

УДК 532.72:669.45'882

Взаимная диффузия в расплавах системы калий–свинец в широком интервале концентраций*

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

¹*Новосибирский государственный университет*

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

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения исследована взаимная диффузия в расплавах системы калий–свинец, содержащих 30, 40, 50, 66,7 и 84,4 ат. % Pb, при температурах от 550 до 970 К. Установлено, что концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии имеет максимум в области 40–50 ат. % Pb. Показано, что эта особенность связана с тенденцией к образованию ионных комплексов K_2Pb_4 в жидких сплавах.

Ключевые слова: диффузия, расплав, система калий–свинец, гамма-метод.

Введение

В настоящее время в России разрабатывается проект ядерного реактора на быстрых нейтронах БРЕСТ с жидким свинцом в качестве теплоносителя [1, 2]. Одной из проблем, возникающих при работе над этим проектом, является сильная коррозия конструкционных материалов охлаждающего контура в расплавленном свинце. В частности, скорость коррозии нержавеющей стали в жидком свинце при температурах 700–1200 К достигает 1–5 мм в год [1].

Как установлено в работе [1], добавки калия в свинец понижают окислительный потенциал расплава, что приводит к значительному уменьшению его коррозионной и эрозийной активности по отношению к конструкционным материалам на основе хромистой стали. Этот факт позволяет рассматривать расплавы системы калий–свинец в качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов нового поколения [2]. Однако многие термодинамические и кинетические свойства системы K–Pb изучены недостаточно надежно и подробно, что затрудняет анализ перспектив использования этих расплавов в качестве охлаждающих жидкостей. В частности, экспериментальные исследования взаимной диффузии в жидких сплавах этой системы, по-видимому, до настоящего времени никем не проводились. Между тем эти данные требуются

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00192_а) и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25.

для прогнозирования поведения теплоносителя при работе реактора, например, для расчета режимов охлаждающего контура при его запуске и в аварийных ситуациях (затвердевание теплоносителя), сопровождаемых сегрегацией бинарного сплава.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование взаимной диффузии в расплавах системы калий–свинец, содержащих 30, 40, 50, 66,7 и 84,4 ат. % Pb, при температурах от 550 до 970 К. На основании полученных результатов построены температурные и концентрационные зависимости коэффициента взаимной диффузии для жидкой системы К–Pb.

Методика и экспериментальная техника

Кинетика гомогенизации жидких сплавов исследовалась методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Экспериментальная установка подробно описана в работах [3–5]. В качестве источника гамма-квантов (662 кэВ) использовалась ампула с изотопом цезий-137 активностью около 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 35–50 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых натрия, олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Свинец (чистота 99,99 %), использовавшийся для приготовления сплавов, первоначально переплавлялся в атмосфере чистого аргона (99,992 об. %). После этого поверхность слитков очищалась от пленок окислов. Калий (чистота 99,8 %) подвергался дополнительной очистке методом дистилляции в вакууме. Массы навесок калия и свинца (20–120 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью до 2–3 мг. Составной образец помещался в тигель, так что свинец располагался в его нижней части. Все эти операции проводились в атмосфере аргона. Затем тигель эвакуировался и герметизировался¹. В собранном состоянии защитная гильза термопары погружена в образец и упирается в дно тигля. Это позволяет обеспечить постоянство площади горизонтального сечения столба расплава по высоте и реализовать одномерный процесс массопереноса в диффузионных опытах. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь также вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа.

Экспериментальная техника основана на непосредственной регистрации профилей концентрации и плотности в негомогенных жидких образцах и их эволюции во времени. В ходе измерений образец плавился и нагревался до необходимой температуры, при которой проводился диффузионный опыт. За счет эффектов ликвации в жидком сплаве возникали перепады концентрации и плотности по высоте, которые в ходе изотермической выдержки постепенно уменьшались со временем. Профили концентрации и плотности восстанавливались из измерений коэффициента ослабления излучения в расплаве на различных высотах. Из полученных данных находились коэффициенты взаимной диффузии D . Методика определения коэффициентов диффузии кратко описана ниже.

Закон ослабления гамма-излучения в бинарном расплаве с компонентами A и B может быть записан в следующем виде [6]:

$$\frac{S_A X(x) + S_B [1 - X(x)]}{V[X(x)]} = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{J_0}{J(x)} \right], \quad (1)$$

¹ Авторы выражают благодарность Н.И. Логинову и В.А. Морозову (ГНЦ РФ — ФЭИ, г. Обнинск) за помощь в подготовке образцов.

где x — высота прохождения пучка относительно дна тигля, J и J_0 — интенсивности излучения соответственно при наличии и отсутствии поглотителя на пути пучка, d — длина ослабления гамма-излучения (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка), $X(x)$ и $V[X(x)]$ — атомная концентрация компонента A и мольный объем расплава в месте прохождения пучка излучения, S_i ($i = A, B$) — сечения ослабления гамма-излучения для компонентов.

При известной концентрационной зависимости мольного объема $V(X)$ уравнение (1) разрешается относительно концентрации. Тогда, передвигая тигель в вертикальном направлении, можно определить распределение компонентов по высоте столба расплава $X(x)$, исследовать его эволюцию в зависимости от времени. Для построения концентрационной зависимости $V(X)$ жидкой системы К–Рb использовались данные [7].

Одномерное уравнение нестационарной диффузии выглядит следующим образом [8]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right). \quad (2)$$

где t — время, n — мольная плотность одного из компонентов в сплаве. Для диффузии на конечном отрезке L (в нашем случае L — высота столба бинарного расплава) с граничными условиями $(\partial n / \partial x)_{x=0, L} = 0$ (источники и стоки на концах отрезка L отсутствуют) и для $D = \text{const}$ общее решение уравнения (2) имеет следующий вид [9]:

$$n - n_\infty = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \exp \left[-\frac{k^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \cos \frac{k \pi x}{L}. \quad (3)$$

Здесь n_∞ — мольная плотность компонента в расплаве после его полной гомогенизации.

По истечении времени зависимость мольной плотности от параметров x и t описывается первым членом ряда (3). Соответственно зависимости $\ln |n - n_\infty|$ от t при больших временах в любой точке расплава должны быть линейными и иметь одинаковый наклон. Коэффициент взаимной диффузии определяется из угла наклона φ прямолинейного участка данной зависимости по формуле $D = (\text{tg } \varphi) \cdot (L/\pi)^2$.

Подробное описание методики измерений и обработки первичных экспериментальных данных диффузионных опытов приведено в работах [3, 5, 6]. Опыт длился до тех пор, пока перепад концентрации по высоте образца не уменьшался до 0,5–1,5 ат. %. Время одного эксперимента составляло 5–6 ч. Погрешность определения значений D оценивается в ± 10 %. Исключение составляют результаты экспериментов со сплавами, содержащими 50 и 84,4 ат. % Рb. Для этих составов погрешность коэффициентов взаимной диффузии достигает, согласно оценкам, 15–25 %. Сплаву с содержанием 50 ат. % Рb соответствует соединение КРb на фазовой диаграмме системы калий–свинец [10], которое плавится конгруэнтно. В связи с этим эффекты ликвации при плавлении-кристаллизации данного сплава очень малы. После первого плавления начальный перепад концентрации в жидком образце составил всего лишь $\sim 0,8$ ат. %, а к концу диффузионного опыта — менее 0,4 ат. %. После последующих кристаллизаций и плавлений образец оставался практически гомогенным. Относительно высокие погрешности измерений для расплава с содержанием свинца 84,4 ат. % связаны с тем, что реальный профиль плотности в ходе диффузионных опытов с этим составом заметно отличался от косинусообразного распределения даже при больших временах выдержки.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены некоторые первичные данные, полученные в экспериментах. Как видно, уже при относительно небольших временах выдержки в расплаве

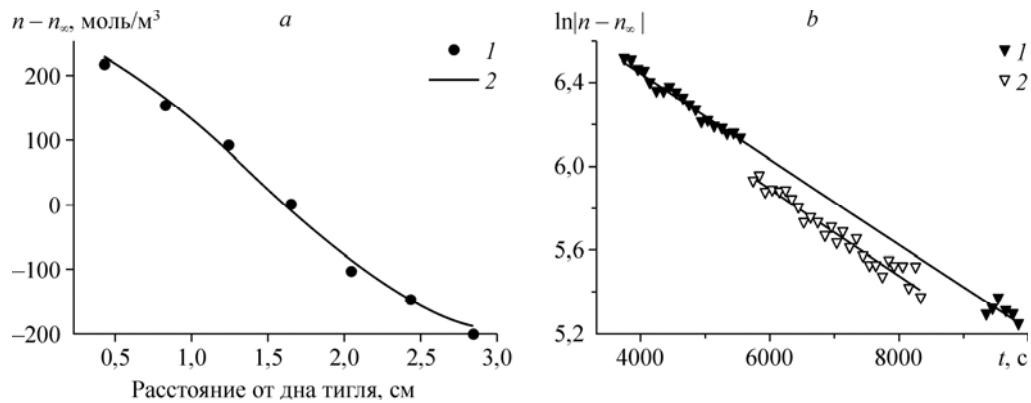


Рис. 1. Результаты диффузионного опыта с расплавом калий–свинец среднего состава 40 ат. % Pb при температуре 971,3 К и высоте столба расплава 32,5 мм.

a — профиль мольной плотности Pb, сформировавшийся в расплаве через ~ 8300 с после начала опыта: 1 — экспериментальные значения, 2 — аппроксимация экспериментальных данных первым членом ряда (3); *b* — релаксация мольной плотности Pb в расплаве на различных расстояниях от дна тигля: 28,45 (1), 4,45 (2) мм.

Таблица 1
Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в расплавах системы калий–свинец

Состав, ат. % Pb	Температура, К	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
30,0	722,0	$6,7 \pm 0,7$
30,0	795,5	$9,8 \pm 1,0$
30,0	880,5	$13,4 \pm 1,3$
30,0	971,9	$16,6 \pm 1,7$
40,0	814,7	$17,6 \pm 1,8$
40,0	891,0	$20,5 \pm 2,1$
40,0	971,3	$21,4 \pm 2,1$
50,0	932,1	$19,5 \pm 2,9$
66,7	763,7	$6,2 \pm 0,6$
66,7	864,3	$10,3 \pm 1,0$
66,7	964,1	$12,1 \pm 1,2$
84,4	659,8	$2,0 \pm 0,3$
84,4	820,4	$4,5 \pm 1,1$
84,4	966,3	$6,2 \pm 0,8$

формируется косинусообразный профиль плотности, а временные зависимости величин $\ln|n - n_{\infty}|$, снятые на различных высотах, становятся прямолинейными и имеют практически одинаковый наклон. Эти факты подтверждают работоспособность методики определения коэффициента взаимной диффузии, описанной выше.

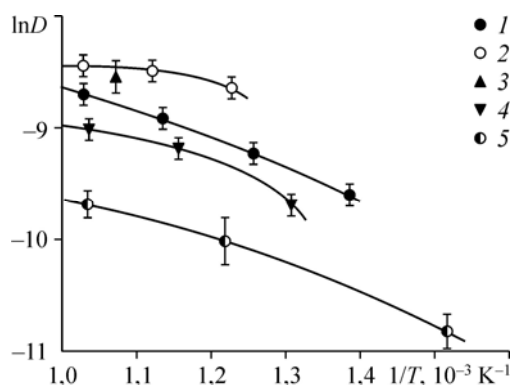
Результаты измерений D представлены в табл. 1 и на рис. 2. Как видно из рис. 2, температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии жидкой системы К–Pb не подчиняются закону Аррениуса (зависимости $\ln D$ от обратной температуры нелинейны). Для аппроксимации экспериментальных данных мы применили уравнение, использованное в работах [11, 12] для описания неаррениусовской температурной зависимости коэффициентов самодиффузии в переохлажденных расплавах:

$$D(T) = D_0 \exp[-Q/R(T-T_0)], \quad (4)$$

где $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная. Значения коэффициентов D_0 , Q и T_0 приведены в табл. 2.

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в расплавах калий–свинец.

Состав расплавов: 30 (1), 40 (2), 50 (3), 66,7 (4), 84,4 (5) ат. % Pb; линии — аппроксимация экспериментальных данных уравнением (4).



На рис. 3 показана оценочная зависимость коэффициента взаимной диффузии жидкой системы К–Pb от состава при температуре 879 К, построенная по данным настоящей работы. Максимум на зависимости $D(X)$, лежащий в области концентраций от 40 до 50 ат. % Pb, свидетельствует о существенном изменении структуры расплавов в этой области составов.

Для определения особенностей структуры жидких сплавов и растворов широко используется так называемая функция стабильности Даркена (Darken), $S = (\partial^2 \Delta G / \partial X^2)_{p, T}$, где ΔG — свободная энергия смешения Гиббса [13]. Положение максимумов на концентрационной зависимости функции стабильности указывает на вероятный состав ассоциатов в расплавах, а величина пиков характеризует сравнительную устойчивость ассоциатов. Зависимость $S(X)$ для жидкой системы К–Pb при 879 К была построена в работе [14] из экспериментальных данных по активности калия в расплавах. На этой зависимости имеется острый максимум при 48 ат. % Pb. Также в области 50 ат. % Pb наблюдается гигантский пик на концентрационной зависимости удельного электро-сопротивления жидкого сплава, где оно примерно в 40 раз выше, чем у чистого калия [15]. Согласно современным представлениям, эти явления связаны с образованием в жидкой

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (4) для температурных зависимостей коэффициентов взаимной диффузии в расплавах К–Pb

Состав, ат. % Pb	$D_0, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ Дж/моль}$	$T_0, \text{ К}$
30,0	54,4	5676,6	395,3
40,0	22,9	122,4	759,1
66,7	16,7	792,5	667,5
84,4	15,5	4190,9	414,2

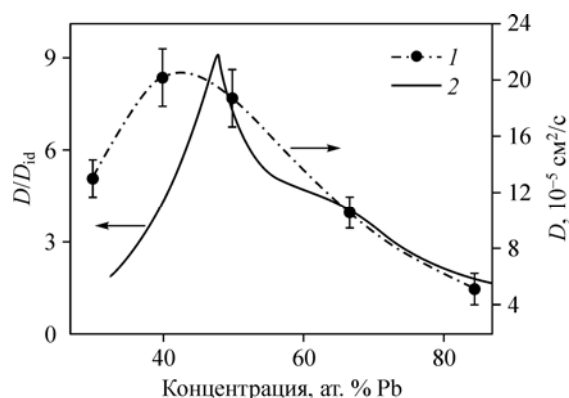


Рис. 3. Оценка концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии для жидкой системы К–Pb при 879 К.

1 — расчет D по температурным зависимостям, показанным на рис. 2, 2 — зависимость величины D/D_{id} от состава при 879 К, рассчитанная по формуле (5) с использованием зависимости $S(X)$ из работы [14].

системе калий–свинец комплексов K_4Pb_4 с частично ионным характером связи [16, 17]. Эти комплексы (структурные единицы Зинтля) представляют из себя тетраэдры $(Pb_4)^{4-}$, окруженные четырьмя положительно заряженными ионами калия K^+ . Концентрация таких комплексов максимальна в расплавах с составами, близкими к 50 ат. % Pb.

Коэффициент взаимной диффузии связан с функцией стабильности соотношением Даркена [18]:

$$(D/D_{id}) = (RT)^{-1}X(1 - X)S. \quad (5)$$

Здесь D_{id} — коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе с теми же самыми компонентами:

$$D_{id} = XD_K + (1 - X)D_{Pb}, \quad (6)$$

где D_i ($i = Pb, K$) — коэффициенты самодиффузии атомов компонентов в реальной системе (именуемые в англоязычной литературе как self-diffusion coefficients или tracer diffusion coefficients). Как правило, коэффициенты самодиффузии и, соответственно, D_{id} являются монотонными функциями состава (исключение составляют жидкие системы с особенностями на концентрационной зависимости вязкости). Используя зависимость $S(X)$ из работы [14] и соотношение (5), можно построить зависимость величины D/D_{id} от концентрации (см. рис. 3). Как видно, поведение $D(X)$ хорошо коррелирует с поведением D/D_{id} , и, соответственно, с $S(X)$. Таким образом, можно утверждать, что максимум на зависимости $D(X)$ для жидкой системы K–Pb связан с тенденцией к образованию ионных комплексов K_4Pb_4 в неомогенных расплавах с составами, близкими к 50 ат. % Pb. Упрощенно говоря, в таких расплавах помимо обычной “физической” диффузии протекает “химическая реакция” ($4K + 4Pb = K_4Pb_4$). Она ускоряет скорость гомогенизации расплава, что проявляется как увеличение коэффициента взаимной диффузии. Аналог этого явления — хорошо известный эффект ускорения массопереноса в неоднородных по составу жидких и газообразных растворах с химически реагирующими компонентами [19].

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость D_{id} для жидкой системы калий–свинец, построенная по нашим данным для D и величинам (D/D_{id}) , рассчитанным с помощью соотношения (5). Минимум на зависимости $D_{id}(X)$, расположенный в окрестности 50,0 ат. % Pb, указывает на особенности концентрационной зависимости вязкости в этой области концентраций. Это подтверждают данные работы [20] (см. рис. 5), согласно которым максимальное значение кинематической вязкости достигается в окрестности 50 ат. % Pb.

Полученные результаты по коэффициентам диффузии позволяют оценить концентрационную зависимость вязкости жидкой системы калий–свинец с помощью соотношения Стокса–Эйнштейна:

$$D_i = \frac{k_B T}{C \pi \eta r_i}, \quad (7)$$

где k_B — постоянная Больцмана, η — динамическая вязкость расплава, r_i , $i = Pb, K$ — радиус частицы, C — константа, которая зависит от гидродинамических

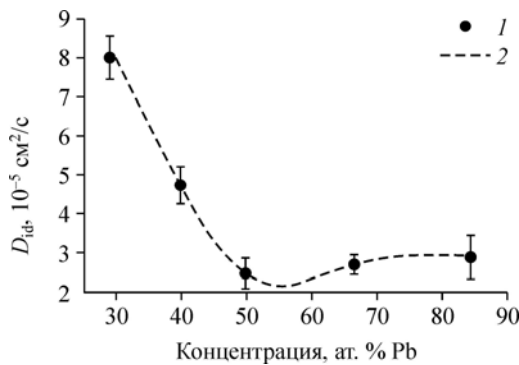


Рис. 4. Оценка концентрационной зависимости D_{id} для жидкой системы K–Pb при 879 K. 1 — расчет по данным для D и D/D_{id} , 2 — сплайн-аппроксимация расчетных точек.

Рис. 5. Концентрационная зависимость кинематической вязкости жидкой системы К–Рб при 879 К.

1 — оценка по формуле (8) настоящей работы с коэффициентом $C = 4$; данные работ: [20] — 2, [23] — 3, [24] — 4; 5 — сплайн-аппроксимация расчетных точек 1 с учетом справочных данных [23, 24] для чистых компонентов.

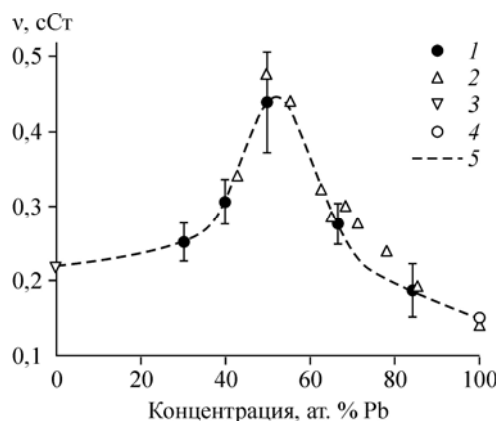
граничных условий и может варьироваться от 4 до 6 [21]. Из соотношения (7), с учетом (6), получаем

$$\eta = \frac{k_B T}{C \pi D_{id}} \left(\frac{X}{r_K} + \frac{(1-X)}{r_{Pb}} \right). \quad (8)$$

В качестве радиусов частиц мы использовали так называемые эмпирические атомные радиусы из работы [22]: $r_{Pb} = 180$ пм, $r_K = 220$ пм. Как видно из рис. 5, оценка вязкости расплавов К–Рб с помощью формулы (8) дает хорошее согласие с экспериментальными данными [20] при $C = 4$ (для пересчета динамической вязкости в кинематическую использовались данные по плотности из работы [7]). Границы погрешностей D_{id} и η на рис. 4, 5 приведены с учетом только ошибок измерений коэффициентов взаимной диффузии в настоящей работе (не учитывались погрешности зависимости $S(X)$ из работы [14], а также приближенный характер формулы (7)). Хорошее согласование полученных нами расчетных значений и экспериментальных данных из работ [20, 23, 24] указывает на надежность описанной выше методики оценки вязкости расплавов по данным о взаимной диффузии и термодинамическим свойствам.

Список литературы

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов В.А., Шимкевич А.Л. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики // Атомная энергия. 2002. Т. 92, № 1. С. 31.
2. Колокол А.С., Пономарев–Степной Н.Н., Шимкевич И.Ю., Шимкевич А.Л. МД-моделирование металлических расплавов в обоснование концепции конструирования жидкометаллических теплоносителей. Москва, 2003. 41 с. (Препринт / РНЦ «Курчатовский институт»; ИАЭ-6281/11).
3. 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.
4. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293 К–2300 К методом проникающего излучения // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
5. Khairulin R.A., Stankus S.V. The concentration dependences of molar volume, thermal expansion coefficient and interdiffusion coefficient for liquid lead–magnesium system // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 377. P. 501–505.
6. Khairulin R.A., Stankus S.V., Sorokin A.L. Determination of the two-melt phase boundary and study of the binary diffusion in liquid Bi–Ga system with a miscibility gap // J. Non-Crystalline Solids. 2002. Vol. 297. P. 120–130.
7. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов системы калий–свинец // Школа-конференция молодых ученых, посвященная памяти профессора С.В. Земскова, «Неорганические соединения и функциональные материалы»: Программа и тез. докл., 30 сентября–4 октября 2013 г. Новосибирск, 2013. С. 43.
8. De Groot S.R., Mazur P. Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962. 510 p.
9. Jost W. Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York: Academic Press, 1960. 652 p.
10. Binary Alloy Phase Diagrams [CD-ROM]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1996.
11. Brillo J., Pommrich A.I., Meyer A. Relation between self-diffusion and viscosity in dense liquids: New experimental results from electrostatic levitation // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. P. 165902 (4).



12. **Murarka R.K., Bagchi B.** Diffusion and viscosity in supercooled polydisperse system // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 67. P. 051504 (8).
13. **Морачевский А.Г.** Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий–свинец // *Журнал прикладной химии.* 1997. Т. 70, № 7. С. 1057–1071.
14. **Saboungi M.-L., Leonard S.R., Ellefson J.** Anomalous behavior of liquid K–Pb alloys: excess stability, entropy and heat capacity // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85. P. 6072–6081.
15. **Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W.** Electrical resistivities of liquid alkali–lead and alkali–indium alloys // *J. Phys. F.: Met. Phys.* 1985. Vol. 15. P. 899–910.
16. **Van der Lugt W.** Zintl ions as structural units in liquid alloys // *Phys. Scr.* 1991. Vol. 39. P. 372–377.
17. **Гантмахер В.Ф.** Химическая локализация // *Успехи физических наук.* 2002. Т. 172, № 11. С. 1283–1293.
18. **Soltwisch M., Quitmann D., Ruppertsberg H., Suck J.B.** Dynamic of concentration fluctuations in a hetero-coordinated binary liquid alloys // *Physical Review B.* 1983. Vol. 28. P. 5583–5598.
19. **Rajalo G., Petrovskaya T., Glushko M.** Mass transfer in a liquid–liquid ozonation process // *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 2001. Vol. 50. P. 18–27.
20. **Буссе–Мачукас В.Б., Морачевский А.Г., Маланина И.Б., Стаценко С.И.** Вязкость жидких сплавов системы свинец–калий // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 1975. № 2. С. 35–37.
21. **Evans D.F., Tominaga T., Davis H.T.** Tracer diffusion in polyatomic liquids // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 74. P. 1298–1305.
22. **Slater J.C.** Atomic radii in crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 41. P. 3199–3205.
23. **Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А.** Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Издательство стандартов, 1970. 487 с.
24. **Sobolev V.** Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 362. P. 235–247.

*Статья поступила в редакцию 26 ноября 2013 г.,
после доработки — 3 декабря 2013 г.*