

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И ЦЕРИИ ПВДФ-ДАТЧИКОМ ДАВЛЕНИЯ

В. А. Борисенок, В. Г. Симаков, В. А. Волгин, В. М. Бельский,
М. В. Жерноклетов

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, root@gdd.vniief.ru

Приведены результаты исследования фазовых превращений при ударном сжатии в железе (полиморфный $(\alpha-\varepsilon)$ -переход) и церии (изоморфный $(\gamma-\alpha)$ -переход) методом ПВДФ-датчика.

Ключевые слова: ударная волна, фазовое превращение, железо, церий, ПВДФ-датчик.

Распространение ударных волн по твердому телу у ряда веществ вызывает фазовые превращения, изменяющие их кристаллическую структуру. Образование за короткие промежутки времени ($\approx 10^{-7}$ с) новых кристаллических модификаций представляет один из наиболее интересных вопросов физики ударных волн. Для получения реалистической картины явления необходимо знать кинетику превращений [1].

Впервые полиморфное превращение при ударно-волновом сжатии было зафиксировано по излому на ударной адиабате железа при давлении $p \approx 13$ ГПа ($(\alpha-\varepsilon)$ -переход) [2]. Существование этого перехода впоследствии было подтверждено в условиях статического сжатия по скачку электросопротивления при $p = 13.3$ ГПа и комнатной температуре [3]. Появление методов непрерывной регистрации волновых профилей в образцах материалов упростило фиксацию фазовых переходов как в ударных волнах, так и в волнах разрежения. Для этого в основном применяются методы манганинового датчика (измерение профиля давления) и лазерной интерферометрии (измерение профиля массовой скорости) [4]. Использование для решения этой задачи датчика динамического давления на основе сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной $10 \div 30$ мкм с временным разрешением $\approx 10^{-9}$ с [5–7], возможно, позволит кроме регистрации факта фазового превращения получить также информацию о его кинетике. Это предположение основано на том, что выходной ток датчика пропорционален производной давления по времени [5–7]. Этот параметр может оказаться более чувствительным к содержанию в материале новой фазы, чем давление или ско-

рость свободной поверхности.

В настоящей работе представлены результаты исследования двух металлов — железа и церия. Первый из них достаточно хорошо исследован [4, 8] и рассматривается нами как «калибровочный» материал. Второй металл — церий — обладает необычными термодинамическими свойствами в окрестности изоморфного $(\gamma-\alpha)$ -фазового перехода, зарегистрированными в статике [9]. Скачок объема при этом переходе составляет аномально большую величину — 16.5 % [9]. По исследованию фазового превращения при ударном сжатии церия авторам известна только одна работа [10].

Постановки опытов с железом и церием были идентичны. Образец исследуемого материала размещали между экраном взрывного плоскостолбового нагружающего устройства и диском из фторопласта толщиной 10 мм. ПВДФ-датчик толщиной 20 мкм и площадью рабочей зоны 4 мм^2 устанавливали на границе раздела образец — фторопласт. Ударную волну в экране формировали продуктами взрыва тротила (нагружение через воздушный зазор 5 мм). Экран состоял из нескольких слоев материалов с разными акустическими жесткостями. Требуемые характеристики ударной волны обеспечивали за счет подбора количества слоев, их материалов, толщин и высоты заряда взрывчатого вещества. Сигнал датчика регистрировали цифровым осциллографом TDS 5052. Длина измерительных линий (РК-50-9-12) $8 \div 10$ м. Измерения проводились в токовом режиме: сопротивление нагрузки датчика 2 Ом, электрическая постоянная измерительного канала $\approx 10^{-10}$ с. Временное разрешение датчика в основном определяется временем пробега волной межэлектродного рас-

стояния рабочей зоны [7]. При выбранной толщине пленки ПВДФ оно составило ≤ 10 нс в исследуемом диапазоне давлений.

ЖЕЛЕЗО

Исследовали сталь марки Ст. 3 (98 % Fe). Толщина образцов 3.0 мм. Амплитуда нагружающей волны ≈ 28 ГПа.

Аналогичные исследования проведены в работе [8] с армо-железом в диапазоне $p = 12 \div 40$ ГПа. Источником информации о фазовом переходе служил профиль скорости свободной поверхности, регистрируемый лазерным интерферометром VISAR. В этой работе показано, что при давлениях нагружения $p \leq 13.2$ ГПа и $p \geq 38$ ГПа в исследуемом образце распространяются две волны — упругий предвестник и пластическая волна. Особенности, соответствующие фазовому переходу, не проявляются на интерферограммах. В первом случае это связано с тем, что давления недостаточно для инициирования перехода, во втором — скорость второй пластической волны выше скорости первой и разделения волн не происходит. Для анализа зарегистрированных профилей скорости свободной

поверхности в промежуточной области давлений авторы [8] использовали $x-t$ -диаграммы, которые воспроизведены на рис. 1. Согласно рисунку в образце образуются три волны: упругий предвестник E и две пластические ударные волны P_1 и P_2 . Взаимодействие этих волн со свободной поверхностью приводит к образованию еще ряда волн, которые можно зарегистрировать по движению свободной поверхности. Это отраженный от пластических волн упругий предвестник E_{P_1} и E_{P_2} , а также результат отражения пластической волны P_2 от границы раздела α - и ε -фаз (ОГФ-волна на рис. 1).

Таким образом, в указанном выше диапазоне давлений на движение свободной границы образца могут оказывать влияние следующие волны:

- 1 — упругий предвестник E ;
- 2 — отраженный от P_1 предвестник E_{P_1} ;
- 3 — первая пластическая волна P_1 , амплитуда которой соответствует давлению начала (α - ε)-перехода;
- 4 — отраженный от P_2 предвестник E_{P_2} ;
- 5 — вторая пластическая волна P_2 , которая переводит железо из α - в ε -фазу и нагружа-

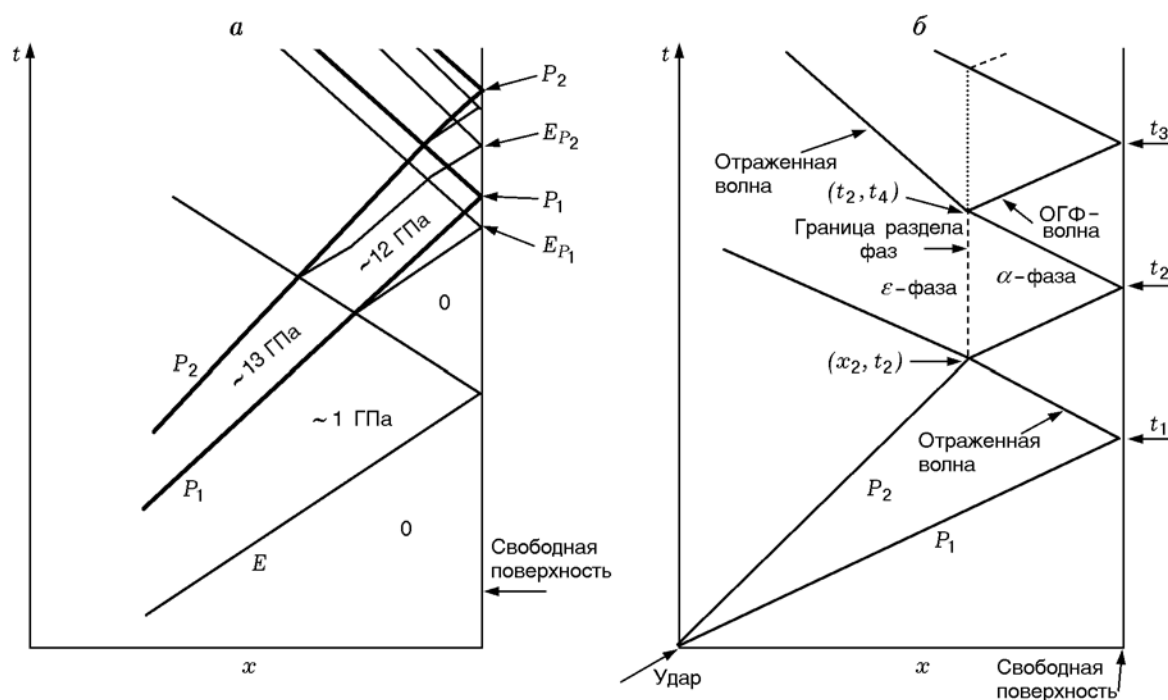


Рис. 1. $x-t$ -Диаграммы волновых процессов [8] (на диаграмме (б) упругая волна не показана с целью упрощения)

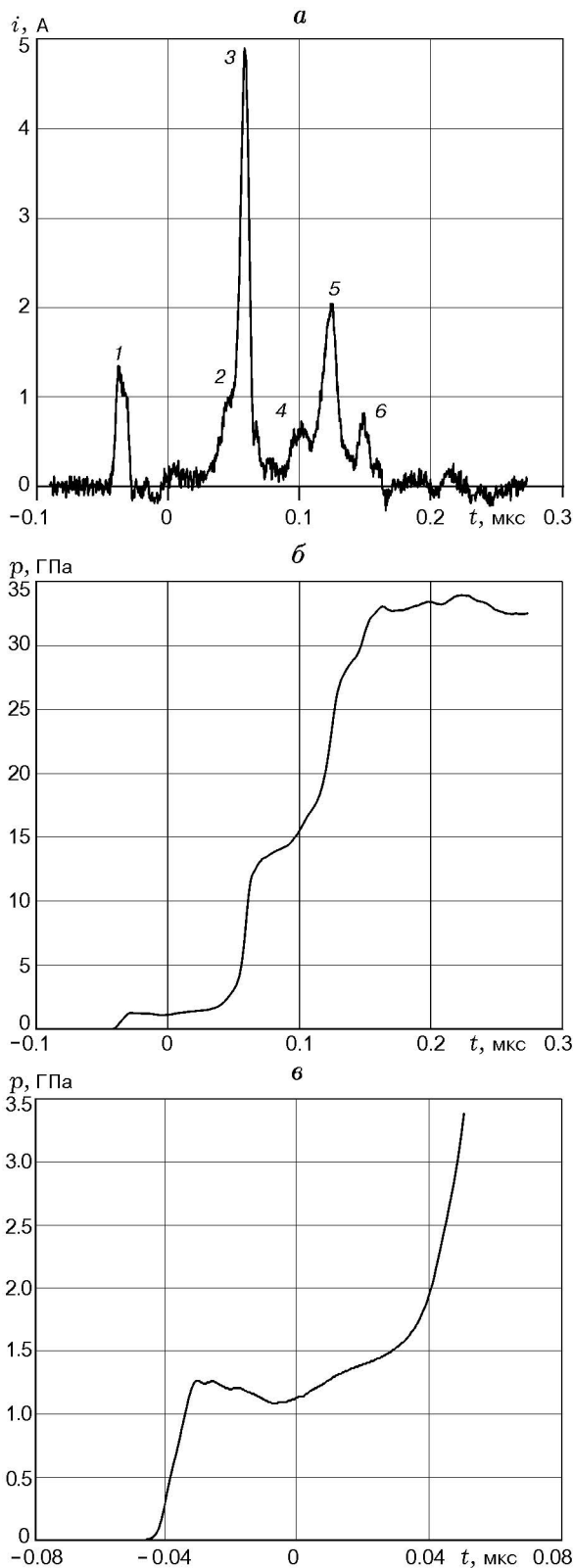


Рис. 2. Результаты эксперимента с образцом стали толщиной 3.03 мм:

a — осциллограмма тока, *б* — зависимость давления в стали от времени, *в* — начальная часть зависимости $p(t)$ в укрупненном масштабе

ет материал в этой фазе до максимального давления;
б — волна P_2 , отраженная от границы раздела фаз (ОГФ-волна).

Все эти волны зарегистрированы в работе [8]. Размещение на поверхности стального образца фторопласта в нашей постановке опытов не должно качественно изменять описанную картину.

Типичный результат наших экспериментов с образцами из стали Ст. 3 приведен на рис. 2. Из рисунка следует, что ПВДФ-датчик, ток с которого в выбранном режиме измерения пропорционален производной давления по времени [5–7], регистрирует систему волн, которая описана выше. Волны обозначены цифрами на осциллограмме тока, где они более отчетливо проявляются. На зависимости $p(t)$ видны только волны 1, 3, 5 и 6. Для визуализации волны 4 необходим укрупненный масштаб времени. Отраженный упругий предвестник E_{P_1} (2 на рис. 2) плохо разрешен во времени. По-видимому, это связано с недостаточной для этой цели толщиной образца.

Использованный в работе [8] метод определения давления начала фазового перехода иллюстрирует рис. 3. Это давление рассчитывается по массовой скорости, определенной в точке пересечения прямых на рисунке. Отметим,

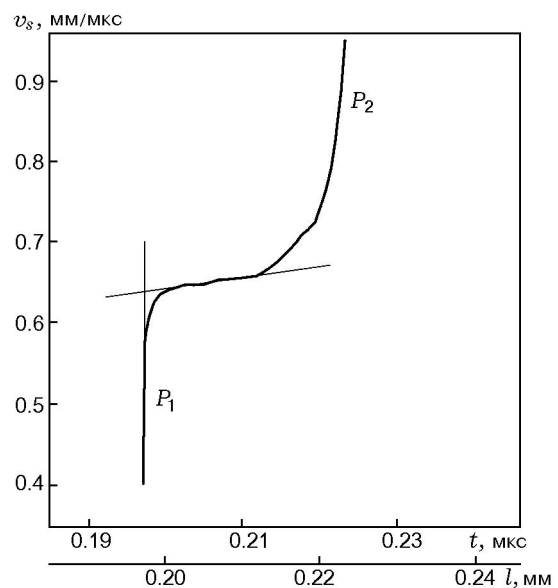


Рис. 3. Иллюстрация метода определения давления начала фазового перехода [8]:

v_s — скорость свободной поверхности, l — толщина образца

что его среднее значение по результатам 13 опытов в [8] составило 13.2 ГПа, максимальное значение 13.7 ГПа, минимальное — 12.7 ГПа. Определенное подобным образом давление перехода (см. рис. 2) по результатам наших опытов составило 12.9 ГПа, что достаточно хорошо согласуется с данными работы [8].

При проведении измерений ПВДФ-датчиком можно предложить другой подход для определения давления начала перехода: это давление на зависимости $p(t)$ в момент времени, когда $d^2p/dt^2 = 0$ (точка, соответствующая максимуму тока в пике 3 на рис. 2, а). Такой подход может оказаться более чувствительным к содержанию в материале новой фазы. Давление перехода, определенное этим способом, равно 11.4 ГПа. Безусловно, выбор способа определения начала перехода должен быть теоретически обоснован.

Амплитуда упругого предвестника составила 1.25 ГПа при толщине образца 3.0 мм, что достаточно хорошо согласуется со значением 1.4 ГПа из [11], измеренным методом оптического рычага.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании железа с помощью ПВДФ-датчика, хорошо согласуются с данными методик VISAR [8] (структура волны) и оптического рычага [11] (амплитуда упругого предвестника). Это является обоснованием возможности и перспективности использования ПВДФ-датчика при исследовании фазовых превращений в конденсированных средах.

ЦЕРИЙ

Ионы ряда элементов обладают двумя или несколькими электронными конфигурациями, характеризующимися близкими энергиями. При изменении внешних условий (температуры, давления и т. п.) в ионах этих элементов могут происходить переходы от одной конфигурации к другой, сопровождающиеся резким изменением физических и химических свойств вещества. Наиболее ярким примером такого элемента является церий, у ионов которого близки конфигурации $4f^0$ и $4f^1$. Вследствие этого церий входит в химические соединения либо как трехвалентный, либо как четырехвалентный ион [9].

Фазовая диаграмма церия приведена на рис. 4 [12]. При атмосферном давлении церий имеет несколько полиморфных модификаций.

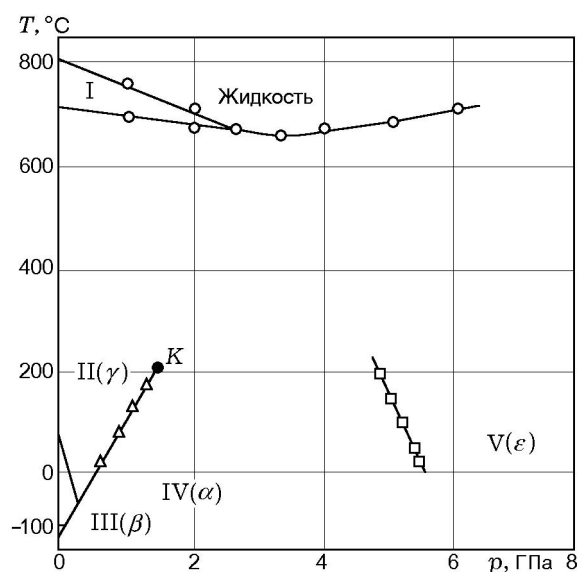


Рис. 4. Фазовая диаграмма церия [12]

В нелегированном церии при температуре 100 К и атмосферном давлении происходит $(\gamma-\alpha)$ -фазовый переход первого рода, не сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки. Структура обеих фаз — гранецентрированная кубическая, изменение объема — 16.5 %. При повышении давления температура перехода повышается, и при $p = 0.7 \div 0.8$ ГПа переход осуществляется при комнатной температуре [13]. В окрестности $(\gamma-\alpha)$ -перехода наблюдаются необычные термодинамические свойства церия: аномальное поведение сжимаемости, теплового расширения, теплоемкости и других параметров. Особо отмечается такое явление, как существование критической точки (точка K на рис. 4) в твердом состоянии на линии изоморфного $(\gamma-\alpha)$ -превращения [9, 12, 13]. Подобный факт среди элементов обнаружен только у церия.

Полуэмпирическая модель поведения церия при статическом сжатии развита в [9]. В рамках этой модели нелегированный церий рассматривается как твердый раствор замещения, компонентами которого являются атомы с разной электронной конфигурацией. На основе модели [9] в работе [14] построено термодинамически полное двухфазное уравнение церия для описания его динамического сжатия. Свободные параметры модели подобраны из условия наилучшего описания экспериментальных данных по термодинамическим свойствам высокочистого церия, полученным в статических условиях. С помощью данного урав-

нения состояния в работе [14] проведен анализ возможных волновых структур, возникающих при динамическом сжатии церия, с учетом фазового (γ - α)-превращения. Показано, что в области давлений вплоть до завершения (γ - α)-перехода сжатие церия происходит изоэнтропически, без образования ударной волны. При дальнейшем увеличении давления в церии реализуется двухволновая конфигурация, состоящая из головной волны изоэнтропического сжатия и следующей за ней ударной волны. В [14] отмечено также, что в области давлений $6 \div 10$ ГПа возможно проявление (α - ε)-фазового превращения (IV-V на рис. 4).

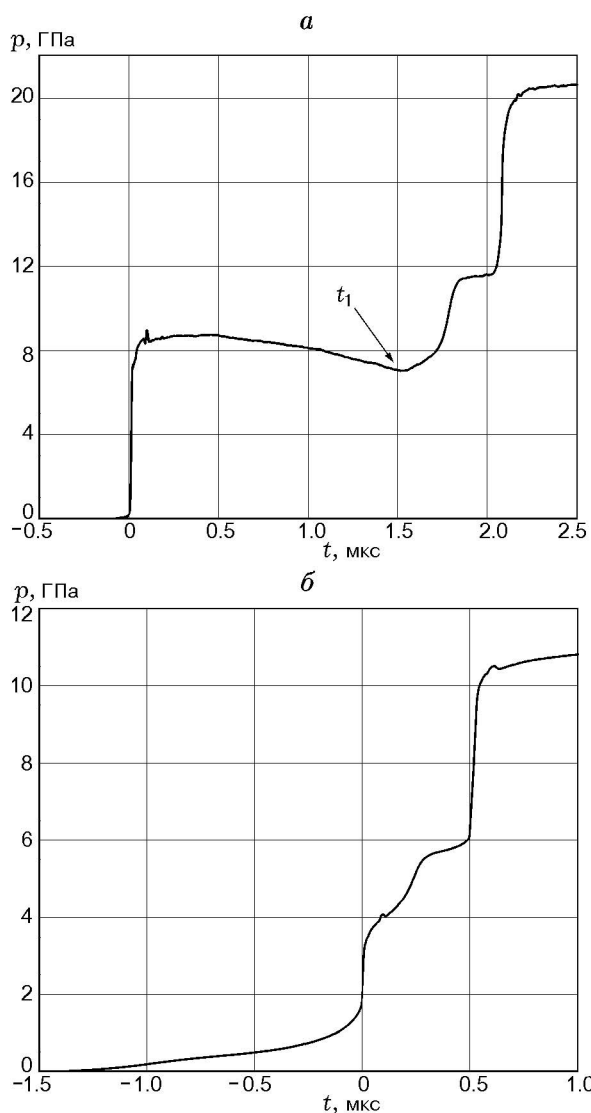


Рис. 5. Результаты эксперимента при давлении $p = 3.8$ ГПа:

a — зависимость давления в экране от времени,
b — зависимость давления в церии от времени

В настоящей работе проведены опыты по ударному сжатию церия в диапазоне давлений $3.8 \div 12$ ГПа. Использовали электролитический церий марки ЦЭ-0 (ОСТ48-295-85) чистотой 99.83 %. Содержание других элементов: La — 0.07 %, Nd — 0.05 %, Fe — 0.02 %. Исследовались образцы диаметром 40 мм, толщиной 4 мм, плотностью 6.75 г/см^3 .

Результаты эксперимента при амплитуде нагружающей волны 3.8 ГПа приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что при нагружении церия ударной волной с профилем давления, близким к ступенчатому (начальный участок зависимости на рис. 5, *a* до t_1 длительностью ≈ 1.5 мкс), в нем формируется импульс давления, состоящий из области плавного роста давления («носика») и ударной волны. Длительность «носика» уменьшается с ростом амплитуды давления во фронте нагружающей волны; при давлении в церии ≈ 12 ГПа «носик» исчезает. Эта информация отражена на рис. 6, где приведены начальные участки зависимостей $p(t)$, зарегистрированные при различных значениях нагружающего давления. Каждая кривая представляет результат отдельного измерения. Давление, при котором заканчивается фазовое превращение, определяли в точке соединения «носика» и пластической волны в опытах с образцами разной толщины при минимальном давлении нагружения ≈ 4 ГПа. Его

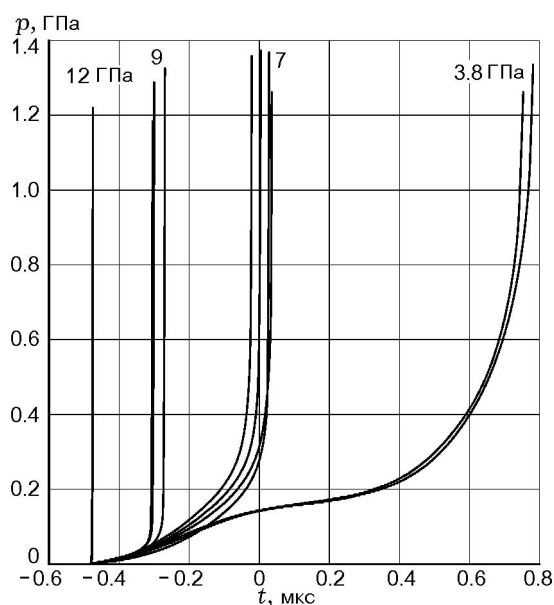


Рис. 6. Начальные участки профиля давления в церии при различных ударно-волновых нагрузках

значение составило $1.0 \div 1.2$ ГПа, что хорошо коррелирует с результатами статических измерений [13]. При увеличении интенсивности нагружения давление в «точке стыка» уменьшается. По-видимому, именно это имели в виду авторы модели [14], говоря, что «исходное состояние, по которому распространяется ударная волна, меняется в зависимости от ее интенсивности — начальное состояние “скользит” по головной изоэнтропической волне».

Приведенные результаты соответствуют модели [14] и являются, по-видимому, первым ее экспериментальным подтверждением. Отметим, что какие-либо особенности на осциллограммах, соответствующие проявлению $(\alpha-\epsilon)$ -перехода, не зарегистрированы.

В работе [10] аналогичные измерения проведены с помощью манганинового датчика. Датчик размещался между образцами церия толщиной 4 мм. Амплитуда нагружающей волны (давление в медном экране) 5.9 ГПа. Профиль ударного фронта, полученный обработкой результатов измерений на компьютере, имеет трехволновую структуру: упругий предвестник (0.08 ГПа) и две пластические волны (0.76 и 2.42 ГПа). Амплитуда первой пластической волны ассоциируется с критическим давлением фазового перехода.

Сравнение показывает, что результаты измерения профиля давления манганиновым и ПВДФ-датчиком различаются: трехволновая и двухволновая структуры соответственно. Тем не менее значения давления фазового перехода удовлетворительно согласуются: 0.76 ГПа (манганин) и $1.0 \div 1.2$ ГПа (ПВДФ). По-видимому, различия в структуре ударного фронта могут быть вызваны трудностями измерения давлений $p \leq 0.1$ ГПа манганиновым датчиком, где изменение сопротивления датчика составляет десятые доли процента [10].

Таким образом, исследование фазовых превращений в железе и церии ПВДФ-датчиком показало следующее. В случае железа результаты измерений как структуры волны, так и амплитуд упругого предвестника и давления $(\alpha-\epsilon)$ -перехода согласуются с данными, полученными методами оптического рычага [11] и лазерной интерферометрии [8]. В церии зарегистрирована двухволновая структура, состоящая из головной волны изоэнтропического сжатия и следующей за ней ударной волны. Такая структура формируется в результате изоморфного $(\gamma-\alpha)$ -фазового превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Альтшулер Л. В.** Фазовые превращения в ударных волнах (обзор) // ПМТФ. 1978. № 4. С. 93–103.
2. **Bancroft D., Peterson E. L., Minshall S. J.** Polymorphism in iron at high pressure // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 291–298.
3. **Balchan A. S., Dricamer H. G.** High pressure electrical resistance cell and calibration points above 100 kbar // J. Res. Sci. Instr. 1961. V. 32. P. 308–309.
4. **Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортгов В. Е.** Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
5. **Bauer F.** PVDF shock compression sensors in shock wave physics // Shock Compression in Condensed Matter. 2003. P. 1121–1124.
6. **Борисенок В. А., Симаков В. Г., Брагунец В. А. и др.** ПВДФ-датчик динамического давления: физическая модель и результаты экспериментов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 5. С. 109–115.
7. **Борисенок В. А., Симаков В. Г., Куропаткин В. Г. и др.** ПВДФ-датчик динамического давления: теория и эксперимент // Тр. междунар. конф. «V Харитоновские тематические научные чтения». Саров, 2003. С. 437–441.
8. **Barker L. M., Hollenbach R. E.** Shock wave study of the $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ phase transition in iron // J. Appl. Phys. 1974. V. 45, N 11.
9. **Аптекарь И. Л., Понятовский Е. Г.** К теории изоморфизма церия. 1. Равновесная p - T -диаграмма // Физика металлов и металловедение. 1968. Т. 25, вып. 5. С. 777–786.
10. **Павловский М. Н., Комисаров В. В., Кутсар А. Р.** Изоморфный $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовый переход церия при ударном сжатии // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 98–101.
11. **Горновой А. А., Козлов Е. А., Музыря А. К., Шорохов Е. В.** Исследование кинетики релаксации упругого предвестника в Ст. 3 и титане // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 1. С. 142–144.
12. **Тонков Е. Ю.** Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
13. **Кутсар А. Р.** О положении критической точки изоморфного фазового $\gamma \leftrightarrow \alpha$ перехода в церии // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 33, вып. 5. С. 1104–1108.
14. **Елькин В. М., Козлов Е. А., Какшина Е. В., Морева Ю. С.** Двухфазное (γ, α) уравнение состояния церия и особенности его динамического сжатия // Тр. междунар. конф. «VII Харитоновские тематические научные чтения»: Тез. докл. Саров, 2005. С. 116.