

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. N. Korobenko, A. I. Savvatimskii, Temperature dependence of the density and electrical resistivity of liquid zirconium up to 4100 K,  
*TVT*, 2001, Volume 39, Issue 4, 566–572

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt1935>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use  
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.168

April 20, 2025, 08:53:31



УДК 536.5 + 537.3.3 + 669.296

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ И УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЖИДКОГО ЦИРКОНИЯ ДО 4100 К

© 2001 г. В. Н. Коробенко, А. И. Савватимский

Институт теплофизики экстремальных состояний  
Объединенного института высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2000 г.

При импульсном нагреве электрическим током в течение 5–10 мкс образцов из проволоки и фольги циркония получены экспериментальные данные о зависимости плотности жидкого циркония и его удельного электросопротивления от температуры. Для измерения температуры были изготовлены образцы в виде клиновидной модели абсолютно черного тела. Тепловое излучение из полости модели регистрировалось быстродействующим оптическим пирометром на длине волны 855 нм. Температура (до 4100 К) вычислялась по формуле Планка. Калибровка пирометра осуществлялась по температурному плато в области плавления модели черного тела. При этом предполагалось, что это плато имеет равновесную температуру плавления 2128 К. Для регистрации тока через образец, напряжения на образце и сигнала пирометра использовался цифровой осциллограф. Плотность циркония определялась при нагреве проволок из циркония с помощью лазерного флэш-метода. Подсветка образца производилась Nd-YAG лазером с модулированной добротностью. Для фотографирования применялась ПЗС-видеокамера. Экспериментальные данные о плотности и удельном электросопротивлении жидкого циркония необходимы для моделирования поведения атомных энергетических установок при тяжелых авариях.

### ВВЕДЕНИЕ

В импульсном эксперименте исследовано 19 образцов проволоки и семь образцов из фольги циркония с целью получения зависимостей плотности и удельного сопротивления жидкого циркония от температуры при атмосферном давлении. При быстром (единицы микросекунд) нагревании образцов электрическим током измерялись электрическое сопротивление и удельная энтальпия. Используемая скорость нагрева позволяла за время опыта проволоке свободно расширяться в направлении радиуса, а фольге – в направлении малой толщины. При отсутствии тепловых потерь рассеянное в этих образцах джоулево тепло равнялось изменению энтальпии  $E$ . Используя полученные ранее [1] на проволочных образцах из того же материала зависимости плотности жидкого циркония от удельной энтальпии, были построены зависимости плотности и удельного сопротивления от температуры. Температура измерялась на образцах из фольги, изготовленных в виде клиновидной модели черного тела. Приведены зависимости плотности твердого и жидкого циркония в интервале температур 1900–4100 К, а также удельного электросопротивления жидкого циркония в диапазоне от температуры плавления 2128 до 4100 К. Приведена оценка систематических погрешностей измеренных величин. Результаты измерения плотности при плавлении согласуются с

экспериментальными данными [2], полученными стационарным методом электромагнитной левитации.

**Тепловое расширение жидкого циркония в зависимости от удельной введенной энтальпии.** Результаты измерений теплового расширения жидкого циркония в зависимости от изменения удельной энтальпии (при быстром микросекундном нагревании) приведены в [1], где показано, что линейный коэффициент теплового расширения циркония в твердом состоянии меньше, чем у многих других переходных металлов. Если для большинства переходных металлов в твердом состоянии средний температурный коэффициент линейного расширения до плавления составляет  $\alpha \approx 20 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , то для циркония (при 1000 К)  $\alpha = (8-9) \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [3]. Экспериментальные результаты для жидкого циркония значительно выше точки плавления в литературе практически отсутствуют.

В [4] предложено приближенное уравнение для расчета плотности  $\gamma$  жидкого циркония при различных температурах

$$\gamma = 6.0 - (T - 2123) \times 10^{-3} \text{ (г/см}^3\text{)}. \quad (1)$$

В работе [5] приведена зависимость удельного объема циркония от температуры вплоть до жидкого состояния. Автором [5] предлагается значение 5% как рекомендуемое относительное увеличение объема при плавлении. Тепловое расширение

ние жидкого циркония при импульсном процессе нагрева и давления газа 3 кБар измерено в [6]. Для единичного эксперимента получены зависимости коэффициента расширения и удельного электрического сопротивления циркония от джоулевого тепла (энтальпии). В работе [7] приводятся, по-видимому, те же данные по цирконию (но в другой форме), что и в [6].

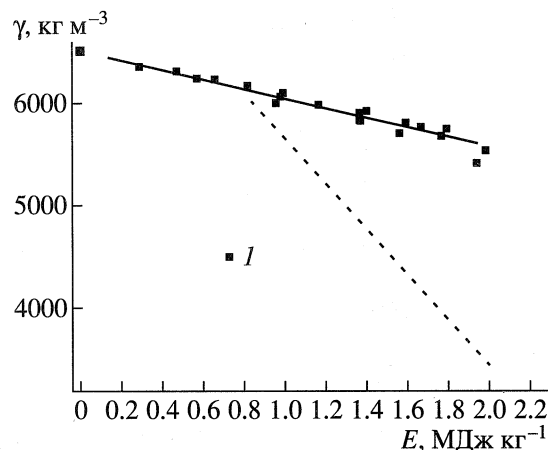
**Образцы.** В данной работе исследовались как фольга, так и проволока из иодидного циркония. Проволока из иодидного циркония диаметром 0.18 мм изготавливалась в Государственном институте редких металлов (ГИРЕДМЕТ). Основные примеси в массовых процентах по данным изготовителя составляют: Fe, Hf, O<sub>2</sub> – по 0.05% каждый; Nb, C – по 0.03% каждый; Al, Si, Ti, Cu – по 0.005% каждый; N<sub>2</sub> – 0.01%. Поверхность проволоки имела неровности, видимые только в оптический микроскоп. Отрезок проволоки в 1 м взвешивался в воздухе и в кипяченой воде на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью 0.15 мг. На основе этих измерений получено значение начальной плотности проволоки циркония: 6505 кг/м<sup>3</sup>. Наряду с проволокой использовалась фольга высокого качества производства фирмы Sundwig (Германия) толщиной около 50 мкм. Ее плотность, измеренная тем же способом, что и плотность проволоки, составила 6490 кг/м<sup>3</sup>.

**Результаты измерений теплового расширения на проволочных образцах [1] в зависимости от удельной энтальпии  $E$ .** Результаты измерений, полученные авторами с помощью быстродействующей методики на проволочных образцах циркония, приведены на рис. 1. Пунктирная кривая для жидкого циркония на рисунке соответствует расчетным данным из [4].

По нашим данным [1], сразу после плавления тепловое расширение проволочных образцов составляет ~5.5% (относительно начального состояния), по данным [5] ~9%, по данным [6] ~7%. При плавлении (энтальпия в начале плавления  $E_1 \sim 0.7$  МДж/кг и энтальпия в конце плавления  $E_2 \sim 0.85$  МДж/кг) объем, по нашим экспериментальным данным, увеличивается лишь на 1.1%, тогда как в обзоре [5] приводится значение 5%.

На рис. 1 для циркония в твердом и жидком состояниях в координатах плотность – введенная удельная энтальпия представлены экспериментальные данные [1] и результат линейного сглаживания (сплошная кривая) со стандартным отклонением (SD).

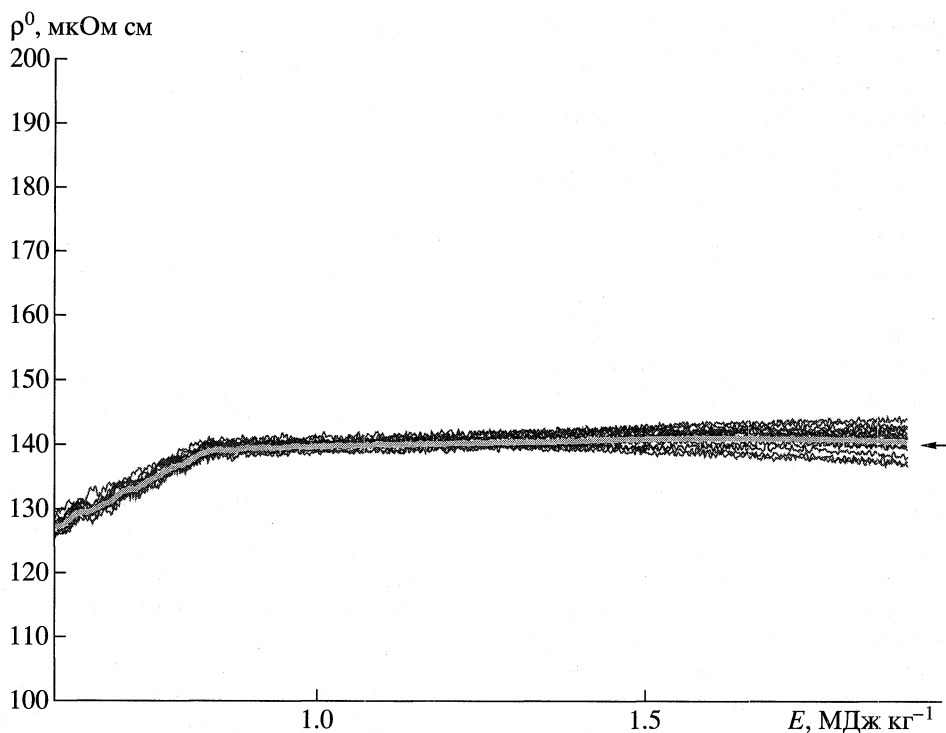
**Замечание об используемой методике измерения теплового расширения металлов при их быстром (единицы микросекунд) нагревании электрическим током.** По нашим оценкам, состоянием проволоки из Zr (диаметр 0.18 мм и длина 31 мм), нагреваемой электрическим током за время ~7 мкс до  $E \sim 2$  МДж/кг, меняется следующим



**Рис. 1.** Плотность циркония в зависимости от удельной энтальпии: 1 – данные авторов [1]. Сплошная кривая – линейная аппроксимация без учета начальной точки  $\gamma = 6517 - 471 \times E$ , кг/м<sup>3</sup>. SD = 50 кг/м<sup>3</sup>. Пунктирная кривая – оценка [4].

образом. Заметим, что время нагревания образца до плавления составляет 3 мкс. По мере нагрева в образце появляются термические напряжения, которые исчезают в направлении радиуса проволоки за время ~25 нс, так как радиус проволоки очень мал (0.09 мм) и скорость звука обеспечивает разгрузку по радиусу. В осевом направлении скорость звука обеспечивает время прохождения звуковой волны от центра проволоки до ее концов (~8 мм) за 4 мкс, что превышает время нагрева до плавления. Поэтому проволока сжимается в осевом направлении. Оценка осевых напряжений, которые могут возникнуть к моменту, когда в Zr введена энергия 0.5 МДж/кг (т.е. еще в твердом состоянии), дает величину порядка 10–30 кБар, которая превышает предел текучести для Zr (~2.8 кБар). Поэтому металл пластически деформируется в осевом направлении, расширяясь только по радиусу проволоки. Такое поведение нагреваемой проволоки позволяет измерить удельный объем как твердого, так и жидкого Zr, измеряя только диаметр проволоки. Очевидно, что цилиндрическая форма образца при такой деформации может искажаться. Это может привести к неоднородному нагреву металла и ошибкам измерения сопротивления и энергии. Степень неоднородности температуры будет порядка неравномерности сечения проволоки.

Описанная картина деформации будет наблюдаться в случае отсутствия деформации изгиба. Деформация изгиба должна приводить к разному смещению границ теневой фотографии диаметра проволоки относительно ее центральной оси. Во всех 19 экспериментах [1], кроме одного, смещение границ было одинаковым. В этом единственном эксперименте при энергии 1.67 МДж/кг разность смещения составила 1–2 мкм при исход-



**Рис. 2.** Удельное электросопротивление твердого и жидкого циркония для 19 исследованных образцов (отнесенное к начальным размерам) в зависимости от удельной энтальпии. Стрелкой справа указана кривая усреднения для 19 образцов из проволоки. Область перегиба кривой (вблизи  $E \approx 0.85$  МДж/кг) – завершение плавления, т.е. начало жидкого состояния.

ном диаметре 180 мкм. Это подтверждает предположение, что в условиях проведенных опытов и при данной скорости нагревания деформации изгиба или отсутствуют, или они незначительны.

**Удельное электросопротивление  $\rho^0$  (отнесенное к начальным размерам) и удельное электросопротивление  $\rho$  (с учетом теплового расширения) жидкого циркония в зависимости от удельной энтальпии.** Эксперимент по определению  $\rho^0$  как функции энтальпии был выполнен на семи образцах из фольги и 19 проволочных образцах. Результаты для проволок представлены на рис. 2. Излом на этой зависимости соответствует окончанию плавления образца. Можно отметить, что экспериментальные данные для образцов из фольги имеют больший разброс при максимальных введенных энергиях, чем экспериментальные данные для проволок. Также отметим, что для проволочных образцов наклон зависимости электросопротивления от удельной введенной энергии более пологий. На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных данных, полученных в предлагаемой работе, и других авторов [6, 7] по удельному электросопротивлению жидкого циркония в зависимости от удельной энтальпии. Уравнение (как для проволок, так и для фольги) для перевода удельного сопротивления  $\rho^0$ , отнесенного к начальным размерам, в удельное элек-

тросопротивление  $\rho$  с учетом расширения имеет вид

$$\rho = \rho^0(1.0142 + 0.02408E + 0.03027E^2). \quad (2)$$

Здесь используется полученная в [1] зависимость  $V/V_0 = 1.0142 + 0.02408E + 0.03027E^2$ , где  $V$  – объем нагреваемой проволоки,  $V_0$  – начальный объем проволоки. Следует отметить, что на рис. 3 наблюдается хорошее совпадение наших результатов для фольги циркония (кривая 4) с результатами, полученными в [6] для проволок (кривые 5, 6). Тем не менее, результаты, полученные нами для проволок (кривая 2), являются более точными. Это связано с тем, что для проволок получены более стабильные результаты с меньшим разбросом. Тепловое расширение проволок (уже в жидком состоянии) происходило симметрично относительно оси и контролировалось с помощью фотографий при лазерной подсветке [1]. В отличие от этого тепловое расширение образцов из фольги было несимметричным из-за различных условий расширения по разным осям.

**Плотность твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры.** По данным [1] (рис. 1) для удельной введенной энергии  $E = 2.0$  МДж/кг относительное расширение циркония  $V/V_0$  не превышает 17%, а по данным [6] составляет 23%. Для перехода к температуре воспользуемся результатами [8] для средней удельной теплоемкости жидкого

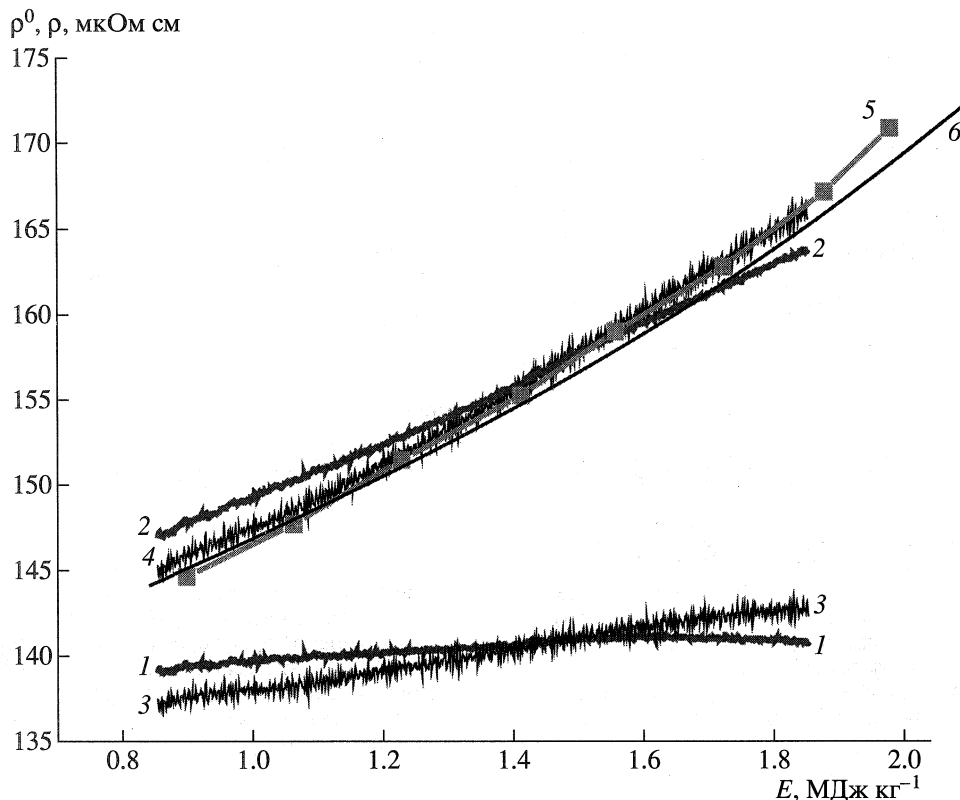


Рис. 3. Удельное электросопротивление жидкого циркония ( $\rho^0$  – без учета расширения,  $\rho$  – с учетом расширения) в зависимости от удельной энтальпии: 1–4 – данная работа. 1 – проволока,  $\rho^0$  (интерполяция среднего для 19 исследованных образцов), 2 – проволока,  $\rho$  (с учетом расширения), 3 – фольга,  $\rho^0$  (интерполяция среднего для семи исследованных образцов), 4 – фольга,  $\rho$  (с учетом расширения), 5 – эксперимент Гэзерса [6], 6 – обзор Гэзерса [7].

циркония и наших измерений ( $C_p \approx 0.45$  кДж/кг К). Тогда для  $E = 2$  МДж/кг температура будет равна 4680 К, что близко к температуре кипения циркония 4688 К [9] при нормальных условиях. Для контроля расчетов воспользуемся данными [10] для циркония, экстраполируя которых до температуры кипения циркония 4688 К дает удельную энтальпию 1.99 МДж/кг, что близко к значению 2 МДж/кг.

При температуре 4688 К, по нашим экспериментальным данным, плотность  $\gamma$  жидкого циркония равна 5590 кг/м<sup>3</sup>. Таким образом, уменьшение плотности от точки плавления до точки кипения составит  $6107/5590 = 1.09$ , т.е. 9%. Для зависимости плотности жидкого циркония от температуры, согласно нашим экспериментальным данным, средний изобарный коэффициент объемного расширения жидкого циркония  $\alpha_p$  равен  $\approx 39 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

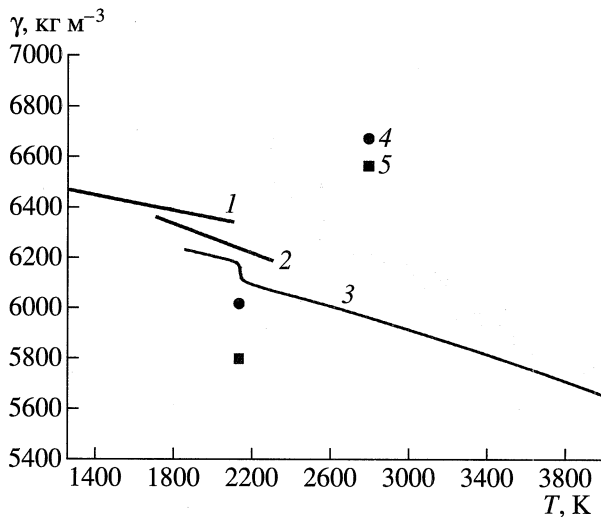
На рис. 4 представлено сравнение результатов разных авторов по плотности жидкого циркония в зависимости от температуры. Для получения результатов, приведенных на рис. 4, использовались зависимости плотности от удельной введенной энтальпии  $\gamma(E)$  [1] и  $E(T)$ , полученная ранее в

[11]. Данные по плотности жидкого циркония от температуры, приведенные на рис. 5, получены с использованием зависимости плотности от удельной энтальпии  $\gamma(E)$ , представленной на рис. 1. Аппроксимационное уравнение, обобщающее эти результаты, имеет вид (в кг/м<sup>3</sup>)

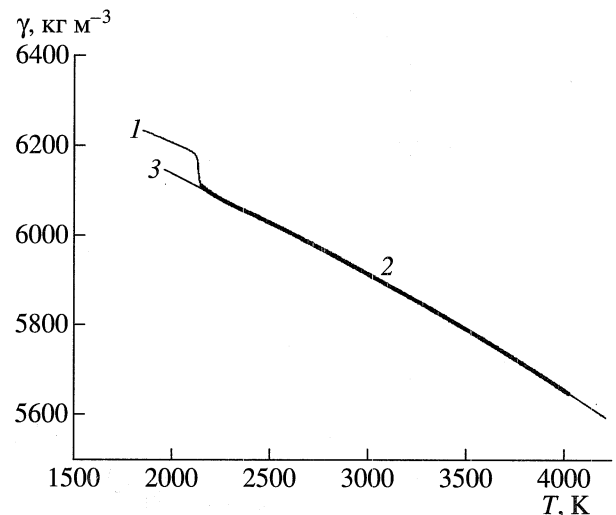
$$\gamma = 6844.51 - 0.609898T + 2.05008 \times 10^{-4}T^2 - 4.47829 \times 10^{-8}T^3 + 3.26469 \times 10^{-12}T^4. \quad (3)$$

Стандартное отклонение  $SD = 0.938549$  кг/м<sup>3</sup>. Температура определялась по двухполосной модели черного тела в соответствии с [11]. Отметим, что зависимость  $\gamma(E)$  является линейной (рис. 1), а  $\gamma(T)$  – нелинейной (рис. 5). Из наших измерений следует, что уменьшение плотности при плавлении циркония составляет  $\sim 1.1\%$ . По порядку величины это значение совпадает с 1.6% из [2], где измерения проводились другим методом.

**Удельное электросопротивление жидкого циркония в зависимости от температуры.** На рис. 6 представлены средние значения удельного электросопротивления жидкого циркония для проволок и образцов из фольги в зависимости от температуры (с использованием зависимости  $E(T)$ , получен-



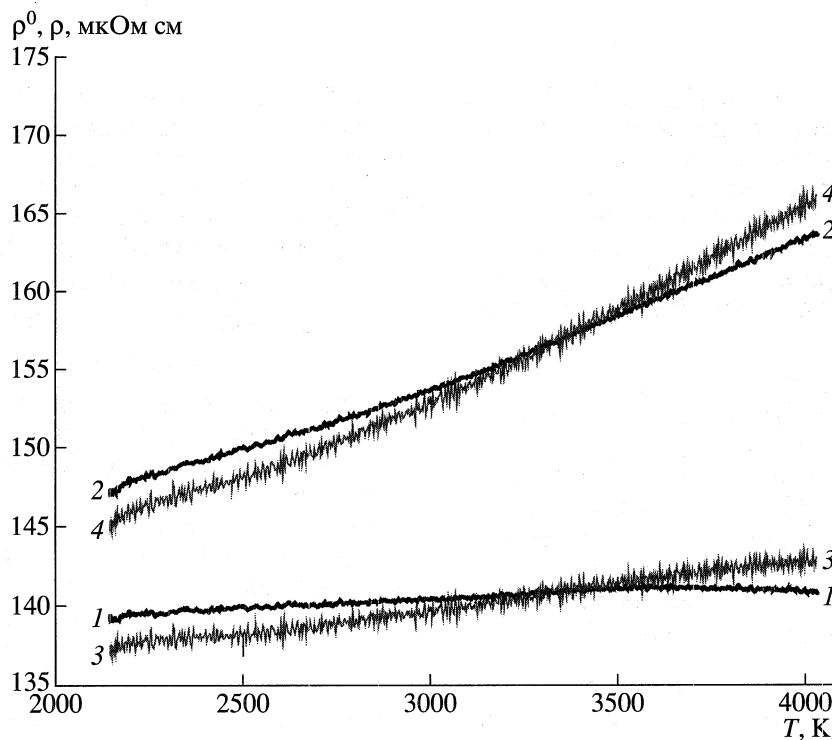
**Рис. 4.** Данные разных авторов по плотности жидкого циркония: 1, 2 – [2]. 1 –  $\gamma_s = 6340 - 0.15 \times (T - 2128)$  в  $\text{кг/м}^3$  для твердой фазы, 2 –  $\gamma_l = 6240 - 0.29 \times (T - 2128)$  в  $\text{кг/м}^3$  для жидкой фазы (с учетом переохлаждения), 3 – данная работа как для твердого, так и для жидкого состояний, 4 – эксперимент [12] для чистого циркония в жидком состоянии (точка плавления), 5 – расчетное значение [4] для чистого циркония в жидком состоянии (точка плавления).



**Рис. 5.** Плотность твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры: 1 – линейная аппроксимация измерений  $\gamma(E)$ , пересчитанная в координаты  $\gamma(T)$  с использованием зависимости  $E(T)$  для двухполосной модели черного тела; 2 – интерполяция  $\gamma(T)$  на участке температур от 2145 до 4025 К; 3 – аппроксимация 2 полиномом (3).

ной в [11]). Приведено электрическое сопротивление  $\rho^0$ , отнесенное к начальным размерам, а также удельное  $\rho$  электрическое сопротивление с учетом теплового расширения. Вблизи темпера-

туры 3300 К наблюдается совпадение значений  $\rho$ , а при 4000 К наблюдается небольшое различие для образцов из проволоки 163 мкОм см и из фольги – 166 мкОм см. Максимальное отличие



**Рис. 6.** Удельное электросопротивление жидкого циркония для проволок и образцов из фольги в зависимости от температуры: 1, 2 – средние значения для 19 проволок; 3, 4 – для 7 образцов из фольги; 1, 3 – электрическое сопротивление  $\rho^0$ , отнесенное к начальным размерам (тепловое расширение не учитывалось); 2, 4 – удельное  $\rho$  электрическое сопротивление, тепловое расширение учитывалось.

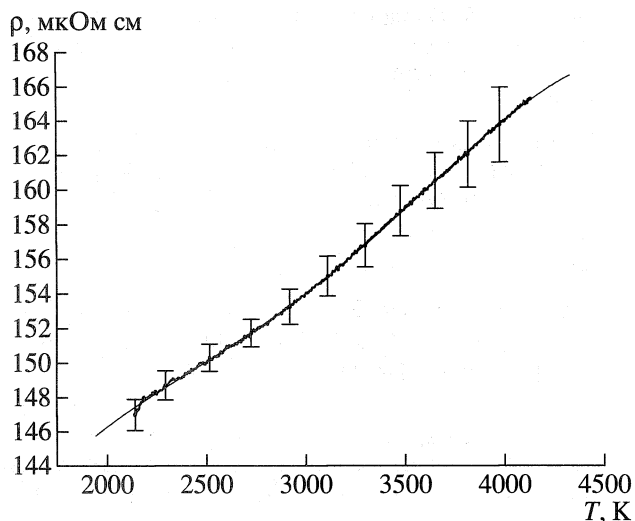


Рис. 7. Удельное электросопротивление жидкого циркония в зависимости от температуры.

не превышает 2%, что находится в пределах погрешности измерений электросопротивления. Однако наклон зависимостей для образцов из проволоки и фольги несколько отличается. Еще раз отметим, что результаты по удельному электросопротивлению жидкого циркония, полученные в данной работе (рис. 6) для проволок (кривая 2) представляются нам более надежными, чем для образцов из фольги (кривая 4), поскольку для образцов из проволоки наблюдалось симметричное тепловое расширение.

**Рекомендуемое удельное электросопротивление жидкого циркония в зависимости от температуры.** На рис. 7 представлены экспериментальные данные для удельного электросопротивления  $\rho$  (с учетом теплового расширения) жидкого циркония в зависимости от температуры  $T$ . Измерения выполнены от точки плавления до 4100 К. Температура определялась оптическим пирометром с помощью световода на двухполосной модели черного тела из циркония, состоящей из двух пластинок фольги (световод вводился сбоку образца, см. [11]).

На рис. 7 приведено среднее значение (кривая с незначительными колебаниями) для 18 проводочных образцов из циркония. Для температур от 2130 до 4100 К на рисунке вертикальными черточками показано среднее стандартное отклонение от среднего значения. Представленные данные аппроксимируются следующим выражением (в мкОм см):

$$\rho = 65.63192 + 0.10319T - 5.0937 \times 10^{-5}T^2 + 1.16791 \times 10^{-8}T^3 - 9.64305 \times 10^{-13}T^4 \quad (4)$$

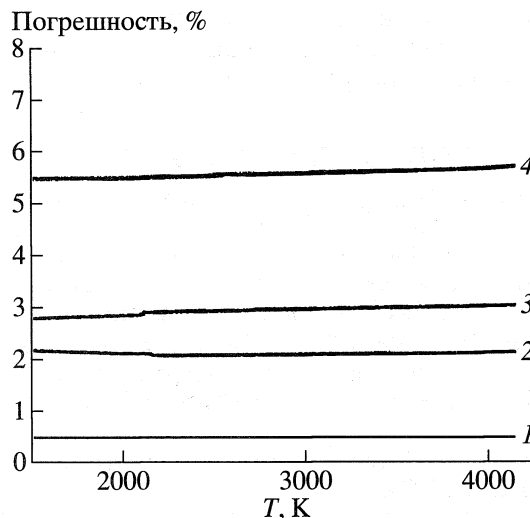


Рис. 8. Систематическая погрешность определения удельного электросопротивления жидкого циркония как функция температуры: 1 – погрешность измерения сечения проволоки, 2 – погрешность измерения тока, 3 – погрешность измерения напряжения, 4 – суммарная систематическая погрешность.

со стандартным отклонением аппроксимации  $SD = 0.096$  мкОм см.

На рис. 8 приведена систематическая погрешность измерений удельного электросопротивления жидкого циркония (и ее составляющие) в зависимости от температуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для жидкого циркония при атмосферном давлении от точки плавления до точки кипения получено малое среднее значение изобарного коэффициента объемного расширения  $\alpha_p \approx 39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Выполненные эксперименты базировались на предположении о равенстве начала плато плавления (фиксируемого пирометром при быстрым нагревании) равновесной температуре плавления 2128 К, что, по-видимому, является справедливым, поскольку перегрева чистого металла в точке плавления выше равновесной температуры плавления (даже при быстром нагревании) не следует ожидать [13]. В представленных в данной работе измерениях, полученных на модели черного тела из двух полосок циркония, величины удельных введенных энергий в начале плавления (~0.7 МДж/кг), в конце плавления (~0.85 МДж/кг), а также значение теплоты плавления (~0.15 МДж/кг) совпадают с результатами [14] в пределах 2%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16278) и Международного центра по ядерной безопасности Минатома России (Москва). Авторы благодарны физику

Аргоннской национальной лаборатории США Джоанн К. Финк за постановку задачи и полезные обсуждения результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korobenko V.N., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Savvatimskiy A.I.* Zirconium Density in a Wide Range of Liquid State // Paper Presented at 14 Symposium on Thermophysical Properties, 2000, 25–30 June, Boulder, USA. Will be Published in Intern.J. of Thermophysics.
2. *Paradis P.-F., Rhim W.-K.* Thermophysical Properties of Zirconium at High Temperature // (<http://lucy.mrs.org/publications/jmr/jmra/1999/sep/032.html>). 1999.
3. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
4. *Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В.* Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия, 1979.
5. *Guillemet A.F.* Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Zirconium // High Temp.-High Press. 1987. V. 19. P. 119.
6. *Gathers G.R.* Electrical Resistivity and Thermal Expansion of Liquid Titanium and Zirconium // Internat. J. Thermophys. 1983. V. 4. № 3. P. 273.
7. *Gathers G.R.* Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 341.
8. *Кац С.А., Чеховской В.Я., Коваленко М.Д.* Теплофизические свойства циркония и гафния при высоких температурах // ТВТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 395.
9. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
10. *Fink J.K.* Preliminary Recommendation of Enthalpy and Heat Capacity of Liquid Zirconium // [<http://www.in-sc.anl.gov/matprop/zirconium/zrhlf.pdf>]. 1998.
11. *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.
12. *Елютин В.П., Костиков В.И., Лысов Б.С. и др.* Высокотемпературные материалы. М.: Металлургия, 1973. С. 464.
13. *Новиков И.И.* Обобщенная теория фазовых переходов в твердых телах // Металлы. 1998. № 3. С. 60.
14. *Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I., Sevostyanov K.K.* Experimental Investigation of Solid and Liquid Zirconium // High Temp.-High Press. 2001. V. 33.