

## **Исследование акустических свойств циркония**

**И. И. Нови́ков, В. В. Ро́щупкин, М. М. Ляховицкий, М. А. Покрасин,  
Н. А. Мини́на, А. И. Чернов, Н. Л. Собо́ль, А. Г. Ко́льцов, С. А. Клименко**

---

Приведены результаты экспериментального исследования акустических (скорость и коэффициент затухания ультразвука), акустико-эмиссионных свойств и относительного температурного расширения циркония в температурном диапазоне 20 – 1000 °С. Методом наименьших квадратов получены аппроксимирующие уравнения для температурных зависимостей исследованных и рассчитанных теплофизических свойств циркония.

**Ключевые слова:** цирконий, скорость ультразвука, коэффициент затухания, тепловое расширение.

---

The results of a experimental study acoustic (speed and attenuation factor of ultrasound), acoustic-emission properties and relative temperature expansion of zirconium are given in a temperature range 20 – 1000 °C. By the method of the least squares were received the approximating equations for temperature dependences of investigated and calculated thermophysical properties of zirconium.

**Keywords:** zirconium, speed of ultrasound, attenuation factor, thermal expansion.

---

### **Введение**

Цирконий и сплавы на его основе нашли широкое применение, в первую очередь, в качестве конструкционных материалов для ядерной энергетики. В то же время, теплофизические, химические и механические свойства циркония позволяют использовать его при изготовлении кислотостойких химических установок, а из-за высокой стойкости к воздействию биологических сред и для создания костных, суставных, зубных протезов и хирургических инструментов.

Несмотря на широкое использование циркония в современной промышленности, надежных данных о его теплофизических и механических свойствах в литературе недостаточно. Так в [1 – 4] приведены данные лишь для ряда свойств циркония, в частности, плотности, между которыми наблюдается заметное расхождение. Поэтому, экспериментальное исследование свойств циркония представляет значительный интерес. Отметим, что по данным об акустических свойствах можно рассчитать значения модуля Юнга в широком температурном диапазоне, что представляет особый интерес при проведении инженерных расчетов. Исследования акустических свойств позволяют в значительной степени уточнить

температурные границы начала и завершения фазовых превращений в цирконии.

Цель работы — исследование акустических, акустико-эмиссионных и упругих свойств, а также относительного температурного расширения циркония в температурном диапазоне 20 – 1000 °С.

### **Методика измерений акустических свойств циркония**

Исследование температурных зависимостей скорости и коэффициента затухания ультразвука проводили на коротких проволочных образцах по методике [5], модернизированной авторами [6].

Необходимо отметить, что указанная методика предъявляет жесткие требования, как к генерации несущего сигнала, так и к геометрической форме самого образца. Генератор радиоимпульсов должен обеспечивать качественное заполнение видеоимпульса, особенно вблизи заднего и переднего его фронтов. Основное требование к опытным образцам состоит в том, чтобы качество их изготовления свело к минимуму посторонние шумы и искажения экосигнала [7], что достигается строгой параллельностью торцов и проточки, перпендикулярно-

стью их к оси образца, качеством обработки поверхностей.

Как следует из [5], коэффициент отражения ультразвука от акустической метки является безразмерной величиной и не зависит от температуры, что позволяет использовать при проведении акустических измерений и другие конфигурации рабочего участка образца [8].

Это связано в первую очередь с технологическими трудностями при изготовлении длинномерных проволочных образцов. В этом случае допускается использование образца, приваренного с помощью лазерной или электронной сварки к специальному волноводу. При этом сам образец образует измерительный участок, а место сварки — акустическую метку. Поскольку при наличии сварного шва рассчитать свойства акустической метки невозможно, проведены дополнительные измерения скорости и коэффициента затухания ультразвука при комнатной температуре на воздухе на проволоке из исследуемого материала эхо-методом [7]. Полученные таким образом значения скорости и коэффициента затухания ультразвука использовали в дальнейшем в качестве “реперных” значений при построении температурных зависимостей.

В расчетные формулы для определения скорости и коэффициента затухания ультразвука [5] входит длина рабочей части образца. Для учета теплового расширения образцов при расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука были проведены дополнительные исследования относительного температурного расширения на высокоскоростном термическом dilatометре DL-1500-RH.

Полученные экспериментальные данные об относительном температурном расширении циркония позволяют достаточно просто рассчитать значения коэффициента температурного линейного расширения (КТЛР) дифференцированием кривой  $\Delta L/L_0 = f(T)$  [9]. Однако при расчете акустических свойств использовали экспериментальные значения относительного температурного расширения. Кроме того, результаты измерений относительного температурного расширения позволяют рассчитать температурную зависимость плотности исследуемого материала. При этом плотность материала при комнатной температуре определяется с высокой точностью методом гидростатического взвешивания.

Экспериментальные данные о скорости звука и плотности позволяют рассчитать модуль Юнга  $E$  по известному соотношению  $E = \rho c^2$ , где  $\rho$  — плотность,  $c$  — скорость звука. Кроме того, опытные данные о коэффициенте затухания ультразвука дают возмож-

ность в первом приближении рассчитать коэффициент внутреннего трения в цирконии  $\delta = a\lambda$ , где  $a$  — коэффициент затухания,  $\lambda$  — длина волны.

Погрешность измерения скорости ультразвука составляет 0,2 %, коэффициента затухания — 3 %, относительного температурного расширения образца — 0,1 %.

Полученные экспериментальные и рассчитанные на их основе данные о свойствах циркония обрабатывали методом наименьших квадратов для получения их температурных зависимостей в виде

$$Y = A + Bt + Ct^2 + \dots, \quad (1)$$

где  $Y$  — свойство,  $t$  — температура в °С.

Были исследованы акустические свойства циркония в температурном диапазоне 20 – 1000 °С. Для уточнения границ фазовых превращений использовали акустико-эмиссионный метод.

### Результаты измерений и их анализ

Было проведено экспериментальное исследование акустических (скорость и коэффициент затухания ультразвука), акустико-эмиссионных свойств и относительного температурного расширения циркония в диапазоне от комнатной температуры до 1000 °С. Как следует из [10], при температуре 863 °С в цирконии происходит  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовое превращение, при котором гексагональная структура переходит в объемно-центрированную кубическую. С этим связан выбор температурного диапазона исследования. На рис. 1 представлены результаты экспериментального исследования акустических, акустико-эмиссионных свойств и относительного температурного расширения циркония. Из рис. 1а и б видно, что скорость и коэффициент затухания ультразвука для исходного и отожженного образцов заметно отличаются по своим значениям. Однако экспериментальные результаты для этих же свойств при охлаждении и повторном нагреве практически совпадают. В связи с этим, исследование относительного температурного расширения (рис. 1в) и акустико-эмиссионных свойств (рис. 1г) проводили на отожженных образцах. Следует обратить внимание на аномальное поведение скорости звука в диапазоне температур 400 – 600 °С исходного (деформированного) образца. В этом же температурном диапазоне обнаруживаются особенности и в поведении плотности [1]. Вероятно, это связано с тем, что объект исследования в [1] — неотожженный цирконий, так как плотность и скорость ультразвука в материалах связаны между собой достаточно простым соотношением  $c = (E/\rho)^{1/2}$  [11].

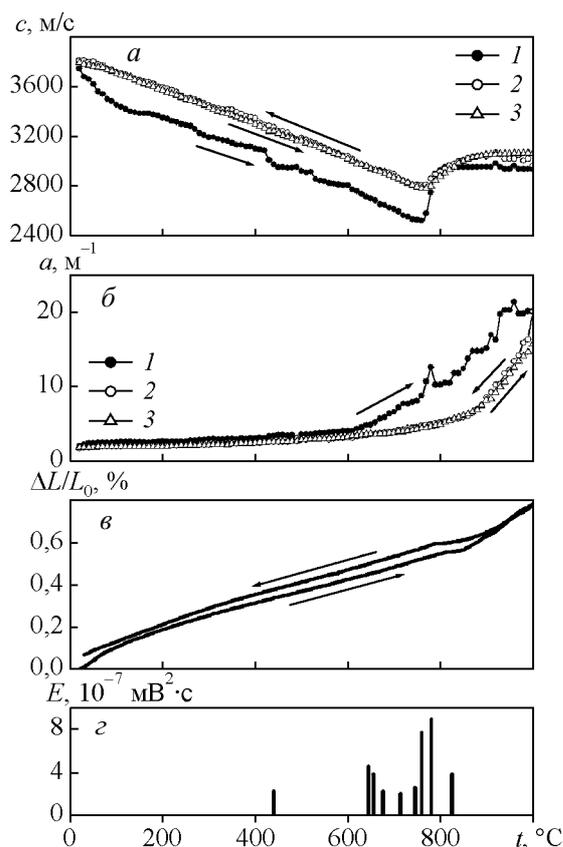


Рис. 1. Результаты экспериментального исследования скорости (а), коэффициента затухания (б) ультразвука, относительного температурного расширения (в) и акустико-эмиссионных свойств (г) циркония. 1 – первичный нагрев, 2 – охлаждение, 3 – повторный нагрев.

Таблица 1

Значения коэффициентов аппроксимирующего уравнения (1) для циркония

Свойства	A	B	C	D
Скорость звука, $c$ , м/с	3829,6	-1,27	$-1,4 \cdot 10^{-4}$	—
Коэффициент затухания ультразвука, $\alpha$ , $m^{-1}$	1,943	-0,001	$5,7 \cdot 10^{-6}$	—
Относительное температурное расширение, $\Delta L/L_0$ , %	0,05	$8,22 \cdot 10^{-4}$	$-1,92 \cdot 10^{-7}$	—
Плотность, $\rho$ , $kg/m^3$	6478,1	-0,16	$5,3 \cdot 10^{-5}$	—
Модуль Юнга, $E$ , ГПа	88,5	-0,1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$-8,2 \cdot 10^{-8}$

Как видно из рис. 1 особенности в поведении исследованных свойств наблюдаются лишь вблизи температуры фазового превращения. При этом завершение фазового перехода на температурных зависимостях исследованных свойств практически совпадает с приведенными значениями в [10]. Экспериментальные данные об относительном температурном расширении циркония при нагреве и охлаждении практически совпали между собой, что позволяет использовать их для расчета температурной зависимости плотности. Однако, результаты акустико-эмиссионных исследований показали, что начало и окончание фазового превращения в цирконии происходит в определенном температурном диапазоне (рис. 1г). Отсутствие сигналов акустической эмиссии при температуре выше 860 – 870 °С позволяет говорить о завершении фазового превращения в цирконии.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения свойств циркония

Температура, °С	Скорость звука, $c$ , м/с	Коэффициент затухания, $\alpha$ , $m^{-1}$	Относительное температурное расширение, $\Delta L/L_0$ , %	Плотность, $\rho$ , $kg/m^3$	Модуль Юнга, $E$ , ГПа
20	3809,5	1,63	0	6481,5	90,8
50	3799,8	1,78	0,04	6473,3	84,7
100	3714,1	1,90	0,11	6461,0	77,1
150	3652,2	2,00	0,15	6452,6	73,8
200	3592,2	2,00	0,18	6445,1	72,3
250	3505,0	2,07	0,22	6438,5	69,7
300	3449,7	2,10	0,26	6432,1	65,5
350	3414,0	2,25	0,29	6426,4	63,6
400	3343,8	2,36	0,31	6420,9	61,8
450	3243,4	2,54	0,34	6415,6	55,9
500	3187,9	2,79	0,37	6410,5	54,6
550	3111,5	2,91	0,40	6405,5	51,5
600	3038,8	3,07	0,42	6399,9	50,4
650	2942,3	3,53	0,45	6394,6	46,7
700	2896,8	3,93	0,48	6388,9	43,7
750	2809,2	4,50	0,52	6382,7	40,8
800	2918,4	5,17	0,55	6376,8	54,6
850	3007,6	5,81	0,57	6373,2	55,5
900	3037,8	8,50	0,63	6361,6	55,5
950	3018,9	12,18	0,70	6346,3	55,5
1000	2963,0	20,05	0,78	6327,7	55,4

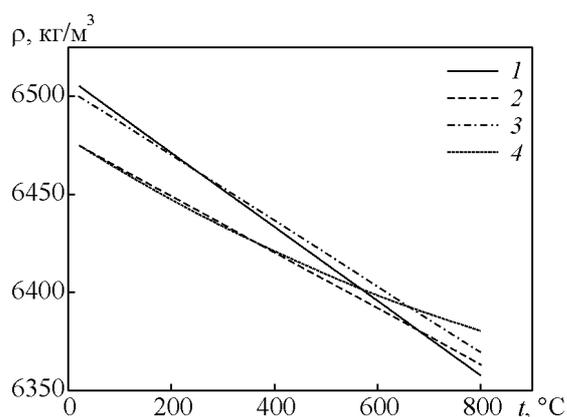


Рис. 2. Температурные зависимости плотности циркония, данные: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3, 4], 4 – настоящая работа (отожженный образец).

Математическая обработка экспериментальных и рассчитанных на их основе данных методом наименьших квадратов позволила получить аппроксимирующие уравнения в виде (1), коэффициенты которых приведены в табл. 1. В обработку были включены данные в температурном диапазоне от комнатной до температуры начала фазового превращения (760 °С) отоженных образцов. В табл. 2 приведены экспериментальные значения скорости, коэффициента затухания ультразвука и относительного температурного расширения, а также рассчитанных на их основе значений плотности и модуля Юнга циркония в исследованном диапазоне температур.

Представляет интерес сравнение экспериментальных данных различных исследований с полученными в настоящей работе. В первую очередь, речь идет о температурной зависимости плотности циркония. На рис. 2 представлены данные настоящей работы, а также приведенные в [3, 4] и полученные в результате математической обработки данных [1, 2], а в табл. 3 — значения плотности при комнатной температуре, полученные в результате обработки экспериментальных данных различных авторов и измеренные в настоящей работе.

Таблица 3

Значения плотности циркония при комнатной температуре (20 °С)

Литературный источник	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Чиркин В.С. [1]	6505,2
Зиновьев В.Е. [2]	6475,0
Кириллов П.Л. и др. [3]	6500,6
Синяткин Е.Ю. и др. [4]	6500,6
Наши данные	
исходный	6499,1
отожженный	6481,5

Как видно из таблицы, значения плотности из [1, 3, 4] и исходного (деформированного) образца настоящей работы практически совпадают между собой. Однако значение плотности, полученное для отоженного образца, заметно отличается от плотности исходного образца и практически совпадает с полученным в [2]. Это подтверждает сделанное из поведения температурной зависимости скорости ультразвука предположение, что в [1, 3, 4] речь идет об исследовании неотоженных образцов.

## Выводы

Проведено экспериментальное исследование акустических свойств циркония в широком диапазоне температур, позволившее уточнить границы начала и завершения фазового превращения.

Получены аппроксимирующие уравнения для температурных зависимостей экспериментальных данных о скорости звука, относительного температурного расширения и рассчитанных на их основе значений плотности и модуля Юнга. Рассчитаны таблицы значений указанных свойств в диапазоне от комнатной до температуры начала фазового превращения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 12-08-00221а, 12-08-00732а, 13-08-90429 Укр\_а и НАН Украины Ф53.7/051) и гранта Президента по поддержке ведущих научных школ НШ-878.2012.8.*

## Литература

1. Чиркин В.С.. Теплофизические свойства материалов ядерной энергетики. М.: Атомиздат, 1968, 485 с.
2. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Metallurgiya, 1989, 384 с.
3. Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Под общ. ред. проф. П.Л.Кириллова. М.: ИздАт, 2007, 200 с.
4. Синяткин Е.Ю., Кузьмин А.В. Теплофизические свойства циркония и его сплавов, используемых в отечественных тепловых реакторах. Материалы 16-й Всероссийской научно-технической конференции “Энергетика: экология, надежность, безопасность”. 8 – 10 декабря 2010 г. ГОУ ВПО Томский политехнический университет. Томск: ТПУ, 2010, с. 127 – 129.
5. Gobran N.K., Youssef H. new method for the measurement of ultrasonic attenuation in solids at high temperatures. The Journal of the Acoustical Society of America, 1966, v. 39, no. 6, p. 1120 – 1124.

6. Покрасин М.А., Рошупкин В.В., Семашко Н.А., Чернов А.И. Способ определения скорости звука. Авторское свидетельство № 1211611. Бюллетень изобретений, 1986, № 6, с. 188.
7. Колесников А.Е. Ультразвуковые измерения. М.: Изд-во стандартов, 1970, 238 с.
8. Новиков И.И., Рошупкин В.В., Покрасин М.А., Ляховицкий М.М., Чернов А.И., Пенкин А.Г., Соболев Н.Л., Кольцов А.Г. Акустический и акустико-эmissionный методы исследования физико-механических свойств конструкционных сталей. Приборы, 2012, № 3, с. 51 – 57.
9. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974, 294 с.
10. Химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая Российская энциклопедия, 1999, 783 с.
11. Физическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1994, 706 с.

*Статья поступила в редакцию 24.05.2013 г.*

**Новиков Иван Иванович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик РАН, главный научный сотрудник, доктор технических наук. Специалист в области теплофизики, термодинамики и молекулярной физики. E-mail: [vvro@mail.ru](mailto:vvro@mail.ru)

**Рошупкин Владимир Владимирович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, заведующий лабораторией, доктор технических наук, профессор. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: [vvro@mail.ru](mailto:vvro@mail.ru)

**Ляховицкий Марк Матвеевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, старший научный сотрудник, кандидат технических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: [mark.oldmark@gmail.com](mailto:mark.oldmark@gmail.com).

**Покрасин Михаил Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ведущий научный сотрудник, кандидат физико-математических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: [pokrasin@gmail.com](mailto:pokrasin@gmail.com).

**Минина Наталья Анатольевна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, старший научный сотрудник. Специалист в области теплофизики и материаловедения. E-mail: [minina@imet.ac.ru](mailto:minina@imet.ac.ru).

**Чернов Алексей Иванович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, старший научный сотрудник. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: [chai380@gmail.com](mailto:chai380@gmail.com).

**Соболев Наталья Львовна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, научный сотрудник. Специалист в области теплофизики и материаловедения. E-mail: [vvro@mail.ru](mailto:vvro@mail.ru).

**Кольцов Андрей Геннадьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области теплофизики и материаловедения. E-mail: [vvro@mail.ru](mailto:vvro@mail.ru).

**Клименко Сергей Анатольевич** — Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, заместитель директора. Специалист в области физики твердого тела и материаловедения. E-mail: [atmi@ism.kiev.ua](mailto:atmi@ism.kiev.ua)