

УДК 536.7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЦИРКОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2023 г. К. В. Хищенко^{1, 2, 3, *}¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия³Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

*E-mail: konst@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Работа посвящена описанию термодинамических свойств циркония в области высоких давлений. Имеющиеся данные экспериментов по изотермическому и ударному сжатию этого металла обобщены в форме простой модели, которая задает функцию давления от удельного объема и удельной внутренней энергии. Представлены результаты расчетов термодинамических характеристик объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава циркония в сравнении с имеющимися экспериментальными данными в изученном диапазоне термодинамических параметров. Полученное уравнение состояния может быть использовано в численном моделировании адиабатических процессов при высокой концентрации энергии.

DOI: 10.31857/S0040364423050071

ВВЕДЕНИЕ

Решение задач численного моделирования гидродинамики нестационарных процессов в условиях высоких плотностей энергии требует установления функциональной взаимосвязи термодинамических параметров состояния среды, входящих в решаемую систему уравнений, в широкой области изменения этих параметров [1–3]. В частности, при моделировании адиабатических процессов для замыкания системы уравнений движения необходимо знать уравнение состояния, связывающее внутреннюю энергию, объем и давление [4–10]. Конечно, при этом достаточно было бы знать каноническое уравнение состояния, например, в виде функции внутренней энергии от объема и энтропии [11], поскольку из этой функции можно найти также и функцию давления от объема и энтропии. Но первый вариант уравнения состояния включает в себя только такие термодинамические параметры (внутреннюю энергию, объем и давление), которые могут быть определены по данным ударно-волновых экспериментов традиционными методами [12–15].

Цирконий, как и остальные элементы группы IV (подгруппа титана), является тугоплавким металлом. Он характеризуется низким значением эффективного сечения поглощения тепловых нейтронов, поэтому используется для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Знание уравнения состояния этого металла при высоких давлениях и температурах необходимо для численного моделирования различных про-

цессов в веществе при высокой концентрации энергии [16–18].

Необходимость учета взаимодействия между частицами в области сильной неидеальности среды чрезвычайно затрудняет построение теоретических моделей уравнений состояния вещества в широком диапазоне термодинамических параметров методами статистической физики [19]. Известны примеры применения полуэмпирического подхода для получения уравнения состояния циркония при высоких давлениях и температурах [20–22]. В этих случаях выражения для термодинамического потенциала формулировались, исходя из теоретических представлений, а для определения значений коэффициентов в этих выражениях привлекались экспериментальные данные, имевшиеся в рассматриваемой области состояний.

В настоящей работе для описания термодинамических свойств циркония при высоких давлениях, достигаемых в ударно-волновых экспериментах, используется выражение аналитической функции давления P от удельного объема $V = 1/\rho$ (ρ – плотность) и удельной внутренней энергии E из полуэмпирической модели [23], которая ранее применялась для других материалов, в том числе металлов [24–26]. Результаты расчетов по новому уравнению состояния для объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава циркония представлены в сравнении с имеющимися данными экспериментов по изотермическому и ударному сжатию этого металла.

МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В используемой модели давление в веществе складывается из двух частей, первая из которых P_c соответствует холодному веществу при нулевой абсолютной температуре ($T = 0$), а вторая — тепловому вкладу в давление:

$$P(V, E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)]. \quad (1)$$

Здесь функция $E_c(V)$ задает часть внутренней энергии на изотерме $T = 0$ (на холодной кривой):

$$E_c(V) = \frac{V_{0c} B_{0c}}{mn} \left(\frac{n\zeta^m - m\zeta^n}{m - n} + 1 \right), \quad (2)$$

где $\zeta = V_{0c}/V$; V_{0c} и B_{0c} — удельный объем и модуль объемного сжатия при $T = 0$ и $P = 0$; m и n — константы; $P_c(V) = -dE_c/dV$. Коэффициент Γ в (1) определяет отношение тепловой части давления к тепловой части плотности внутренней энергии, задается в виде функции [23–27]

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3} [E - E_c(V)]/E_a}, \quad (3)$$

где $\sigma = V_0/V$ — степень сжатия; V_0 — удельный объем при нормальных условиях ($P = P_0$, $E = E_0$); γ_c — коэффициент Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ при $T = 0$,

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\delta_n + \ln^2 (\sigma/\sigma_m)}, \quad (4)$$

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[1 + \frac{E_0 - E_c(V_0)}{E_a} \right]^2, \quad (5)$$

γ_0 — коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях; δ_n , σ_m , γ_i и E_a — константы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ЦИРКОНИЯ

В рамках модели (1)–(5) обобщение экспериментальных данных, имеющихся для циркония, произведено в области состояний объемно-центрированной кубической кристаллической (β) фазы и расплава при высоких давлениях. При атмосферном давлении β -фаза этого металла наблюдается при температуре выше 1136 К [28, 29], а при комнатной температуре — при давлениях выше 30 ± 2 [30], 33 [31] или 35 ГПа [32, 33] вплоть до максимального достигнутого в эксперименте давления.

Ударная сжимаемость циркония исследована при помощи традиционных взрывных систем до 140 ГПа [34–38]. Специальные взрывные устройства позволили получить более высокие давления около 330 ГПа [35].

Далее представлены результаты расчета термодинамических характеристик циркония на основе модели (1)–(5), которые сопоставляются с неко-

торыми имеющимися экспериментальными данными (рис. 1–3).

Ударная адиабата определялась путем решения системы, состоящей из уравнения $E = E(P, V)$ по (1)–(5) и закона сохранения энергии во фронте ударной волны [1]

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(P + P_0)(V_{00} - V), \quad (6)$$

где величины E_0 , P_0 и V_{00} характеризуют исходное состояние вещества перед фронтом, а E , P и V —

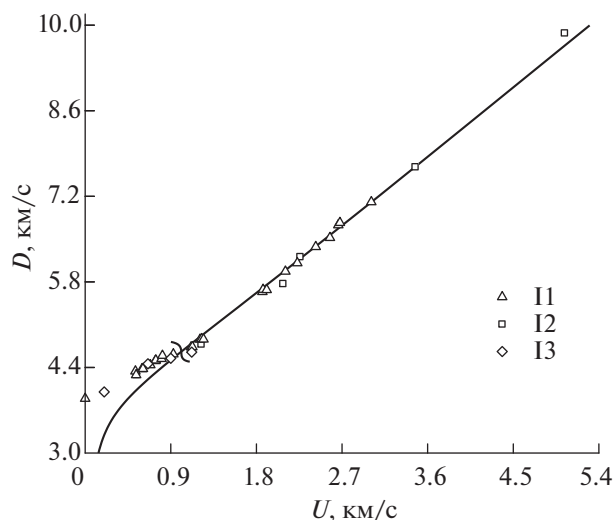


Рис. 1. Волновая скорость в зависимости от массовой скорости на ударной адиабате циркония: сплошная линия — результат расчета по представленному уравнению состояния; маркеры — экспериментальные данные (I1 — [34, 36, 37], I2 — [35], I3 — [38]); волнистая линия — примерное положение нижней границы области β -фазы при ударном сжатии.

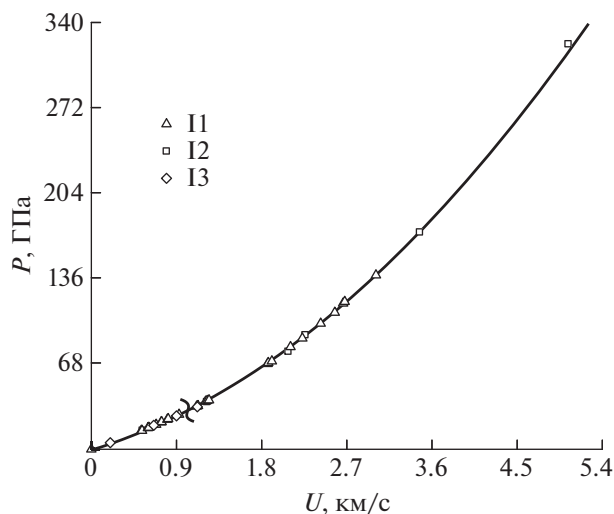


Рис. 2. Давление в зависимости от массовой скорости на ударной адиабате циркония: обозначения аналогичны рис. 1.

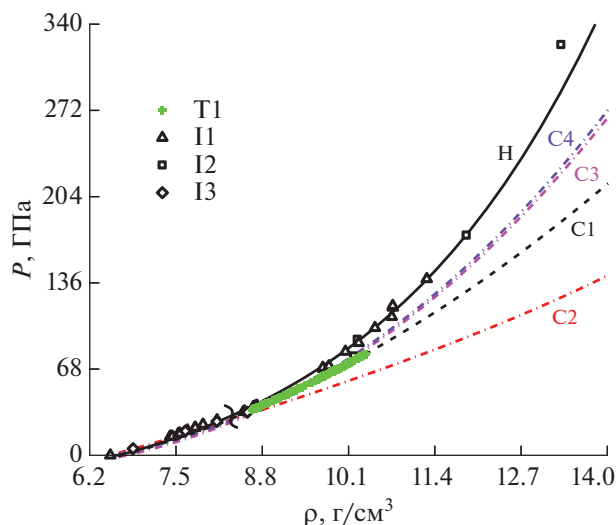


Рис. 3. Давление в зависимости от плотности при изотермическом и ударном сжатии циркония: сплошная и штриховая линии — результаты расчета ударной адиабаты (Н) и холодной кривой (С1) по представленному уравнению состояния; штрихпунктирные линии — аппроксимации холодной кривой из других уравнений состояния (С2 — [20], С3 — [21], С4 — [22]); маркеры — данные экспериментов по сжатию образцов при постоянной комнатной температуре (Т1 — [33]) и в ударных волнах (I1 — [34, 36, 37], I2 — [35], I3 — [38]); волнистая линия — примерное положение нижней границы области β -фазы при ударном нагружении.

состояние ударно-сжатого вещества за фронтом этой волны. Скорости фронта (волновая скорость) и вещества за фронтом (массовая скорость) находились из законов сохранения массы и импульса [1] в системе отсчета, в которой вещество перед фронтом покоится:

$$D = V_{00} \sqrt{\frac{P - P_0}{V_{00} - V}}, \quad U = \sqrt{(P - P_0)(V_{00} - V)}. \quad (7)$$

При расчете ударной адиабаты циркония в уравнениях (6) и (7) исходный удельный объем вещества $V_{00} = 1/\rho_{00}$ (где ρ_{00} — исходная плотность образцов) задавался из условия $\rho_{00} = 6.51$ г/см³. Исходная удельная внутренняя энергия вещества определялась по уравнению состояния при нормальных условиях: $E_0 = E(P_0, V_0)$.

Рис. 1–3 иллюстрируют неплохое согласие результатов расчетов по представленному уравнению состояния с данными по изотермическому [33] и ударному [34–38] сжатию от 34 ГПа до максимального достигнутого в экспериментах давления. На рис. 3 для сравнения также показаны расчетные холодные кривые по другим уравнениям состояния [20–22], в которых аппроксимационная зависимость внутренней энергии от плотности отличается от выражения (2).

Параметры уравнения состояния циркония по модели (1)–(5) были выбраны с учетом требования

оптимального описания имеющихся экспериментальных данных в области высоких давлений: $V_0 = 0.1506$ см³/г, $V_{0c} = 0.1497$ см³/г, $B_{0c} = 92.8485$ ГПа, $m = 0.53$, $n = 0.54$, $\sigma_m = 0.9$, $\delta_n = 4$, $\gamma_{0c} = 1.26$, $\gamma_i = 0.45$, $E_a = 32$ кДж/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенное уравнение состояния циркония обобщает имеющиеся экспериментальные данные для этого металла в области объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава при высоких давлениях. Полученная аналитическая функция давления от удельного объема и удельной внутренней энергии может быть использована в численном моделировании адиабатических процессов в цирконии при интенсивных импульсных воздействиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00713, <https://rscf.ru/project/19-19-00713/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988.
3. Ломоносов И.В., Фортвова С.В. Широкодиапазонные полумпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
4. Бушман А.В., Короткова Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Расчет режимов генерации плотной плазмы металлов при нерегулярном столкновении сильных ударных волн // ТВТ. 1985. Т. 23. № 6. С. 1193.
5. Ни А.Л., Сугак С.Г., Фортвов В.Е. Квазиодномерный анализ и численное моделирование устойчивости стационарных ударных волн в средах с произвольным уравнением состояния // ТВТ. 1986. Т. 24. № 3. С. 564.
6. Fortov V.E., Kim V.V., Lomonosov I.V., Matveichev A.V., Ostrik A.V. Numerical Modeling of Hypervelocity Impacts // Int. J. Impact Eng. 2006. V. 33. № 1–12. P. 244.
7. Povarnitsyn M.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R. Hypervelocity Impact Modeling with Different Equations of State // Int. J. Impact Eng. 2006. V. 33. № 1–12. P. 625.
8. Абросимов С.А., Бажулин А.П., Воронов В.В., Красюк И.К., Пашинин П.П., Семенов А.Ю., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В., Черномырдин В.И. Исследование механических свойств алюминия, сплава АМг6М и полиметилметакрилата при высоких скоростях деформирования под действием лазерного излучения пикосекундной длительности // ДАН. 2012. Т. 442. № 6. С. 752.
9. Rososhek A., Efimov S., Nitishinski M., Yanuka D., Tewari S.V., Gurovich V.Tz., Khishchenko K., Krasik Ya.E. Spherical Wire Arrays Electrical Explosion in Water and Glycerol // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. № 12. P. 122705.

10. *Popova T.V., Mayer A.E., Khishchenko K.V.* Evolution of Shock Compression Pulses in Polymethylmethacrylate and Aluminum // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. № 23. P. 235902.
11. *Бушман А.В., Фортвов В.Е., Шарипджанов И.И.* Уравнение состояния металлов в широком диапазоне параметров // *ТВТ.* 1977. Т. 15. № 5. С. 1095.
12. *Фортвов В.Е., Ломакин Б.Н.* Интерполяционное уравнение состояния вольфрама // *ТВТ.* 1972. Т. 10. № 5. С. 1118.
13. *Бушман А.В., Ефремов В.П., Ломоносов И.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударная сжимаемость и уравнение состояния углепластика при высоких плотностях энергии // *ТВТ.* 1990. Т. 28. № 6. С. 1232.
14. *Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В.* Ударная сжимаемость и уравнение состояния полиимиды // *Письма в ЖЭТФ.* 1993. Т. 58. № 8. С. 640.
15. *Kanel G.I., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Utkin A.V., Razorenov S.V., Lomonosov I.V., Mehlhorn T., Asay J.R., Chhabildas L.C.* Thin Foil Acceleration Method for Measuring the Unloading Isentropes of Shock-compressed Matter // *AIP Conf. Proc.* 2000. V. 505. P. 1179.
16. *Карпунин В.Т., Маликов М.М., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Голобова О.А., Стриканов Д.А.* Образование полых микро- и наноструктур диоксида циркония при лазерной абляции металла в жидкости // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 1. С. 98.
17. *Мелихов О.И., Мелихов В.И., Ртищев Н.А., Тарасов А.Е.* Численное моделирование процесса выделения водорода при взаимодействии расплава циркония с водой // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 4. С. 553.
18. *Молодец А.М., Гольшев А.А., Шахрай Д.В., Ковалёв Д.Ю.* Откольная прочность ударно-разогретого циркония и фазовая диаграмма в области существования его полиморфных модификаций высокого давления // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 1. С. 59.
19. *Бушман А.В., Фортвов В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // *УФН.* 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
20. *Кормер С.Б., Урлин В.Д.* Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений // *Докл. АН СССР.* 1960. Т. 131. № 3. С. 542.
21. *Lomonosov I.V., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R.* Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Metals at High Pressures, High Temperatures // *AIP Conf. Proc.* 2002. V. 620. P. 111.
22. *Khishchenko K.V.* Equation of State and Phase Transformations of Zirconium in Shock Waves // *31st Int. Symp. on Shock Waves 1. ISSW 2017 / Eds. Sasoh A., Aoki T., Katayama M.* Springer Cham, 2019. P. 987.
23. *Хищенко К.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н.* Динамическая сжимаемость, адиабаты разгрузки и уравнение состояния стилибена при высоких плотностях энергии // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. № 2. С. 57.
24. *Khishchenko K.V.* Equation of State of Hafnium at High Pressures in Shock Waves // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 2. P. 123.
25. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Tantalum at High Pressures in Waves of Shock Compression and Isentropic Expansion // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 4. P. 273.
26. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния алюминия при высоких давлениях // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 3. С. 477.
27. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Bismuth at High Energy Densities // *Energies.* 2022. V. 15. № 19. P. 7067.
28. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
29. *Young D.A.* Phase Diagrams of the Elements. Berkeley: Univ. of California Press, 1991.
30. *Xia H., Duclos S.J., Ruoff A.L., Vohra Y.K.* New High-pressure Phase Transition in Zirconium Metal // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 64. № 2. P. 204.
31. *Akahama Y., Kobayashi M., Kawamura H.* Studies on Pressure-induced Phase Transition in Zirconium // *High Pressure Res.* 1992. V. 10. № 5–6. P. 711.
32. *Anzellini S., Bottin F., Bouchet J., Dewaele A.* Phase Transitions and Equation of State of Zirconium under High Pressure // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. № 18. P. 184105.
33. *O'Bannon III E.F., Söderlind P., Sneed D., Lipp M.J., Cynn H., Smith J.S., Park C., Jenei Zs.* High Pressure Stability of β -Zr: No Evidence for Isostructural Phase Transitions // *High Pressure Res.* 2021. V. 41. № 3. P. 247.
34. *Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L.* Shock-wave Compressions of Twenty-seven Metals. Equations of State of Metals // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. № 2. P. 196.
35. *Альтишлер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* Влияние электронной структуры на сжимаемость металлов при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 1967. Т. 53. № 6. С. 1967.
36. *McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W. et al.* The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies // *High Velocity Impact Phenomena / Ed. Kinslow R.* N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 293.
37. *LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P.* Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
38. *Альтишлер 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.