коэффициента теплопроводности α -Zr в диапазоне температур 500–1100 К при атмосферном давлении. Модель позволяет также оценить изменение коэффициента теплопроводности при воздействии сжимающих и растягивающих давлений в диапазоне от -1 GPa до $+5 \text{ GPa}$.

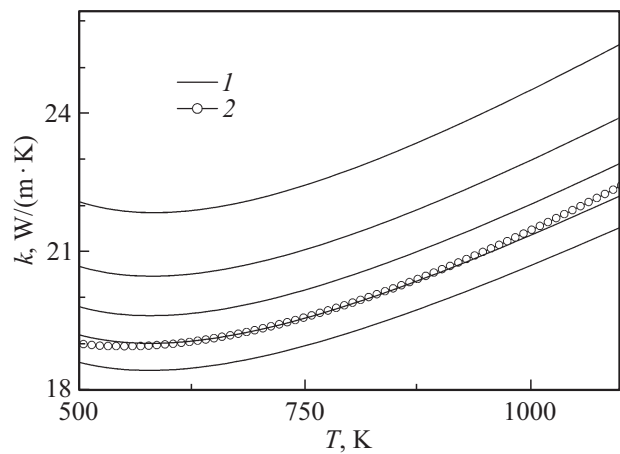


Рис. 7. Температурно-барическая зависимость теплопроводности α -Zr при высоких температурах и давлениях. 1 — модельные изобары теплопроводности при давлении (снизу вверх) $-1.0, 0.0, 1.0, 2.5, 5.0 \text{ GPa}$. 2 — фрагмент графика (5), обобщающего экспериментальные изобары теплопроводности при атмосферном давлении из [4].

Таблица 3. Параметры термического уравнения состояния (8) для α -Zr.

Θ_0, K	$V_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$\nu_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$\nu_x, \text{cm}^3/\text{mol}$	C_1, GPa	C_2, GPa
217.5	14.022	60.596	37.859	-111.1710	2296.4979

5. Термическое уравнение состояния α -Zr

Используемое в данной работе термическое уравнение состояния (зависимость давления $P = P(V, T)$ от удельного объема V и температуры T) для α -Zr из [10] имеет вид:

$$P = 3R\Theta \frac{\gamma}{V} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right) + P_x, \quad (8)$$

где R — удельная газовая постоянная, ключевые функции $\Theta = \Theta(V)$, $\gamma = \gamma(V)$ и $P_x = P_x(V)$ являются алгебраическими функциями объема. Так, характеристическая температура $\Theta = \Theta(V)$ выражается как

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{\nu_0 - V}{\nu_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (9)$$

где

$$\nu_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (10)$$

В (9) параметр Θ_0 — начальное значение характеристической температуры $\Theta_0 = \Theta(V_0)$ при начальном удельном объеме V_0 , начальной комнатной температуре $T_0 = 298.15 \text{ K}$ и начальном атмосферном давлении. Параметр ν_0 выражается через V_0 и термодинамический параметр Грюнайзена $\gamma_0 = \gamma_0(V_0, T_0)$. Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена $\gamma = \gamma(V)$ и потенциального давления $P_x = P_x(V)$ имеют вид

$$\gamma = -\frac{d \ln \Theta}{d \ln V} = \frac{2}{3} + \frac{2V}{\nu_0 - V}, \quad (11)$$

$$P_x = 3C_1 x^{1/3} \left(-\frac{1}{5} x^{-2} + 2x^{-1} + 6 - x + \frac{1}{7} x^2 \right) + C_2. \quad (12)$$

$$x = V/\nu_x. \quad (13)$$

Комплект определяющих параметров Θ_0 , V_0 , ν_0 , ν_x , C_1 , C_2 для (8)–(13) и их численные значения из [10] представлены в табл. 3.

6. Верификация модели ступенчато-циклического сжатия циркониевых образцов

Как отмечалось выше, учет „реверберационного“, ступенчато-циклического режима играет важную роль при моделировании электрофизических свойств ударно-сжимаемых образцов. В этой связи были проведены

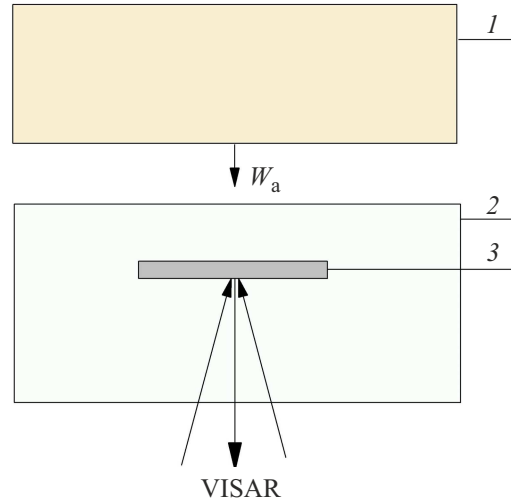


Рис. 8. Схема эксперимента по регистрации профиля $u(t)$ (зависимости от времени t) массовой скорости фронтальной поверхности образца. 1 — медный ударник диаметром 48.0 mm и толщиной 2.5 mm, летящий со скоростью $W_a = 347 \text{ m/s}$, 2 — плексигласовый блок диаметром 50 mm и толщиной $\sim 10 \text{ mm}$, 3 — циркониевый образец диаметром $\sim 20 \text{ mm}$ и толщиной $h_0 = 0.20 \text{ mm}$, тыльная поверхность образца расположена на расстоянии 2.0 mm от тыльной поверхности блока 2.

эксперименты (см. схему на рис. 8), целью которых было подтверждение адекватности предпринятого моделирования поведения циркониевого образца субмиллиметровой толщины в окружении мягкого изолятора при его ступенчато-циклическом сжатии.

На рис. 8 фактически представлена схема рис. 1, в которой аналогом первой металлической пластины является медный ударник, а вторая металлическая пластина отсутствует. Соответственно функционирование генератора на рис. 8 поясняется эволюцией волн сжатия на рис. 2 до момента t_r .

Итак, на рис. 8 плоский медный ударник 1, разогнанный в пневматической пушке до скорости W_a , соударяется с прозрачным плексигласовым изолятором 2, внутри которого располагался тонкий пластинчатый циркониевый образец 3. Толщины ударника, изолятора и образца обеспечивали режим одноступенчатого сжатия до давления P_1 с высокочастотной циклической составляющей, который закономерно отражался *in situ* в виде субмикросекундной пульсации массовой скорости $u(t)$ фронтальной поверхности субмиллиметрового образца. Измерение профиля $u(t)$ осуществлялось с использованием прецизионной оптической методики VISAR [17]. Используемая лазерная методика обеспечивала измерение

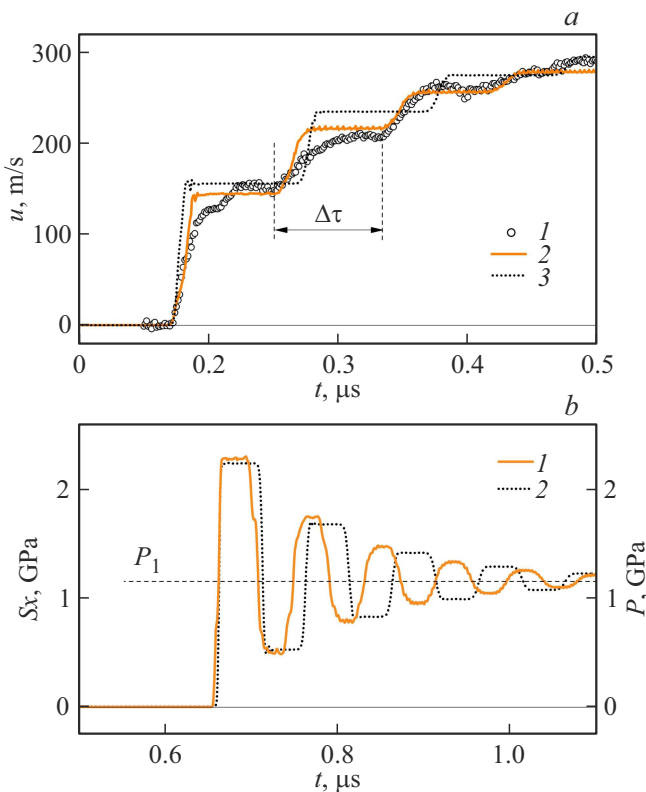


Рис. 9. Профили массовой скорости фронтальной поверхности образца и напряжения в середине образца. (a) 1 — экспериментальный профиль $u(t)$ (диаметр точки-кружка 1 составляет 6 m/s по скорости и 4 ns по времени), 2 — модельный профиль $u_{mod}(t)$ в рамках упруго-пластической модели, 3 — модельный профиль $u_{mod}(t)$ в гидродинамическом приближении. (b) 1 — модельный профиль напряжения $S_x(t)$ в рамках упруго-пластической модели, 2 — модельный профиль давления $P(t)$ в гидродинамическом приближении. P_1 — давление аналогичное по смыслу давлению P_1 на профилях 2 рис. 3.

скорости с точностью ± 3 m/s и временным разрешением не более 2 ns, диаметр светового пятна лазера на диагностируемой поверхности не превышал 0.5 mm. Один из трех практически совпадающих экспериментальных профилей $u(t)$ представлен на рис. 9, a графиком 1. Как видно, профиль 1 на рис. 9, a содержит пульсации с периодом $\Delta\tau$, которые однозначно свидетельствуют о циркуляции волн напряжения в сжатом образце, то есть о циклическом режиме сжатия образца в этом эксперименте. Заметим, что величина $\Delta\tau$, позволяет рассчитать скорость распространения возмущений C в сжимаемом образце путем деления его удвоенной толщины $2h_0$ на $\Delta\tau$ как $C = 2h_0/\Delta\tau$. Если затем сопоставить эту величину с объемной $C_0 = 3.83$ km/s и продольной $C_l = 4.684(6)$ km/s скоростями звука в цирконии Э100 из [13], то в случае $C = C_0$ можно считать, что применявшееся выше гидродинамическое приближение справедливо. Вариант $C = C_l$ означает заметные упругопластические эффекты в циркониевом

образце в условиях проведенного эксперимента. Оказалось, что среднее арифметическое значение C для двух первых пульсаций дает значение $C = 4.75(20)$ km/s, что практически совпадает с C_l и, следовательно, в условиях проведенных экспериментов с циркониевыми образцами играют свою роль упругопластические эффекты. В этой связи были рассмотрены различия результатов применения гидродинамического приближения и расчетных результатов с учетом упруго-пластических эффектов в α -Zr.

Оценка различий моделирования, при использовании гидродинамического приближения и упруго-пластической модели, осуществлялась следующим образом. Были рассчитаны два комплекта профилей массовой скорости фронтальной поверхности образца $u_{mod}(t)$, а также профиль напряжения $S_x(t)$ и профиль давления $P(t)$ для лагранжевой координаты $h_0/2$ образца. В первом комплекте использована упруго-пластическая модель с динамическим пределом текучести $G_\tau = 0.38$ GPa, во втором комплекте использовано гидродинамическое приближение, где $\sigma_\tau = 0$ GPa. Соответствующие модельные профили представлены на рис. 9, a и 9, b.

Как видно на рис. 9, a период пульсации модельного профиля 2 практически совпадает с $\Delta\tau$, тогда как период пульсации профиля 3 превышает $\Delta\tau$. Также и амплитуды ступеней профиля 2 располагается к эксперименту 1 ближе, чем ступени профиля 3. Однако отметим, что все три профиля сближаются между собой через ~ 0.3 μ s. Аналогично сближаются между собой и амплитуды модельных профилей 1 и 2, стремясь к одинаковой величине P_1 , как это видно на рис. 9, b. Отметим также, что, как известно, пластическая деформация не вносит изменения в величину объема металла. Поэтому можно сказать, что результаты модельных расчетов электросопротивления тонких образцов циркония в гидродинамическом приближении и с учетом упруго-пластического поведения α -Zr практически совпадают между собой через ~ 0.3 μ s после начала ступенчато-циклической фазы сжатия.

В целом же равенство объема металла вместе с равенством давлений и массовых скоростей при моделировании первой ступени P_1 в гидродинамическом и упругопластическом приближении оправдывает правомерность использования гидродинамического приближения для моделирования полученных в данной работе экспериментальных результатов.

7. Заключение

Измерены электросопротивления образцов α -Zr в условиях ступенчато-циклического ударного сжатия в диапазоне температур ~ 305 – 360 K и давлений ~ 2 – 5 GPa.

Верифицирована модель ступенчато-циклического ударного сжатия тонкого жесткого образца в окружении мягкого изолятора.

Разработана полуэмпирическая модель объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления циркония с насыщением по температуре и найдены значения свободных параметров этой модели для α -Zr в диапазоне давлений 2–5 GPa и температур 300–1100 K.

Сформулировано адекватное эксперименту описание объемно-температурной зависимости коэффициента теплопроводности α -Zr при высоких температурах с использованием уравнения состояния циркония, закона Видемана–Франца с теоретическим значением числа Лоренца и модельного соотношения Дугдала–МакДональда.

В диапазоне температур 500–1100 K и давлений от –1 GPa до +5 GPa дана оценка температурно-барической зависимости удельного электросопротивления, а также коэффициента теплопроводности α -Zr, составляющая 0.58 W/(mK) на 1 GPa.

Финансирование работы

Результаты получены в рамках договора № 17706413348210001380/22398/90 „Экспериментальное исследование теплофизических, прочностных свойств материалов атомной энергетики и свойств ударно-сжатой плазмы. Этап 2023–2024“, выполняемого в рамках Комплексной программы „Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации“ на период до 2024 года, а также в рамках Госзадания № 124020600049-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.И. Деев, Н.В. Шукин, А.Л. Черезов. Основы расчета судовых ЯЭУ / Под общей редакцией проф. В.И. Деева. НИЯУ МИФИ, М. (2012). 256 с.
- [2] P.D. Desai, H.M. James, C.Y. Ho. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **13**, 4, 1097 (1984).
- [3] N.D. Milosevic, K.D. Maglic. *International Journal of Thermophysics*, **27**, 4, 1140 (2006).
- [4] J.K. Fink, L. Leibowitz. *Journal of Nuclear Materials* **226**, 44 (1995).
- [5] Y. Tange, E. Takahashi, Ken-ichi Funakoshi. *High Pressure Research* **31**, 3, 413 (2011).
- [6] P.S. Balog, R.A. Secco. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1273–1287 (1999).
- [7] I.C. Ezenwa, T. Yoshino. *Phys. Status Solidi B* **260**, 2300079 (2023).
- [8] А.М. Молодец, А.А. Голышев. *Физика Земли* **4**, 39 (2024).
- [9] В.В. Ким, А.М. Молодец. Программа для расчета волновых взаимодействий и термодинамического состояния многослойных мишеней при одномерном ударном нагружении СТАГ. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016616914. 22 июня 2016.
- [10] А.М. Молодец, А.Г. Голышев, Д.В. Шахрай, Д.Ю. Ковалев. *ФТТ* **62**, 1, 59 (2020).
- [11] А.М. Молодец, А.А. Голышев. *ФТТ* **61**, 8, 1492 (2019).
- [12] А.А. Голышев, В.В. Ким, А.Н. Емельянов, А.М. Молодец. *Журнал прикладной механики и технической физики* **56**, 4, 92 (2015).
- [13] А.В. Павленко. В сб.: XIII Международная конференция „Забабихинские научные чтения“ 20–24 марта 2017, г. Снежинск, Россия. Труды ЗНЧ-2017. РФЯЦ-ВНИИТФ. https://vniitf.ru/data/images/zst/2017/section_4/13_pavlenko_ru.pdf (2017).
- [14] E.K. Cerreta, F.L. Addessio, C.A. Bronkhorst, D.W. Brown, J.P. Escobedo, S.J. Fensin, G.T. Gray III, T. Lookman, P.A. Rigg, and C.P. Trujillo, in *Shock Compression of Condensed Matter 2013*, edited by W. Buttler, M. Furlanetto, W. Evans (IOP Publishing, Seattle, WA, 2013), Vol. 500, p. 032003.
- [15] C.T. Seagle, E. Cottrell, Y. Fei, D.R. Hummer, V.B. Prakapenka. *Geophys. Res. Lett.* **40**, 5377 (2013).
- [16] А.М. Молодец, А.А. Голышев. *Журнал технической физики*, **91**, 9, 1403 (2021).
- [17] L.M. Barker, R.E. Hollenbach. *J. Appl. Phys.* **43**, 4669 (1972).

Редактор К.Е. Емцев