Теплофизика и аэромеханика, *2022*, *том 29*, *№ 4*

УДК 621.311.25(06)

Теплопроводность свинца в диапазоне температур 350 –1000 °С

А.Б. Круглов, В.И. Рачков, И.Г. Меринов, В.С. Харитонов, Л.П. Паредес

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

E-mail: ABKruglov@mephi.ru

В статье представлены результаты измерения методом импульсного нагрева коэффициента теплопроводности свинца в диапазоне температур 350 – 1000 °С. Описана методика обработки экспериментальных результатов. Приведена оценка погрешности экспериментальных данных. Показано, что различие в содержании примесей в образцах свинца не оказало существенного влияния на коэффициент теплопроводности расплава свинца. Отклонение экспериментальных данных по теплопроводности свинца от предложенной интерполирующей зависимости не превышает ±2 %. Проведено сравнение полученных данных с известными рекомендуемыми зависимостями для расчета коэффициента теплопроводности свинца.

Ключевые слова: метод импульсного нагрева, коэффициент теплопроводности свинца, примеси в свинце, термическое сопротивление контакта расплава свинца и стали.

Введение

В проектах быстрых реакторов нового поколения, а также ядерных систем с ускорителями предусматривается использование тяжелых жидкометаллических теплоносителей [1, 2]. В этой связи возникла потребность в новых прецизионных данных по теплофизическим свойствам жидкометаллических теплоносителей в диапазоне 20 – 1000 °С, расширяющих и уточняющих имеющуюся информацию. Так, в работах [3 – 7] были представлены в том числе данные по теплопроводности свинца, которые используются при моделировании теплогидравлических процессов в ядерных реакторах и теплообменниках со свинцовым теплоносителем.

Анализ экспериментальных данных по теплопроводности свинца, опубликованных к настоящему времени, показал, что результаты, полученные разными авторами, заметно отличаются, особенно при использовании высоких температур. Эти отличия, по мнению авторов работ [3 – 7], связаны как с недостаточной точностью ранее выполненных экспериментов, так и с методическими погрешностями, возможными при измерениях теплопроводности жидких металлов по различным методикам, особенно в высокотемпературной области. Также источником рассогласований данных известных экспериментов может являться различие состава примесей в исследуемых образцах.

© Круглов А.Б., Рачков В.И., Меринов И.Г., Харитонов В.С., Паредес Л.П., 2022

Как показали исследования [3 – 7], значительную погрешность в результаты измерений теплопроводности жидких металлов могут вносить термические сопротивления контакта расплава с поверхностями измерительных ячеек экспериментальных установок, которые возникают из-за ограниченного смачивания свинцом поверхностей контакта, а также выхода к поверхностям контакта газов, содержащихся в расплаве и металле измерительной ячейки.

Существенным обстоятельством, осложняющим анализ точности методик измерений, является отсутствие сертифицированных стандартных образцов теплопроводности жидких тел для температур до 1000 °С. Таким образом, погрешность экспериментальной методики может быть оценена только на основе анализа процесса теплопередачи в измерительной ячейке экспериментальной установки.

Влияние части отмеченных факторов на результаты измерений теплопроводности свинца можно оценить, привлекая к анализу результаты измерений, полученных единым методом на образцах свинца с известным по результатам химического анализа содержанием примесей.

В настоящей работе представлены новые данные по теплопроводности свинца в диапазоне температур 350 – 1000 °С. Приведена оценка погрешности используемой экспериментальной методики.

Состав образцов свинца

Измерения коэффициента теплопроводности свинца проводились для трех образцов технически чистого свинца. С целью уточнения их химического состава было выполнено исследование методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), результаты которого представлены в таблице. Видно, что, согласно ГОСТ 3778, по массовому содержанию примесей образец № 1 соответствует свинцу марки С1, а образцы № 2 и 3 — свинцу марки С0.

Таблица

Состав образцов свинца в масс. %

Элемент	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Pb	99,99082	99,99390	99,99615
Bi	0,0022	0,0027	<0,001
Fe	0,004	0,0002	0,0002
Mg	0,00008	0,00025	0,00005
Cu	0,0001	0,0001	<0,00005
As	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0004
Sn	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0005
Ag	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Sb	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0005
Zn	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Ca	0,0002	0,00025	0,00035
Na	< 0,0008	< 0,0008	< 0,0006
Сумма примесей	0,00918	0,00610	0,00385

Экспериментальная установка и измерительная ячейка

Измерения коэффициента теплопроводности свинца были выполнены на установке LFA 457 Microflash методом импульсного лазерного нагрева при атмосферном давлении. В экспериментах осуществлялись нагрев нижней поверхности тигля измерительной ячейки (рис. 1) импульсом лазерного излучения и регистрация изменения во времени

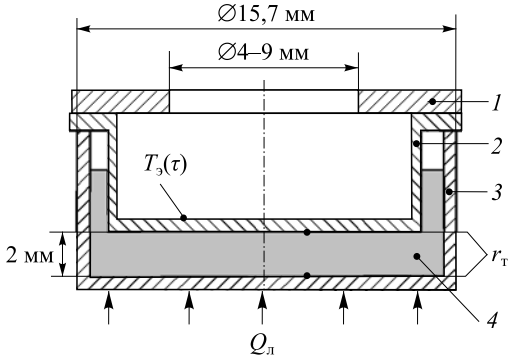

Рис. 1. Измерительная ячейка.
1 — диафрагма, *2*, *3* — крышка и донышко тигля, *4* — расплав исследуемого металла, $r_т$ — термическое сопротивление контактов расплава и поверхностей измерительной ячейки.

температуры верхней поверхности крышки тигля с помощью инфракрасного датчика. Толщина зазора между крышкой и донышком тигля выбиралась из условия отсутствия конвективного переноса в слое расплава свинца.

В работе использовались измерительные ячейки из стали марки 12Х18Н10Т. Выбор данного материала для изготовления ячеек объясняется его удовлетворительной коррозионной стойкостью к расплаву свинца при температуре 1000 °С и наличием прецизионных данных в диапазоне температур экспериментов по удельной теплоемкости, теплопроводности и коэффициенту линейного термического расширения [8 – 10].

Методика проведения измерений

Каждый из образцов свинца после механического удаления оксида свинца с его поверхности загружался в измерительную ячейку, которая помещалась в установку. Перед началом измерений последовательно проводились следующие подготовительные операции: нагрев и кратковременная выдержка рабочего объема установки при температуре 400 °С в форвакууме, запуск в рабочий объем аргона, нагрев до температуры 800 – 900 °С, выдержка при этой температуре в течение 30 – 60 минут для уменьшения термического сопротивления контакта расплава свинца с внутренней поверхностью стального тигля $r_т$ до значений, существенно меньших термического сопротивления слоя свинца в измерительной ячейке. Снижение $r_т$ отслеживалось по увеличению эффективной температуропроводности измерительной ячейки, рассчитываемой по программе обработки данных установки LFA 457 Microflash.

После завершения подготовительного этапа проводилась регистрация изменений во времени температуры верхней поверхности крышки тигля в последовательных циклах нагревов и охлаждений. Измерения осуществлялись при изменении с шагом в 50 °С температуры свинца в измерительной ячейке в интервале от 350 до 1000 °С. Для проверки воспроизводимости результатов выполнялось несколько измерений при каждом значении температуры и оценивался разброс данных, который не превышал ± 2 %.

Для последующего определения коэффициента теплопроводности свинца использовались термограммы экспериментов, в которых значения теплопроводности не менялись при охлаждении и нагреве.

Определение коэффициента теплопроводности свинца

Значения коэффициентов теплопроводности расплава свинца $\lambda_р$ определялись в результате совместной обработки экспериментальных $T_э(\tau)$ и расчетных $T_р(\tau)$ термограмм для средних в пределах площади диафрагмы значений температуры поверхности крышки измерительной ячейки (рис. 1). Расчетные термограммы рассчитывались с помощью разработанной в среде FlexPDE [11] численной модели теплопередачи в измерительной

ячейке для зависящей от времени энергии излучения лазера с постоянной в пределах донышка ячейки плотностью теплового потока.

Выполненный с помощью численной модели, предварительный анализ показал, что на начальном временном интервале нагрева $0{,}5\cdot\tau_{0,5} \le \tau \le \tau_{0,5}$ ($\tau_{0,5}$ — время достижения половины подогрева) термограмма процесса определяется в основном теплофизическими параметрами компонент ячейки ($\lambda_р$, $r_т$), а также ее геометрией и слабо зависит от теплоотдачи от поверхности ячейки.

Теплопроводность расплава свинца $\lambda_р$ определялась в результате минимизации среднеквадратичного отклонения нормированной расчетной термограммы $\theta_р(\tau) = (T_р(\tau) - T_р(0))/\Delta T_{pmax}$ от экспериментальной $\theta_э(\tau)$ на начальном временном участке (см. рис. 2). Определенное таким образом значение $\lambda_р$ принималось в качестве результата измерения коэффициента теплопроводности свинца при соответствующей температуре.

Погрешность результатов измерений

В используемой экспериментальной методике результаты измерения коэффициента теплопроводности свинца $\lambda_р$ зависят от значений параметров в расчетной модели теплопередачи в измерительной ячейке:

$$\lambda_р = \Lambda\,(r_т, c_р, \rho_р, \lambda_{ст}, c_{ст}, \rho_{ст}, \Delta_р, \Delta_{кр}, \Delta_д, \alpha), \qquad (1)$$

где $r_т$ — термическое сопротивление контактов расплава с ячейкой (рис. 1), $c_р$, $\rho_р$ — теплоемкость и плотность расплава, $\lambda_{ст}$, $c_{ст}$, $\rho_{ст}$ — теплопроводность, теплоемкость и плотность стали ячейки соответственно, $\Delta_р$, $\Delta_{кр}$, $\Delta_д$ — толщины слоя расплава, крышки и донышка тигля, α — коэффициент теплоотдачи от поверхности ячейки в окружающую среду.

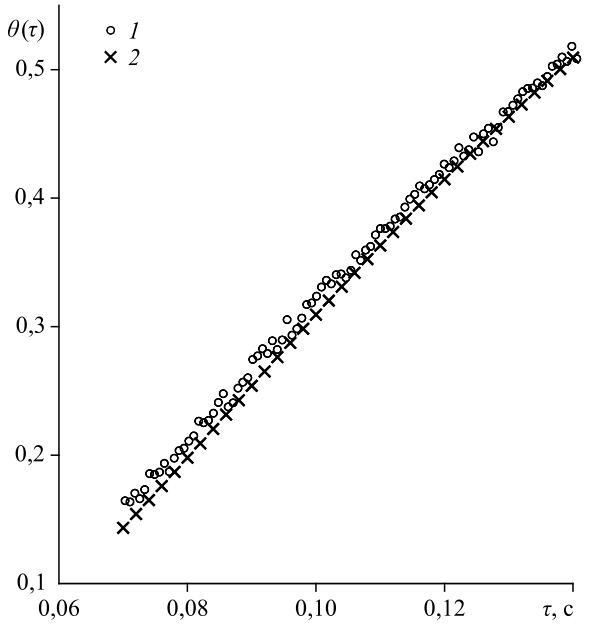

Рис. 2. Экспериментальная $\theta_э(\tau)$ (*1*) и расчетная $\theta_р(\tau)$ (*2*) термограммы для образца свинца № 1 при T = 950 °С на начальном временном участке $0{,}07 \le \tau \le 0{,}135$ с.
Расчетная термограмма получена при λ_{Pb} = 22,94 Вт/(м·К), $r_т$ = 0.

Все перечисленные переменные являются независимыми, поэтому дисперсия σ_λ^2 значений $\lambda_р$ записывается через дисперсии σ_i^2 переменных (1) как

$$\sigma_\lambda^2 = \sum \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 . \qquad (2)$$

При $r_т = 0$ на основании формулы (2) получено, что среднее квадратичное отклонение значений теплопроводности свинца $\lambda_{р0}$ составляет $\sigma_{\lambda 0} = 0{,}625$ Вт/(м·К). Тогда при доверительной вероятности 0,95 получаем доверительный интервал $\Delta_{\lambda 0} = 2\sigma_{\lambda 0} = 1{,}25$ Вт/(м·К), а относительная погрешность измерений коэффициента теплопроводности $\varepsilon_{\lambda 0} = \Delta_{\lambda 0} / \lambda_{р0} = 6$ %.

Анализ расчетных термограмм показал, что при толщине слоя расплава 2 мм величина термического сопротивления $r_т$, не превышающая значения $1 \cdot 10^{-6}$ (м^2·К)/Вт, не влияет на термограммы изменения во времени температуры верхней поверхности крышки тигля. В этих условиях погрешность измерений коэффициента теплопроводности расплава составила бы $\varepsilon_\lambda = \Delta_\lambda / \lambda_р = \varepsilon_{\lambda 0} = 6$ % [5, 7]. Однако оценки $r_т$, проведенные по рассогласованию значений теплопроводности свинца для разных загрузок в одной и той же измерительной ячейке, показали, что термическое сопротивление контакта расплава и поверхностей измерительной ячейки могло достигать значения $2 \cdot 10^{-6}$ (м^2·К)/Вт. Термические сопротивления такой величины дают дополнительный вклад в погрешность измерений $\varepsilon_r \le 2$ %.

В постановке задачи для определения расчетной термограммы использовалось предположение о постоянстве плотности потока энергии по радиусу луча лазера. Для проверки обоснованности этого допущения были сопоставлены результаты измерения коэффициента теплопроводности расплава свинца для двух диаметров диафрагмы измерительной ячейки. Результаты показали, что данное упрощение приводит к дополнительному вкладу в погрешность измерения теплопроводности расплавов $\varepsilon_л$, не превышающему 1 %. Суммируя полученные составляющие погрешности ε_λ, ε_r, $\varepsilon_л$, определим итоговую оценку неопределенности измеренных значений коэффициента теплопроводности расплава свинца:

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\lambda 0} + \varepsilon_r + \varepsilon_л \le 9\ \%. \qquad (3)$$

Результаты измерений

На рис. 3 приведены результаты измерений коэффициента теплопроводности расплава свинца для образцов № 1 – № 3. В экспериментах использовалась диафрагма измерительной ячейки с диаметром $d_з = 4$ мм (см. рис. 1). Представленные на рис. 3 данные совпадают с точностью до ±2 % и могут быть описаны единой интерполирующей зависимостью

$$\lambda_{Pb} = 10{,}415 + \\ + 0{,}0160 \cdot T - 3{,}341 \cdot 10^{-6}\, T^2 . \qquad (4)$$

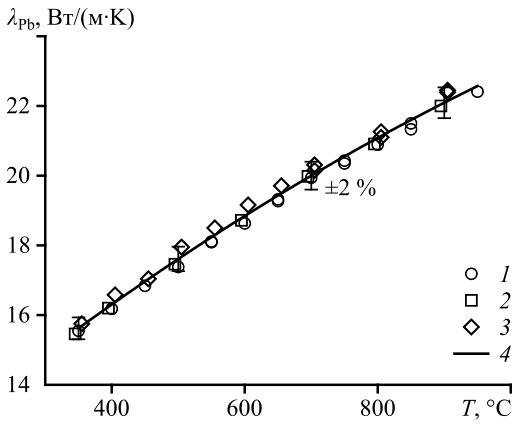

Рис. 3. Теплопроводность свинца для образцов.
Образцы № 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*); *4* — интерполяция, обобщающая результаты измерений.

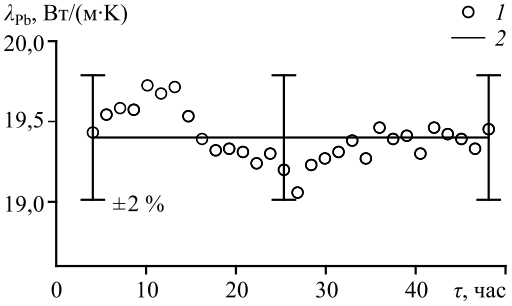

Рис. 4. Результаты измерения теплопроводности образца № 1 при изотермической выдержке при T = 650 °C.
1 — экспериментальные данные, *2* — среднее значение.

При этом следует отметить, что коэффициент теплопроводности свинца для образца № 3, который имел наименьшее количество примесей — менее 0,00385 масс. %, приблизительно на 1 – 2 % больше значений коэффициента теплопроводности для образцов № 1 и № 2, содержащих соответственно 0,00918 и 0,0061 масс. % примесей. Полученный результат позволяет заключить, что фактором, определяющим теплопроводность свинца, является рассеяние носителей энергии (в основном электронов и в меньшей степени фононов) на неупорядоченной структуре жидкого металла, а примеси привносят лишь малое возмущение.

Для проверки возможного влияния на результаты измерения коэффициента теплопроводности растворения в расплаве свинца компонентов стали, а также изменения термического сопротивления контакта расплава с поверхностью измерительной ячейки было исследовано изменение теплопроводности расплава образца № 1 в ходе изотермической выдержки измерительной ячейки при температуре 650 °C в течение 48 часов после плавления (см. рис. 4). Видно, что за 48 часов выдержки измерительной ячейки при температуре 650 °C уменьшения теплопроводности расплава свинца не произошло.

Вместе с тем следует заметить, что равновесный примесный состав свинцового теплоносителя в реакторе определяется как наличием источников примесей в контуре, так и выбранной технологией. Теплоноситель может содержать продукты коррозионно-эрозионного взаимодействия теплоносителя и внутриреакторных устройств, окислы свинца. Поэтому для уточнения влияния примесей на теплопроводность теплоносителя могут потребоваться дополнительные измерения коэффициента теплопроводности с использованием образцов свинцового теплоносителя, отобранных из первого контура реактора.

Анализ результатов

Результаты представленного исследования совместно с опубликованными ранее данными по теплопроводности свинца С1 [7] приведены на рис. 5. Видно, что данные работы [7] по теплопроводности свинца С1 на 10 – 12 % превышают результаты, полученные в настоящем исследовании. Наблюдаемое рассогласование связано с использованием при обработке экспериментального материала разных рас-

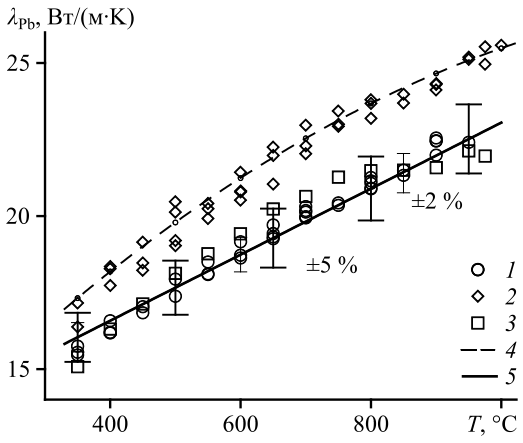

Рис. 5. Результаты измерений теплопроводности свинца.
1 — образцы № 1 – 3 при расчетах по средней температуре диафрагмы, *2*, *3* — свинец С1 [7] при расчетах по температуре центра диафрагмы и по средней температуре диафрагмы соответственно, *4* — интерполирующая зависимость для свинца высокой чистоты С00 [5], *5* — зависимость П.Л. Кириллова [3].

четных методик. В работе [7] использовалась методика, в которой термограммы рассчитывались для центра диафрагмы измерительной ячейки, температура которого имела максимальное значение, в то время как в эксперименте регистрировались термограммы для средней температуры в пределах площади диафрагмы. Поэтому в настоящем исследовании теплопроводность свинца определялась в результате минимизации отклонения расчетных термограмм для средней температуры в пределах площади диафрагмы от экспериментальных термограмм.

После обработки экспериментальных результатов [7] по представленной в настоящей статье уточненной методике было получено, что данные по теплопроводности свинца С1 из работы [7] согласуются в пределах ± 5 % с результатами настоящего исследования (см. рис. 5).

Также следует отметить, что отклонение новых данных по теплопроводности свинца, полученных в настоящей работе, от линейной корреляции, предложенной П.Л. Кирилловым [3]:

$$\lambda_{\mathrm{Pb}} = 12{,}26 + 0{,}0108 \cdot T, \tag{5}$$

и зависимости, которая рекомендуется для расчета теплопроводности свинца в справочниках [4, 6]:

$$\lambda_{\mathrm{Pb}} = 12{,}20 + 0{,}011 \cdot T, \tag{6}$$

не превышает ± 2 %.

Заключение

Импульсным методом с использованием усовершенствованной методики обработки результатов экспериментов проведено измерение в интервале температур 350 – 1000 °С теплопроводности образцов свинца, массовое содержание примесей в которых соответствовало маркам свинца С1 и С0. Анализ источников погрешности используемой методики показал, что неопределенность результатов измерения теплопроводности расплава свинца не превосходит 9 %.

Результаты измерений продемонстрировали, что различие в содержании примесей в образцах свинца в пределах от 0,00918 до 0,00385 масс. % не оказало существенного влияния на коэффициент теплопроводности расплава свинца. Отклонение экспериментальных данных по теплопроводности свинца от предложенной интерполирующей зависимости не превышает ± 2 %.

Список литературы

1. **Адамов Е.О., Рачков В.И.** Новая технологическая платформа формирования национальной стратегии развития ядерной энергетики // Изв. РАН. Энергетика. 2017. № 2. С. 3–12.
2. **Glatz J-P.** European commission contributions to the development of safe and sustainable fast reactor systems // Proceedings of an Intern. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17), Yekaterinburg, Russian Federation, 26–29 June, 2017. P. 80–87.
3. **Bobkov V.P., Fokin L.R., Petrov E.E., Popov V.V., Rumiantsev V.N., Savvatimsky A.I.** Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: a tutorial and collection of data, IAEA / Ed. P.L. Kirillov. Vienna, 2008. P. 88.
4. **Sobolev V.** Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV. Scientific Report SCK-CEN-BLG-1069. 2010. P. 143–147.
5. **Савченко И.В.** Экспериментальное исследование теплопроводности и температуропроводности расплавов легкоплавких металлов и сплавов методом лазерной вспышки: дис…. канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. Новосибирск, 2011. 128 с.

6. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies // Nuclear Sci. NEA No. 7268. 2015. P. 118–122.

7. Круглов А.Б., Круглов В.Б, Рачков В.И., Стручалин П.Г., Харитонов В.С., Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н. Методика измерения теплопроводности жидкого свинца в диапазоне температур 350–1000 °С // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 4. С. 596–600.

8. Таблицы стандартных справочных данных. Стали 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т. Удельная теплоемкость и удельная энтальпия в диапазоне температур 400 – 1380 К при атмосферном давлении. ГСССД 32-82. М.: Изд-во стандартов, 1983. 9 с.

9. Таблицы стандартных справочных данных. Сталь нержавеющая марки 12Х18Н10Т. Теплопроводность при температурах 340 –1100 К. ГСССД 165-94. М.: Изд-во стандартов, 1994. 10 с.

10. Таблицы стандартных справочных данных. Молибден, монокристаллическая окись алюминия, сталь 12Х18Н10Т. Температурный коэффициент линейного расширения. ГСССД 59-83. М.: Изд-во стандартов, 1984. 6 с.

11. PDE Solutions Inc [Электронный ресурс] https://www.pdesolutions.com/index.html (дата обращения: 17.05.2022).

Статья поступила в редакцию 27 декабря 2021 г.,
после доработки — 7 февраля 2022 г.,
принята к публикации 22 марта 2022 г.