

УДК 536.71

## ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ ДО 4 КБАР МЕТОДОМ ИЗОБАРИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА

© 2023 г. А. В. Дороватовский, М. А. Шейндлин, Д. В. Минаков\*

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: minakovd@iht.ru*

Поступило в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Выполнены измерения температуры плавления циркония при разных давлениях в диапазоне от 1 до 4000 бар методом импульсного нагрева электрическим током. Полученная зависимость температуры плавления от давления дает оценку наклона кривой плавления циркония 62 К/ГПа, что согласуется с результатами первопринципных расчетов.

DOI: 10.31857/S0040364423060054

### ВВЕДЕНИЕ

Импульсный нагрев проводников электрическим током успешно используется для измерения теплофизических свойств металлов как в твердом, так и в жидком состоянии [1, 2]. Среди исследуемых свойств можно выделить энтальпию [3, 4], теплоемкость [5–7], изменение плотности при термическом расширении [8–10], удельное сопротивление [11, 12] и др. [13, 14].

Экспериментальная установка по импульсному нагреву, используемая в данной работе, позволяет создавать давление инертного газа в камере высокого давления в несколько тысяч бар, что в сочетании с пирометрическими измерениями высокой точности дает возможность, помимо измерений зависимостей теплофизических свойств от количества вложенной энергии, определить зависимость термодинамических свойств от давления. В этой связи прямое измерение наклона кривой плавления циркония представляется интересной и актуальной задачей.

В работе [15], посвященной расчету кривой плавления Zr с помощью первопринципного метода квантовой молекулярной динамики [16], показано, что оценка наклона кривой плавления как с помощью соотношения Клапейрона–Клаузиуса [17], так и путем прямого молекулярно-динамического моделирования с использованием критерия Линдемана предсказывает более крутой наклон (более чем в три раза), чем ожидается на основе анализа имеющихся экспериментов с подогреваемыми алмазными наковальнями [18–20]. Однако трудности в интерпретации плавления в таких экспериментах и ряд сопутствующих явлений, искажающих результаты, зачастую приводят к тому, что выводы таких исследований со временем пересматриваются [21]. В этой связи исполь-

зование иной экспериментальной методики может дать важную дополнительную информацию, способную разрешить возникшее противоречие. Исследование плавления циркония в стационарных экспериментах затруднено вследствие его тугоплавкости (температура плавления  $T_m = 2128$  К при атмосферном давлении [22]). Однако для динамического метода импульсного нагрева током высокой плотности со скоростью нагрева на уровне  $10^8$  К/с такая температура является достижимой. Ранее попытка оценить наклон кривой плавления тугоплавкого металла предпринималась в эксперименте по импульсному нагреву вольфрамовой проволоки в капилляре [23]. Такой подход является менее точным, чем используемый в данной работе, так как не позволяет контролировать давление, которое определяется косвенными измерениями, но и требования к погрешности пирометрических измерений в этом случае менее строгие.

Целью данной работы является прямое измерение кривой плавления циркония в эксперименте по импульсному нагреву проводников путем анализа сдвига плато плавления на термограмме при изменении давления в рабочей камере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Установка для измерения термодинамических свойств методом импульсного нагрева электрическим током позволяет определять зависимости энтальпии, плотности и сопротивления электропроводных материалов для температур выше 1300 К и в диапазоне давлений от 1 бар до нескольких килобар. Для создания и контроля давления установка имеет в своем составе камеру высокого давления и систему создания высокого газового давления. Камера высокого давления представляет собой однослойный сосуд, выполненный из спе-

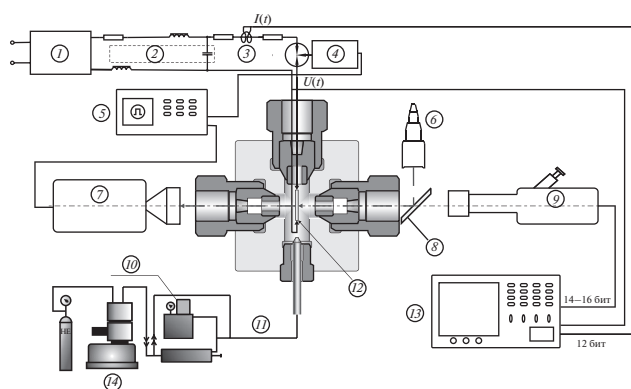
циальной высокопрочной стали, и позволяет работать при давлениях до 7000 бар. В качестве газа, создающего давление, применялся гелий. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки с указанием ключевых элементов. Ток фиксируется с помощью трансформатора тока Pearson 101, напряжение — высоковольтным щупом с делителем 1 : 100. Яркостная температура регистрируется с помощью высокоскоростного широкодиапазонного пирометра с логарифмическим усилителем и временем отклика менее 1 мкс. Пирометр оснащен сменными фильтрами, в рамках данного эксперимента использовался фильтр с шириной полосы 40 нм. Калибровка производилась от 1300 до 3000 К по высокотемпературной модели абсолютно черного тела (АЧТ), яркостная температура которого, в свою очередь, определялась пирометром Chino IR-RST90H. Эффективная длина волны пирометра составляет 885 нм. Коррекция на пропускание оптических элементов в камере высокого давления, величина которой зависела от давления, определялась в специальных экспериментах. Например, при изменении давления гелия в камере от 1 до 3 кбар уровень сигнала пирометра возрастает на 2% за счет уменьшения отражений на границах оптических окон. Электрические сигналы пирометра, напряжения и тока оцифровываются двумя синхронизируемыми аналого-цифровыми преобразователями (АЦП) с разрядностью от 12 до 16 бит и частотой выборки 80–125 МГц.

В работе использовалась циркониевая проволока, произведенная компанией Alfa Aesar, диаметром 1 мм с содержанием неметаллических примесей не более 0.8% и содержанием гафния не более 4.5%. Проведенный анализ с помощью СЭМ-ЭДС показал содержание гафния 1.5%. Длина и диаметр измерялись с применением ин-

струментального микроскопа ММИ-2 и микрометра. После зажима образцов в держателе рабочая длина составляла от 15 до 30 мм. Измерение размеров образца не являлось необходимым для получения данных о температуре, однако использовалось для контроля энтальпии фазового перехода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

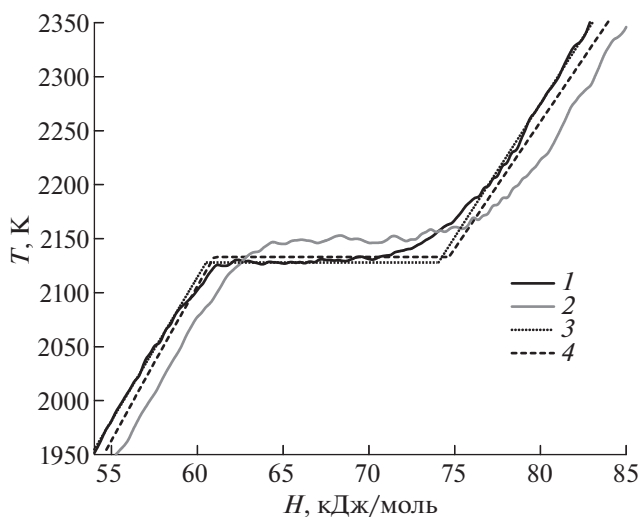
В ходе импульсных экспериментов анализировались зависимости температуры от энтальпии в окрестности плавления. Вследствие кратковременности процесса нагрева теплопотери всех видов (радиационные и за счет теплопроводности в цанги и в окружающий газ) незначительны и составляют в сумме доли процента [24], поэтому они не учитывались при расчете введенной энергии по измеренному току и напряжению. Получаемые термограммы имели ярко выраженное плато, соответствующее плавлению, однако плато имело небольшой положительный наклон в подавляющем большинстве экспериментов. В процессе плавления яркостная температура возрастала на 5–8 К. Рост яркостной температуры на плато плавления присутствовал во всем проанализированном диапазоне давлений. Причиной такого поведения могут служить либо отличие излучательной способности жидкой и твердой фаз, которое подтверждается результатами моделирования, либо неоднородность нагрева [25, 26], при котором поверхность плавится первой и в дальнейшем нагревается в процессе распространения волны плавления внутрь образца, либо эффекты, связанные с наличием оксидной пленки на поверхности образца, которые имеют место в сходных экспериментах для других металлов, например для железа и урана. Полученные термограммы анализировались путем усреднения сигнала пирометра в районе плато плавления. Несмотря на наличие шума в сигнале пирометра, превышающего по амплитуде 20 К, при усреднении в течение 1 мкс и более (длительность плато плавления в проводимых экспериментах составляла несколько микросекунд) ошибка среднего значения не превышала 1 К. В качестве яркостной температуры плавления брались значения в середине плато, при этом неопределенность средней точки давала погрешность на уровне 2 К. Сопоставлением яркостной температуры плавления в окрестности 1 бар при эффективной длине волны пирометра 885 нм и известной истинной температуры плавления 2128 К [22] получено значение излучательной способности на уровне 0.45. Высокое значение излучательной способности объясняется в первую очередь шероховатостью образцов, однако полученное значение соответствует экспериментальным оценкам других авторов [27]. Отметим, что в работе [27] наблюдался сложный ход зависимости нормальной спектральной излучательной способности от температуры с “полочкой” в окрестности плавления на уровне, соответствующей



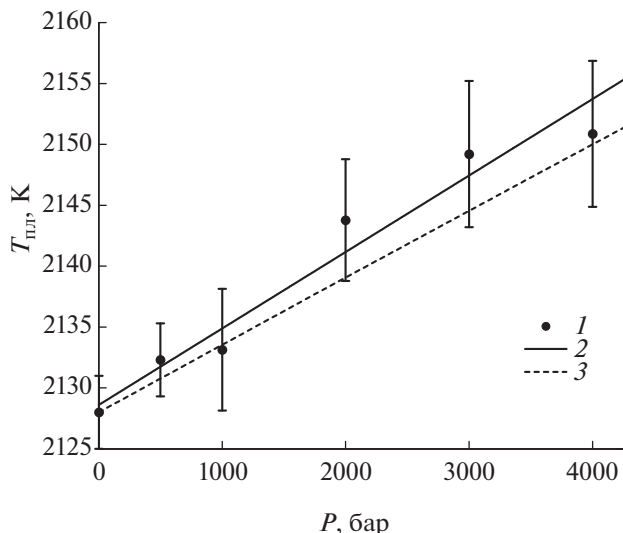
**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — блок питания 25 кВ, 150 мА; 2 — батарея конденсаторов  $2 \times 24$  мкФ, 25 кВ; 3 — трансформатор тока; 4 — блок поджига разрядника; 5 — система запуска; 6 — лазер подсветки, 660 нм; 7 — стрик-камера; 8 — дихроичное зеркало; 9 — пирометр; 10 — вторая ступень сжатия (3000–7000 бар); 11 — подача газа, 1–7000 бар; 12 — образец в камере высокого давления; 13 — система сбора данных; 14 — мембранный компрессор, 3000 бар.

шем настоящим измерениям. Ввиду отсутствия оснований полагать излучательную способность зависящей от давления в диапазоне давлений до 4 кбар, что подтверждается также первопринципными расчетами, есть возможность использовать полученное значение для расчета истинной температуры при повышенных давлениях. Зависимость температуры плавления от давления определялась в диапазоне от 1 до 4000 бар. Пример получаемых термограмм в окрестности плавления для давлений 1 и 3000 бар представлен на рис. 2. На нем отчетливо видно изменение температуры плавления при изменении давления.

Линейная аппроксимация полученных точек для зависимости температуры на плато плавления от давления дает значение наклона кривой плавления  $dT/dP = 62 \pm 6$  К/ГПа (рис. 3). Данная величина находится в хорошем согласии с наклоном кривой плавления циркония, полученной с помощью расчетов методом квантовой молекулярной динамики с использованием критерия Линдемана [15] – 56 К/ГПа, также показанной на рис. 3. Отметим, что экспериментальная оценка энтальпии плавления 14 кДж/моль (рис. 2) находится в хорошем согласии с результатами первопринципных расчетов [17]. С использованием этой величины и оценки скачка объема при плавлении из первопринципного расчета ранее с помощью соотношения Клапейрона–Клаузиуса была получена оценка 60 К/ГПа [17], которая также хорошо согласуется с результатами настоящего эксперимента.



**Рис. 2.** Термограммы в окрестности температуры плавления при давлении 1 и 3000 бар: 1 – измеренная зависимость температуры от энтальпии при давлении 1 бар; 2 – 3000 бар; 3 – линейные аппроксимации для термограммы, измеренной при 1 бар, проведенные через близкие к линейным участки термограммы (для твердой фазы использовался диапазон температур 1950–2090 К, для жидкости – 2180–2350 К); 4 – зависимость при 1 бар из справочника ИВТАНТЕРМО [28, 29].



**Рис. 3.** Зависимость температуры плавления от давления: 1 – данные измерений для разных давлений, 2 – линейная аппроксимация экспериментальных данных, 3 – аппроксимация данных первопринципных расчетов с использованием критерия Линдемана [15].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено первое прямое измерение наклона кривой плавления в динамическом эксперименте по импульсному нагреву циркониевых проволок. Измеренный наклон кривой плавления составляет  $62 \pm 6$  К/ГПа, что хорошо согласуется с оценкой наклона кривой плавления, полученной ранее с помощью соотношения Клапейрона–Клаузиуса (60 К/ГПа) [17] и с использованием критерия Линдемана в первопринципных расчетах (56 К/ГПа) [15].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-79-10398, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10398/>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савватимский А.И., Коробенко В.Н. Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд-во МЭИ, 2012. 216 с.
2. Boivineau M., Pottlacher G. Thermophysical Properties of Metals at Very High Temperatures Obtained by Dynamic Heating Techniques: Recent Advances // Int. J. Mater. Prod. Technol. 2006. V. 26. № 3–4. P. 217.
3. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Свойства твердого и жидкого циркония // ТВТ. 1991. Т. 29. № 5. С. 883.
4. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Измерение температуры циркония от температуры плавления до 4100 К с применением моделей черного тела в жидком состоянии // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 518.
5. Костановский А.В., Костановская М.Е. Определение теплоемкости в экспериментах импульсного электрического нагрева // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 790.

6. *Савватимский А.И.* Теплоемкость и электросопротивление металлов Ta и W от точки плавления до 7000 К при импульсном нагреве током // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 686.
7. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Удельная теплоемкость жидкого циркония до 4100 К // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 712.
8. *Leitner M., Pottlacher G.* Density of Liquid Iridium and Rhenium from Melting up to the Critical Point // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 10. P. 139.
9. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Температурная зависимость плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония до 4100 К // ТВТ. 2001. Т. 39. № 4. С. 566.
10. *Korobenko V.N., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Savvatimski A.I.* Zirconium and Iron Densities in a Wide Range of Liquid States // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. P. 307.
11. *Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Sevostyanov K.K.* Experimental Investigation of Solid and Liquid Zirconium // High. Temp.—High Press. 2001. V. 33. № 6. P. 647.
12. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Вальяно Г.Е., Киреева А.Н., Патрикеев Ю.Б.* Электрическое сопротивление жидкого гадолиния (с содержанием углерода 29 ат. %) для температур 2000–4250 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 148.
13. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Свойства жидкого циркония до 4100 К // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 10. С. 1742.
14. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // УФН. 1984. Т. 144. № 10. С. 215.
15. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Demyanov G.S., Fokin V.B., Levashov P.R.* Ab Initio Calculation of Hafnium and Zirconium Melting Curves via the Lindemann Criterion // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. № 21. P. 214105.
16. *Ломоносов И.В., Фортова С.В.* Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
17. *Paramonov M.A., Minakov D.V., Fokin V.B., Knyazev D.V., Demyanov G.S., Levashov P.R.* Ab Initio Inspection of Thermophysical Experiments for Zirconium Near Melting // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. № 6. P. 065102.
18. *Parisiades P., Cova F., Garbarino G.* Melting Curve of Elemental Zirconium // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 5. P. 054102.
19. *Radousky H.B., Armstrong M.R., Austin R.A., Stavrou E., Brown Sh., Chernov A.A., Gleason A.E. et al.* Melting and Refreezing of Zirconium Observed Using Ultrafast X-Ray Diffraction // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. № 1. P. 013192.
20. *Pigott J.S., Velisavljevic N., Moss E.K., Draganic N., Jacobsen M.K., Meng Y., Hrubciak R., Sturtevant B.T.* Experimental Melting Curve of Zirconium Metal to 37 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 32. № 35. P. 355402.
21. *Hrubciak R., Meng Y., Shen G.* Microstructures Define Melting of Molybdenum at High Pressures // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 14562.
22. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89th ed. / Ed. Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2008–2009. 2736 p.
23. *Kloss A., Hess H., Schneidenbach H., Grossjohann R.* Scanning the Melting Curve of Tungsten by a Submicrosecond Wire-explosion Experiment // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1199.
24. *Беликов П.С.* Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы Mo–C эвтектического состава и графита при высоких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2018.
25. *Ткаченко С.И., Хищенко К.В., Воробьев В.С., Левашов П.Р., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е.* Метастабильные состояния жидкого металла при электрическом взрыве // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 728.
26. *Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э.* Проблемы измерения температуры проводников, нагреваемых импульсом электрического тока // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 371.
27. *Cagran C., Brunner C., Seifert A., Pottlacher G.* Liquid-phase Behaviour of Normal Spectral Emissivity at 684.5 nm of Some Selected Metals // High Temp.—High Press. 2002. V. 34. № 6. P. 669.
28. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Под ред. Глушко В.П. Т. 4. М.: Наука, 1981. 624 с.
29. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R. et al.* The IVTANTHERMO-Online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. № 1. P. 012120.