

УДК 536.41:669.45'882

Плотность сплава калий–свинец эвтектического состава*

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

¹Новосибирский государственный университет

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

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения исследована температурная зависимость плотности сплава калий–свинец эвтектического состава (90,7 ат. % Pb) в интервале температур 293–950 К твердого и жидкого состояний. Впервые непосредственно измерен скачок плотности при фазовом переходе твердое тело–жидкость. Получены аппроксимационные зависимости для плотности и проведено сравнение данных настоящей работы с результатами других авторов. Разработаны таблицы температурных зависимостей термических свойств сплава во всем интервале измерений и оценены их погрешности.

Ключевые слова: плотность, эвтектика калий–свинец, кристаллизация, плавление, гамма-метод.

Введение

В настоящее время ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по проекту 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], небольшие 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 сплав калий–свинец эвтектического состава (90,7 ат. % Pb) в качестве потенциального теплоносителя для ядерных реакторов нового поколения [2]. Однако многие теплофизические свойства этого сплава, как и всей системы K–Pb в целом, исследованы недостаточно надежно и подробно. Более того, данные по плотности сплава калий–свинец, содержащего 90,7 ат. % Pb, вообще отсутствуют как для жидкого, так и для твердого состояний. Есть лишь данные по расплавам с близким содержанием свинца: 91,03 [3], 90,25 [4] и 91,1 [5] ат. % Pb. Расхождения между результатами

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 8073 “Теплофизические свойства перспективных жидкометаллических теплоносителей и конструкционных материалов для ядерных реакторов на быстрых нейтронах”) и РФФИ (проект № 12-08-00192_a).

этих работ по плотности достигают 2 %, а по коэффициенту теплового расширения — 20 %. Плотность твердых сплавов К–Pb и скачок плотности при переходе твердое тело–жидкость ранее не измерялись.

Согласно литературным данным, на фазовой диаграмме системы калий–свинец имеются две эвтектические точки [6, 7]. Параметры эвтектики с малым содержанием калия следующие: температура кристаллизации — 545 К [6] или 550 К [7], концентрация — 98,1 вес (90,7 ат.) % Pb [6, 7]. Как видно, данные различных авторов неплохо согласуются между собой.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование плотности и теплового расширения сплава системы К–Pb эвтектического состава (90,7 ат. % Pb) в интервале температур 293–950 К твердого и жидкого состояний. Кроме того, был измерен скачок плотности при переходе твердое тело–жидкость.

Методика и экспериментальная техника

Термические свойства сплава и изменения плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в работах [8, 9]. В качестве источника излучения использовался изотоп цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с активностью 50 ГБк. Измерительная ячейка была изготовлена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 25 мм, и крышки с тонкостенной защитной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопары проверялась по точкам кристаллизации чистых натрия, олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1 К.

Свинец (чистота 99,99 %), использовавшийся для приготовления сплава, первоначально переплавлялся в атмосфере чистого аргона (99,992 об. %). После этого поверхность слитка очищалась от пленок окислов. Калий (99,996 %) подвергался дополнительной очистке методом дистилляции в вакууме. Массы навесок калия и свинца (2,790 и 144,180 г соответственно), необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью 2–3 мг. Составной образец помещался в тигель, так что свинец располагался в его нижней части. Защитная гильза термопары погружалась в образец на глубину 30–35 мм. Все эти операции проводились в атмосфере аргона. Затем тигель вакуумировался и герметизировался*. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь также вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Образец плавился, нагревался до 950 К и выдерживался при этой температуре несколько часов с целью гомогенизации. Однородность расплава контролировалась его сканированием, т. е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. Затем в ходе охлаждения определялась температурная зависимость плотности сплава в жидком и твердом состояниях, а также скачок плотности при фазовом переходе. Скорость охлаждения составляла 2–3 К/мин в однофазных областях и не более 0,3 К/мин в области кристаллизации.

Расчет плотности жидкого сплава ρ_m проводился по абсолютному варианту гамма-метода [10]:

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

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

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

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 калия μ взят из работы [11], а для свинца — определен экспериментально [12] на специально изготовленных для этой цели твердых образцах с хорошо известными геометрическими размерами.

Плотность твердого сплава ρ_c рассчитывалась по формуле:

$$\rho_c(T) = \rho_0(T_0) \left\{ \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_0)/J(T_0)]} \right\}^{3/2}, \quad (2)$$

где в качестве опорной плотности ρ_0 бралась плотность сплава при максимальной температуре твердого состояния. Значение ρ_0 в (2) рассчитывалось по формуле для жидкого состояния (1), т. к. диаметр твердого образца сразу после кристаллизации совпадает с внутренним диаметром тигля.

Результаты и обсуждение

Было проведено два эксперимента (далее они обозначаются как «охлаждение 1» и «охлаждение 2») по определению температурной зависимости плотности сплава К-Рб эвтектического состава (90,7 ат. % Рb). В первом опыте ось пучка излучения проходила в 17,3 мм от дна ячейки, а во втором — в 5,8 мм. Результаты измерений приведены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно, данные по плотности образца в жидком состоянии, полученные в двух опытах, практически совпадают, что говорит о высокой гомогенности

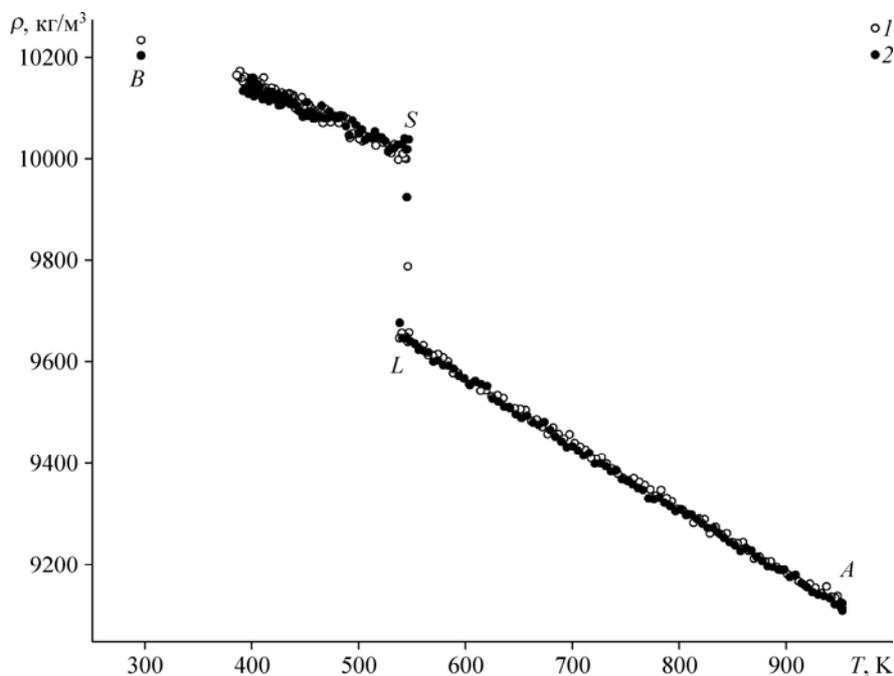


Рис. 1. Экспериментальные данные по плотности сплава $\text{K}_{9,3}\text{Pb}_{90,7}$.

1 — охлаждение 1, 2 — охлаждение 2. AL — жидкое состояние, LS — кристаллизация, SB — твердое состояние.

Таблица 1

Результаты измерений термических свойств сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ в твердом и жидком состояниях

Эксперимент	$\rho_m(T_L)$, кг/м ³	$\beta_m(T_L)$, 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	$\rho_c(293)$, кг/м ³	$\beta_c(293)$, 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	$\delta\rho_f$, %
Охлаждение 1	9633 ± 3	13,23 ± 0,12	10228 ± 7	6,66 ± 1,01	3,60 ± 0,11
Охлаждение 2	9629 ± 3	13,29 ± 0,11	10199 ± 8	5,93 ± 1,16	3,83 ± 0,14
Средневзвешенное значение	9631 ± 19	13,26 ± 0,16	10214 ± 61	6,36 ± 1,08	3,72 ± 0,37

Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая. Доверительная вероятность — 95 %. β_m , β_c — объемные коэффициенты теплового расширения жидкого и твердого сплавов, соответственно.

расплава. Совместная обработка данных двух экспериментов дала уравнение для температурной зависимости плотности жидкого сплава:

$$\rho_m(T) = 9631 - 1,277 (T - 545,3), \text{ кг/м}^3. \quad (3)$$

Случайные погрешности плотности и объемного коэффициента теплового расширения (КТР) расплава вблизи точки кристаллизации составили, соответственно, 0,03 % и 0,8–0,9 % (для доверительной вероятности 95 %). Общая погрешность, включающая доверительные границы неучтенных систематических ошибок, существенно выше: 0,2 % и 1,2 %.

Кристаллизация расплава начиналась из переохлажденного на 9–10 К состояния и после рекалесценции протекала практически при постоянной температуре. Максимальная температура рекалесценции составила $T_L = 545,3 \pm 1,0$ К и была принята нами за температуру ликвидуса. Величина T_L в пределах погрешности совпала со значением эвтектической температуры, приведенной в работе [6]: $T_L = 545$ К.

Сканирование твердого образца показало его достаточно высокую макроскопическую однородность. Перепады плотности по высоте образца не превышали 1,2 % (что соответствует перепаду концентрации ≈ 1 ат. %), а усредненные по высоте величины ρ_c для двух экспериментов совпали в пределах 0,3 %. Незначительные ликвационные эффекты при кристаллизации указывают на то, что состав сплава действительно близок к эвтектическому. Данные обоих экспериментов аппроксимировались полиномом второй степени. Коэффициенты полинома вычислялись методом наименьших квадратов. В итоге получена следующая температурная зависимость плотности для твердого состояния:

$$\rho_c(T) = 10214,4 - 0,6499 (T - 293,15) - 0,00075 (T - 293,15)^2, \text{ кг/м}^3. \quad (4)$$

Погрешности плотности и КТР для твердого сплава существенно выше, чем для расплава, и достигают, соответственно, 0,6 и 17 % (см. табл. 2). Это связано с неомогенностью твердого образца, относительно коротким исследованным температурным интервалом и нелинейной температурной зависимостью плотности в твердом состоянии.

Расчитанный по уравнениям (3), (4) относительный скачок плотности при плавлении эвтектики $\delta\rho_f$ составил:

$$\delta\rho_f = \frac{\rho_c(T_L) - \rho_m(T_L)}{\rho_c(T_L)} = (3,72 \pm 0,37) \%. \quad (5)$$

Величина $\delta\rho_f$ несколько больше скачка плотности при плавлении чистого свинца (3,3 %) [13].

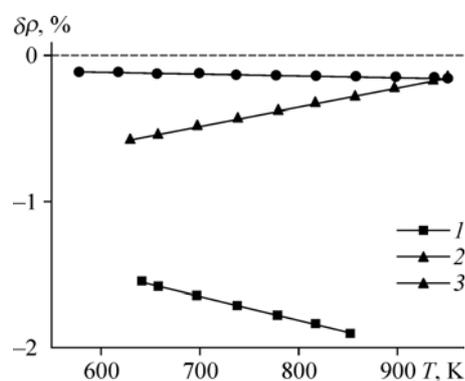
Таблица 2

Термические свойства сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ в твердом и жидком состояниях

Состояние	T, К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293	10214	6,4	0,6	17
	300	10210	6,5	0,6	17
	350	10175	7,2	0,6	11
	400	10136	8,0	0,5	5
	450	10094	8,8	0,5	4
	500	10048	9,6	0,5	7
	545,3	10003	10,3	0,4	10
Расплав	545,3	9631	13,3	0,2	1,2
	550	9625	13,3	0,2	1,2
	600	9561	13,4	0,2	1,2
	650	9497	13,5	0,2	1,2
	700	9434	13,5	0,2	1,2
	750	9370	13,6	0,2	1,2
	800	9306	13,7	0,2	1,2
	850	9242	13,8	0,3	1,2
	900	9178	13,9	0,3	1,2
	950	9114	14,0	0,3	1,2

Рис. 2. Относительные отклонения литературных данных по плотности жидких сплавов калий–свинец с составами, близкими к эвтектическому, от плотности расплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$, рассчитанной по уравнению (3).

Данные работ: 1 — [3] (91,03 ат. % Pb), 2 — [4] (90,25 ат. % Pb), 3 — [5] (91,1 ат. % Pb).



Как видно из рис. 2, значения плотности расплавов калий–свинец, полученные в работах [4] (90,25 ат. % Pb) и [5] (91,1 ат. % Pb), неплохо согласуются с зависимостью (3). Однако величины ρ_m из работы [3] (91,03 ат. % Pb)

заметно отклоняются от наших данных (причем это отклонение отрицательно, несмотря на немного большее содержание свинца, и доходит до 2 %) и, очевидно, отягощены существенными систематическими погрешностями.

В табл. 2 приведена рекомендуемая температурная зависимость плотности сплава калий–свинец, содержащего 90,7 ат. % Pb, в твердом и жидком состояниях вместе с оцениваемыми погрешностями.

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. 31–42.
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. (Препр. / Российский науч. центр «Курчатовский институт»; ИАЭ-6281/11).
3. Tumidajski P.J. Densities of liquid K–Pb alloys by a dilatometric method // Canadian Metallurgical Quarterly. 1991. Vol. 30, No. 4. P. 271–273.
4. Saar J., Ruppertsberg H. Specific heat of liquid K/Pb alloys calculated from $(\partial p / \partial T)_S$ and $\rho(T)$ data // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 1988. Bd. 156, S. 587.
5. Буссе–Мачукас В.Б., Морачевский А.Г. Плотность жидких сплавов систем свинец–натрий и свинец–калий // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 33.

6. **Binary Alloy Phase Diagrams** [CD-ROM]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1996.
7. **Hansen M., Anderko K.** Constitution of Binary Alloys. N.Y.: McGraw-Hill, 1958. 1305 p.
8. **Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С.** Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // ТВТ. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
9. **Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.** Thermal properties of Al_2O_3 in the melting region // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 309–316.
10. **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.
11. **Немец О.Ф., Гофман Ю.В.** Справочник по ядерной физике. Киев: Наукова думка, 1975. 414 с.
12. **Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N., Mozgvoi A.G.** The density and the binary diffusion coefficients of liquid Na–Pb alloys with a low content of lead // Proc. of the 9th Asian Thermophysical Properties Conf., Beijing, China, October 19–22, 2010. Beijing, 2010. Paper Number: 109037. 4 p. (CD-ROM).
13. **Станкус С.В.** Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Новосибирск, 1991. 78 с. (Препр. / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики; № 247-91).

Статья поступила в редакцию 9 апреля 2012 г.