

УДК 536.41:669.45'884

Термические свойства жидких сплавов литий-свинец околоэвтектического состава*

Р.Н. Абдуллаев¹, А.Ш. Агажанов², Р.А. Хайрулин², С.В. Станкус²

¹Новосибирский государственный университет

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: kra@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерены плотность и тепловое расширение жидких сплавов литий-свинец с содержанием Pb 83,0 и 84,3 ат. % в интервале температур от ликвидуса до 1000 К. Впервые непосредственно измерен скачок плотности при фазовом переходе твердое тело–жидкость для сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$. Проведено сравнение данных настоящей работы с результатами работ других авторов.

Ключевые слова: гамма-метод, плотность, сплавы литий–свинец, расплав.

Введение

Жидкий сплав системы Li-Pb эвтектического состава рассматривается как перспективный материал для бланкетов (утилизаторов энергии нейтронов и воспроизводителей трития) в ряде разрабатываемых проектов термоядерных реакторов [1]. Согласно справочнику [2], богатая свинцом эвтектика в этой системе содержит 83 ат. % Pb и имеет температуру плавления 508 К. Авторы [2] построили фазовую диаграмму системы литий–свинец на основании имеющихся в литературе экспериментальных данных по состоянию на 1958 год. Подавляющее большинство сведений по теплофизическим свойствам сплавов литий-свинец относится именно к составу $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ (см., например, [3]). В 1992 году были проведены подробные исследования фазовой диаграммы системы Li-Pb в области, богатой свинцом, направленные на уточнение линий ликвидуса и координат эвтектической точки [4]. Согласно полученным в работе [4] результатам, концентрация эвтектики равна $84,3 \pm 0,2$ ат. % Pb, а температура плавления составляет 508 ± 1 К. В ряде обзорных работ и баз данных [5–7] фазовая диаграмма системы Li-Pb была пересмотрена с учетом результатов [4]. Тем не менее, и после 1992 года во многих исследованиях, посвященных разработке научно-технических основ и технологий применения расплавов литий-свинец в термоядерной энергетике, в качестве эвтектического сплава рассматривается состав $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ (см., например, [8, 9]). В справочнике [10], выпущенном в 2001 году, фазовая диаграмма системы Li-Pb приведена по данным [2].

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-00275_a)

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование плотности и теплового расширения двух жидких сплавов системы Li-Pb (83,0 и 84,3 ат. % Pb) в интервале температур от ликвидуса до ~1000 К. Кроме того, для сплава, содержащего 84,3 ат. % Pb, измерен скачок плотности при переходе твердое тело–жидкость.

Экспериментальная техника

Термические свойства расплавов и изменения плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-метод). Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в работах [11–13]. В качестве источника излучения использовался изотоп цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с активностью 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 25 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых лития, олова, свинца и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Для приготовления образцов сплавов использовались свинец марки С0 по ГОСТ 3778–98 и литий производства Новосибирского завода химических концентратов. Химический состав металлов приведен в табл. 1 и 2.

Операции по приготовлению сплавов проводились в боксе, заполненном чистым аргоном (99,992 об. %). Поверхности слитков металлов механически очищались от пленок окислов и нитридов. Массы навесок лития и свинца, необходимые для расчета состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью 2–3 мг. Составной образец помещался в ячейку. Защитная гильза термопары погружалась в образец на глубину 30–35 мм. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера, контакт образца с воздухом при этом не допускался. Печь вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Затем образец плавился и тщательно перемешивался механической мешалкой. Однородность расплава контролировалась его сканированием, т.е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. Далее в ходе нагревов и охлаждений определялась температурная зависимость плотности жидкого сплава, а также скачок плотности при фазовом переходе твердое тело–жидкость. Скорость нагревов–охлаждений составляла 2–3 К/мин в однофазных областях и не более 0,3 К/мин в области кристаллизации. По окончании эксперимента проводилось контрольное взвешивание ячейки с образцом. Фактическое содержание свинца в изученных сплавах составляло 82,96±0,04 ат. % и 84,30±0,05 ат. %.

Расчет плотности жидкого сплава ρ_m проводился по абсолютному варианту гамма-метода [14]:

$$\rho_m(T) = \ln[J_0(T)/J(T)] / (\mu_{293} [1 + \bar{\alpha}(T)(T - 293)]), \quad (1)$$

здесь $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, T — температура в К,

Таблица 1

Химический состав свинца марки С0 по ГОСТ 3778–98

Содержание примесей не более, масс. %									Содержание свинца, масс. %
Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Ca+Na+Mg	
$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Не менее 99,992

Таблица 2

Химический состав лития по данным производителя

Содержание примесей не более, масс. %									Содержание лития, масс. %
Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	SiO ₂	N	
$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Не менее 99,95

l_{293} — длина ослабления излучения при 293 К (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка излучения), $\bar{\alpha}(T)$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля, μ — массовый коэффициент ослабления излучения для сплава, который рассчитывается по правилу аддитивности через массовые концентрации и массовые коэффициенты ослабления излучения для компонентов. Для лития коэффициент μ взят из справочника [15], а для свинца — определен экспериментально на специально изготовленных для этой цели твердых образцах с хорошо известными геометрическими размерами. Плотность твердого сплава ρ_c вблизи точки плавления также рассчитывалась по формуле (1), т. к. диаметр твердого образца сразу после кристаллизации совпадает с внутренним диаметром тигля.

Результаты и обсуждение

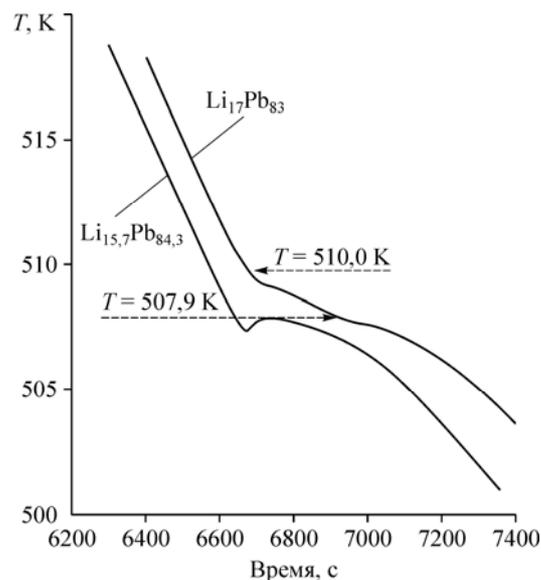
На рис. 1 показаны фрагменты типичных термограмм охлаждения сплавов литий-свинец в области кристаллизации. Термограммы получены при скорости охлаждения печи 2 К/мин. Как видно, кристаллизация жидкого сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ начинается после небольшого переохлаждения. Максимальная температура разогрева составила $T_L = 507,9 \pm 1,5$ К и была принята за температуру ликвидуса для данного сплава. Величина T_L практически совпадает со значением эвтектической температуры, приведенной в работах [2, 4]: $T_E = 508$ К. На термограмме сплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ замедление скорости охлаждения наблюдается при двух температурах: $T \approx 510$ К и $T \approx 508$ К. При температуре 510 К расплав, очевидно, достигает линии ликвидуса. При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы приближается к эвтектическому, и при температуре 508 К начинается кристаллизация эвтектики. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что состав $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ лежит существенно ближе к эвтектической концентрации, чем состав $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.

Результаты измерений плотности сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ в твердом и жидком состояниях представлены на рис. 2 и в табл. 3. Было проведено два эксперимента. В первом опыте ось пучка излучения проходила в 20 мм от дна ячейки, а во втором — в 11,5 мм. Как видно, данные по плотности образца в жидком состоянии, полученные в двух опытах, совпадают в пределах случайных погрешностей, что говорит о высокой гомогенности расплава. Совместная обработка данных двух экспериментов дала уравнение для температурной зависимости плотности жидкого сплава:

$$\rho_m(T) = 9958 - 1,229(T - 507,9), \text{ кг/м}^3. \quad (2)$$

Случайные погрешности плотности и объемного коэффициента теплового расширения (КТР) $\beta = -(\partial\rho/\partial T)/\rho$ для расплава вблизи температуры ликвидуса равны соответственно 0,04 и 1,2 % (для доверительной вероятности 95 %). Общая погрешность КТР, включающая доверительные границы неучтенных систематических ошибок, составляет 2,2 %. Общая погрешность расчета плотности по уравнению (2), согласно оценкам, не превышает 0,25 % вблизи температуры ликвидуса и 0,4 % при максимальной температуре измерений (~1000 К).

Рис. 1. Термограммы охлаждения сплавов литий-свинец в области кристаллизации. Время отсчитывается от момента начала охлаждения расплава.



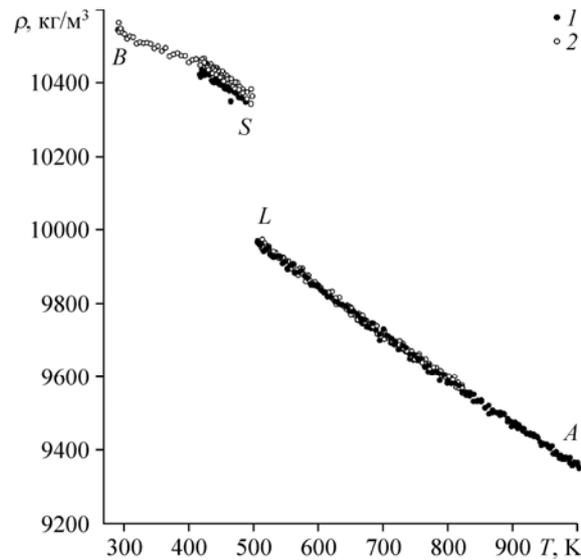


Рис. 2. Экспериментальные данные по плотности сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$.

1 — эксперимент 1, 2 — эксперимент 2; AL — жидкое состояние, SB — твердое состояние.

Как видно из рис. 2, экспериментальные результаты по плотности твердого сплава, полученные в первом и втором экспериментах, незначительно ($\sim 0,2\%$), но систематически различаются между собой (напомним, что в первом опыте плотность образца измерялась на расстоянии 20 мм от дна ячейки, а во втором опыте — на расстоянии 11,5 мм). Сканирование при комнатной температуре показало, что после первого опыта перепады плотности по высоте твердого образца (на расстояниях 5–25 мм от дна тигля) достигали 0,3 %, а после второго опыта — 0,6 %. Сегрегация компонентов сплава при его затвердевании связана, вероятно, с тем, что кристаллизация расплава протекала в неравновесных условиях (с переохлаждением), а также с тем, что состав $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ все-таки несколько отличается от эвтектической концентрации. Данные обоих экспериментов по плотности сплава в твердом состоянии аппроксимировались единой линейной температурной зависимостью:

$$\rho_c(T) = 10543 - 0,955 (T - 293), \text{ кг/м}^3. \quad (3)$$

Максимальная ошибка расчета плотности твердого сплава по формуле (3), согласно оценкам, составляет 0,4 %. Несколько более высокие, по сравнению с жидким состоянием, погрешности измерений связаны с неомогенностью твердого образца.

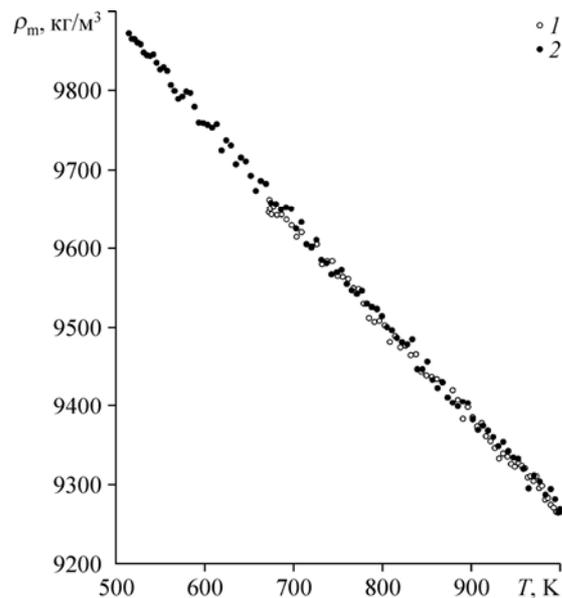
Таблица 3
Результаты измерений термических свойств сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$

Эксперимент	$\rho_m(T_L), \text{ кг/м}^3$	$\beta_m(T_L), 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$	$\delta\rho_f, \%$
Опыт 1, нагрев	9935 ± 5	$11,91 \pm 0,14$	-
Опыт 1, охлаждение	9957 ± 3	$12,37 \pm 0,10$	$3,51 \pm 0,12$
Опыт 2, нагрев 1	9959 ± 4	$12,65 \pm 0,48$	$3,70 \pm 0,10$
Опыт 2, нагрев 2	9954 ± 8	$12,36 \pm 0,36$	-
Опыт 2, охлаждение	9969 ± 3	$12,80 \pm 0,17$	$3,71 \pm 0,07$
Средневзвешенное значение	9958 ± 25	$12,34 \pm 0,27$	$3,67 \pm 0,19$

В таблице для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая; доверительная вероятность — 95 %; β_m — объемный коэффициент теплового расширения расплава,

$$\delta\rho_f = (\rho_c(T_L) - \rho_m(T_L)) / \rho_c(T_L) \text{ — относительный скачок плотности при плавлении.}$$

Рис. 3. Экспериментальные данные по плотности жидкого сплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.
1 — нагрев, 2 — охлаждение.



Плотность сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ вблизи комнатной температуры можно оценить с помощью правила аддитивности для мольных или удельных объемов, или правила Зена [16]. Согласно фазовой диаграмме [5–7], богатая свинцом эвтектика в системе Li-Pb представляет собой смесь практически чистого свинца и промежуточного соединения LiPb ($\text{Li}_{50}\text{Pb}_{50}$). Плотность промежуточной фазы при 298 К, рассчитанная из параметров ее кристаллической решетки, равна 8000 кг/м^3 [17], а плотность свинца при этой же температуре равна 11340 кг/м^3 [18]. Оценка по правилу

Зена дает значение плотности сплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$, равное 10501 кг/м^3 . Эта величина всего лишь на 0,35 % отличается от значения плотности, рассчитанной по формуле (3), что косвенно подтверждает надежность полученных здесь экспериментальных данных для твердого состояния.

Результаты измерений плотности жидкого сплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ показаны на рис. 3. В изученном интервале плотность расплава линейно зависит от температуры:

$$\rho_m(T) = 9869 - 1,238 (T - 510), \text{ кг/м}^3. \quad (4)$$

Погрешности плотности и КТР для расплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, согласно оценкам, аналогичны погрешностям соответствующих величин для расплава $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$.

На рис. 4 приведено сопоставление полученных в настоящей работе температурных зависимостей плотности жидких сплавов литий-свинец с литературными данными. Зависимость $\rho_m(T)$ для расплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ из работы [19] (где измерения также выполнены гамма-методом) лежит несколько выше зависимости, полученной в настоящей работе для сплава этого же состава. Различие составляет 0,45 % вблизи температуры ликвидуса и достигает 0,7 % при 1000 К. В принципе, эти расхождения не превышают суммарных погрешностей измерений. Следует, однако, отметить, что в экспериментах [19] пучок гамма-излучения проходил вблизи дна ячейки, исследуемый расплав перед измерениями не перемешивался, а контроль гомогенности жидкого образца не производился. Вероятно, содержание свинца в нижней части столба расплава, исследовавшегося в работе [19], несколько превышало среднее значение, что и привело к небольшому завышению полученных значений плотности.

Зависимости $\rho_m(T)$ для расплава $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ из работ [20, 21] лежат существенно ниже полученных здесь данных. Более того, они лежат ниже температурной зависимости плотности жидкого сплава литий-свинец, содержащего 80 ат. % Pb [22]. Атомный вес лития почти в тридцать раз меньше атомного веса свинца. Соответственно, увеличение концентрации Pb в расплаве неизбежно должно приводить к увеличению его плотности, что не согласуется с результатами работ [20, 21] (см. рис. 5). Можно предположить, что данные [20, 21] по плотности и КТР отягощены существенными погрешностями.

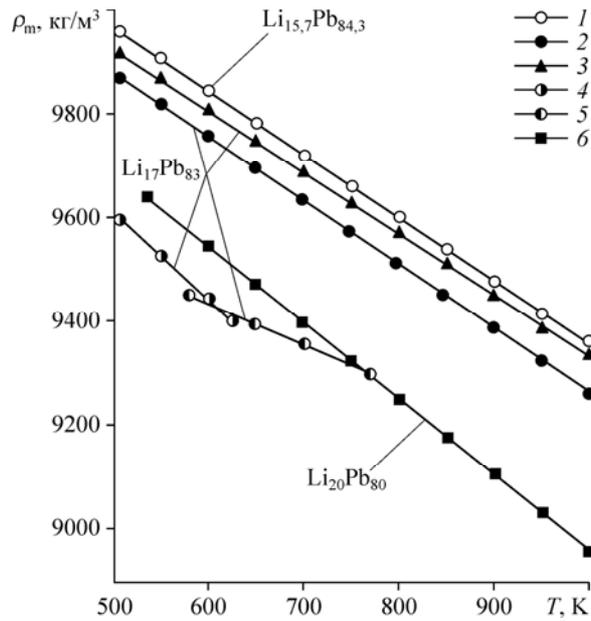


Рис. 4. Температурные зависимости плотности жидких сплавов литий-свинец. Результаты настоящей работы (1, 2), результаты работ [19] (3), [20] (4), [21] (5), [22] (6).

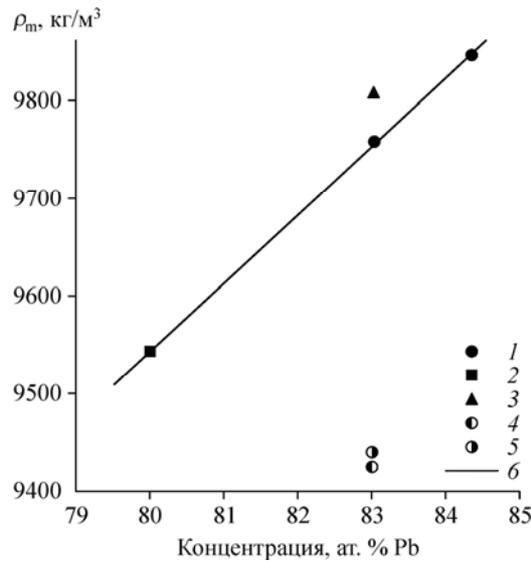


Рис. 5. Концентрационная зависимость плотности жидкой системы литий-свинец в интервале составов 80–84,3 ат. % Pb.

Результаты настоящей работы (1), результаты работ [22] (2), [19] (3), [21] (4), [20] (5), 6 — аппроксимация данных [22] и настоящей работы линейной зависимостью; $T = 600$ К

Заключение

В результате проведенных исследований получены новые надежные данные по термическим свойствам жидких сплавов системы литий-свинец с концентрациями, близкими к эвтектическому составу, важному с практической точки зрения. Подтверждено, что состав $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ более близок к эвтектической концентрации, чем состав $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.

Список литературы

1. **Malang S., Raffray A.R., Morley N.B.** An example pathway to a fusion power plant system based on lead–lithium breeder: comparison of the dual-coolant lead–lithium (DCLL) blanket with the helium-cooled lead–lithium (HCLL) concept as initial step // *Fusion Engng and Design*. 2009. Vol. 84. P. 2145–2157.
2. **Hansen M., Anderko K.** Constitution of Binary Alloys. N.Y.: McGraw-Hill, 1958. 1305 p.
3. **Mas de les Valls E., Sedano L.A., Batet L., Ricapito I., Aiello A., Gastaldi O., Gabriel F.** Lead–lithium eutectic material database for nuclear fusion technology // *J. of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 376. P. 353–357.
4. **Hubberstey P., Sample T., Barker M.G.** Is Pb–17Li really the eutectic alloy? A redetermination of the lead–rich section of the Pb–Li phase diagram ($0.0 < X_{Li} \text{ (at \%)} < 22.1$) // *J. of Nuclear Materials*. 1992. Vol. 191–194. P. 283–287.
5. **Okamoto H.** Li–Pb (Lithium–Lead) // *J. of Phase Equilibria*. 1993. Vol. 14. P. 770.
6. **ASM Alloy Phase Diagram Database.** URL: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/default.aspx>.
7. **Springer Materials.** URL: <http://materials.springer.com>.
8. **Семенов А.В., Безносков А.В., Молодцов А.А., Константинов В.Л., Баранова О.В.** Экспериментальные исследования теплоотдачи к эвтектике свинец–литий и коррозионных свойств // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. 2006. № 2. С. 40–49.
9. **Edao Y., Noguchi H., Fukada S.** Experiments of hydrogen isotope permeation, diffusion and dissolution in Li–Pb // *J. of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 417. P. 723–726.
10. **Диаграммы состояния двойных металлических систем.** Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
11. **Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С.** Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // *Теплофизика высоких температур*. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
12. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур*. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
13. **Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.** Thermal properties of Al_2O_3 in the melting region // *Intern. J. of Thermophysics*. 1994. Vol. 15. P. 309–316.
14. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Багинский А.В.** Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // *Теплофизика и аэромеханика*. 2001. Т. 8, № 2. С. 317–327.
15. **Немец О.Ф., Гофман Ю.В.** Справочник по ядерной физике. Киев: Наукова думка, 1975. 414 с.
16. **Zen E.** Validity of "Vegard's law" // *American Mineralogist*. 1956. Vol. 41. P. 523.
17. **Jauch U., Haase G., Karcher V., Schulz B.** Thermophysical properties in the system Li–Pb. Pt. I–III. // *Kernforschungszentrum Karlsruhe Report 4144*. 1986. 82 p.
18. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *Теплофизика высоких температур*. 2006. Т. 44, № 3. С. 393–400.
19. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г.** Экспериментальное исследование плотности и термического расширения перспективных материалов и теплоносителей жидкометаллических систем термоядерного реактора. Свинец–литиевая эвтектика // *Теплофизика высоких температур*. 2006. Т. 44, № 6. С. 838–846.
20. **Schulz B.** Thermophysical properties of the Li(17)Pb(83) alloy // *Fusion Engng and Design*. 1991. Vol. 14. P. 199–205.
21. **Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Таова Т.М., Сижажев Т.А.** Термические свойства перспективных тритий–воспроизводящих материалов и теплоносителей жидкометаллического blankets термоядерного реактора. Свинец–литиевая эвтектика // *Перспективные материалы*. 2005. № 6. С. 35–42.
22. **Saar J., Ruppertsberg H.** Calculation of $C_p(T)$ for liquid Li/Pb alloys from experimental $\rho(T)$ and $(\partial\rho/\partial T)_S$ data // *J. of Physics F: Metal Physics*. 1987. Vol. 17. P. 305–314.

Статья поступила в редакцию 12 мая 2015 г.