

УДК 532.526

Температурные зависимости кинематической вязкости жидких висмута, свинца и их взаимных растворов

М.А. Гузачев¹, Н.Ю. Константинова¹, П.С. Попель¹, А.Г. Мозговой²

¹*Уральский государственный педагогический университет,
Екатеринбург*

²*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

E-mail: mag85@bmail.ru

Приведены результаты измерения температурных зависимостей кинематической вязкости в расплавах системы Вi-Pb. Измерения проводились в интервале температур между ликвидусом и 1400 К. Отличительной особенностью экспериментов было их проведение в режиме нагрева после плавления образца и последующего охлаждения. По экспериментально найденным температурным зависимостям кинематической вязкости рассчитаны значения вязкости при фиксированных температурах, а также энергии активации вязкого течения. Особое внимание обращено на несовпадение кривых, полученных в режимах нагрева и охлаждения. Указанная аномалия объясняется с позиции представлений о метастабильной микрогетерогенности изученных расплавов.

Ключевые слова: расплавы свинец-висмут, кинематическая вязкость, энергия активации вязкого течения, микрогетерогенность.

ВВЕДЕНИЕ

В перспективных планах развития атомной энергетики России на первую половину XXI века [1] важная роль отводится ядерным реакторам на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем в первичном контуре.

В связи с этим экспериментальное исследование теплофизических свойств тяжелых жидкометаллических теплоносителей, к которым относятся, в частности, висмут, свинец и их эвтектический сплав, и разработка рекомендуемых справочных данных важны для проектировщиков и создателей реакторов-бридеров на быстрых нейтронах. Одним из наиболее важных и информативных свойств является кинематическая вязкость (ν). Значения ν определяют режимы течения жидкости по трубам теплообменных аппаратов. Кроме того, результаты исследования вязкости в широком интервале температур полезны для расчета запаса прочности проводящих систем реактора в критических и внештатных ситуациях.

Ранее измерения кинематической вязкости расплавов висмут-свинец проводились в работах [2, 3, 4], но в большинстве случаев исследовались жидкие Вi, Pb, а также их взаимный сплав эвтектического состава (55,5 ат. % Вi [5]). Для получения

более надежных справочных данных в настоящей работе были измерены температурные зависимости вязкости жидких свинца, висмута, свинец-висмутовой эвтектики и еще 7 сплавов системы Bi-Pb ($\text{Bi}_x\text{Pb}_{100-x}$, где $x = 0, 10, 20, 30, 40, 55,5, 70, 80, 90, 100$ ат. %) в интервале температур от точки плавления или линии ликвидус до 1400 К. Отличительной особенностью экспериментов было их проведение в режиме нагрева после плавления образца и последующего охлаждения.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ

Для измерения кинематической вязкости ν был использован метод, основанный на фиксировании периода и декремента затухания крутильных колебаний цилиндрического тигля с исследуемой жидкостью. Значения ν рассчитывали по формуле, полученной в результате решения внутренней гидродинамической задачи для слабвязких жидкостей [6], к которым относятся жидкие металлы и большинство жидких сплавов:

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{MR} \right)^2 \frac{[\delta - (\delta_0 / \tau_0) \tau]^2}{\tau \sigma^2}, \quad (1)$$

здесь M, R — масса расплава и радиус тигля, K — момент инерции подвесной системы, δ, τ — логарифмический декремент затухания и период колебаний системы с расплавом, δ_0, τ_0 — то же для пустой системы, σ — величина, учитывающая передачу импульса от дна и крышки образца, значения которой определялись методом последовательных приближений [6].

Измерения проводили на установке, принципиальная схема которой приведена в работе [7]. Для повышения чувствительности вискозиметра были оптимизированы параметры его подвесной системы: использовались тигли из оксида бериллия с внутренним радиусом 8,5 мм, масса образца лежала в пределах от 45 до 60 г, момент инерции подвесной системы — $8,72 \cdot 10^{-6}$ кг·м², диаметр нихромовой нити — 0,24 мм и период колебаний — около 3 с. Эти параметры обеспечивали выполнимость условий, в рамках которых была получена формула (1):

$$H \geq 1,85 R, \quad (2)$$

$$y = \frac{2\pi R^2}{\tau \nu} \geq 100, \quad (3)$$

где H — высота образца, R — его радиус, τ — период колебаний, ν — кинематическая вязкость расплава.

Для более точного определения декремента затухания крутильных колебаний подвесной системы авторами предложена автоматизированная схема регистрации параметров колебаний. Луч лазера, отраженный от зеркальца подвесной системы, колеблется в одной плоскости с установленными в ряд фотодатчиками, один из которых (центральный) фиксирует период колебаний, а два других, расположенных на расстоянии 2 сантиметра от центрального, — время прохождения луча между ними. Полученные данные сохраняются в памяти персонального компьютера. При достаточно малом расстоянии между боковыми датчиками время прохождения луча лазера между ними обратно пропорционально скорости прохождения лучом положения равновесия, декремент затухания колебаний которой совпадает с декрементом затухания амплитуды колебаний. Авторы строили график зависимости логарифма времени прохождения луча между датчиками от номера колебания, по наклону которого методом наименьших квадратов определяли декремент затухания колебаний. Это существенно повысило надежность определения δ и δ_0 , что,

Таблица 1

Химический состав исследуемых металлов

Содержание химических элементов, масс. %		Свинец	Висмут
	Fe	1×10^{-5}	1×10^{-3}
	Ni	1×10^{-5}	
	Cu	1×10^{-5}	1×10^{-4}
	Zn	2×10^{-5}	5×10^{-4}
	As	7×10^{-5}	
	Ag	1×10^{-5}	2×10^{-5}
	Cd	1×10^{-5}	5×10^{-5}
	Sb	3×10^{-5}	2×10^{-5}
	Hg	5×10^{-5}	
	Tl	1×10^{-5}	
	Pb	99,9996	1×10^{-2}
	Bi	5×10^{-5}	99,98

в свою очередь, привело к повышению точности измерения вязкости с 3–5 % до 1–2 %.

Для измерений использовались металлы высокой чистоты, соответствующие стандартам: свинец С00 ГОСТ 22861-93 и висмут Ви00 ГОСТ 10928-90, химический состав, соответствующий данным ГОСТам, указан в табл. 1.

Для получения образцов исходная шихта взвешивалась на электронных весах, выплавлялась в печи вискозиметра при температурах, превышающих температуры плавления обоих компонентов, и изотермических выдержках порядка 30–40 минут, после чего охлаждалась до температуры кристаллизации. После того, как устанавливалось стационарное состояние, образец вновь плавил и приступали непосредственно к измерениям.

Измерения проводили в атмосфере высокочистого гелия, который напускали в установку после ее вакуумирования. В этих условиях при температурах, превышающих 800 °С, отмечалось закономерное увеличение разброса фиксируемых значений декремента затухания колебаний с ростом температуры, достигающее 2–3 %. Авторы связывают этот эффект с развитием конвективных газовых потоков, возмущающих крутильные колебания подвесной системы.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Температурные зависимости кинематической вязкости, полученные в ходе нагрева и последующего охлаждения образцов системы Bi-Pb, приведены на рис. 1 (для сплавов, богатых свинцом) и рис. 2 (для сплавов на основе висмута).

При их анализе, прежде всего, обращает внимание несовпадение кривых $\nu(t)$, соответствующих режимам нагрева и охлаждения (гистерезис вязкости) для всех образцов, за исключением жидкого свинца и сплава с 70 ат. % Pb. Их расхождение для некоторых составов выражено очень ярко, для других – менее отчетливо, но во всех указанных случаях оно существенно превышает погрешность измерений. Обычно кривая нагрева имеет довольно сложную форму, в то время как кривая охлаждения близка к простой экспоненте, описываемой уравнением Аррениуса:

$$\nu = \nu_0 \exp(E / RT), \quad (4)$$

где ν_0 — постоянная исследуемого вещества, E — энергия активации вязкого течения, T — термодинамическая температура. Выше некоторой температуры,

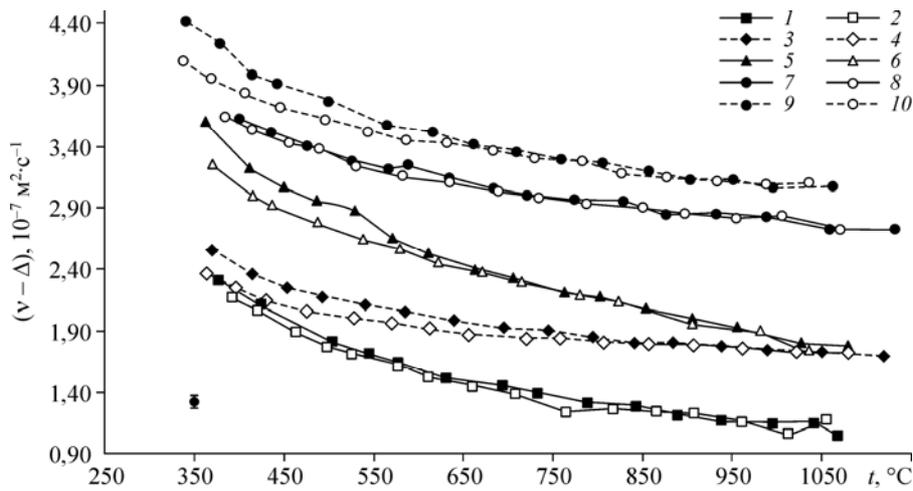


Рис. 1. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Pb-Bi, богатых свинцом.

Нагрев: 1, 3 — 90 (0,5), 5 — 80 (1,3), 7 — 70 (1,8), 9 — 60 ат. % Pb (2,1); охлаждение: 2, 4 — 90 (0,5), 6 — 80 (1,3), 8 — 70 (1,8), 10 — 60 ат. % Pb (2,1); цифры в скобках — величина Δ.

характерной для каждого состава, кривые нагрева и охлаждения совпадают в пределах погрешности измерения вязкости. Эти температуры лежат в пределах от 560 до 820 °C и немонотонно изменяются с ростом концентрации второго компонента.

Полагая, что температурные зависимости кинематической вязкости, полученные при охлаждении расплава, соответствуют его термодинамически устойчивому состоянию, в результате кубической интерполяции ее экспериментальных значений определили величины v при фиксированных значениях температуры (табл. 2) и построили на рис. 3 ее концентрационные зависимости.

При анализе кривых, приведенных на рис. 3, обращает на себе внимание их немонотонный характер с минимумами вязкости при 10–20 и вблизи 30 ат. % Bi и максимумами при 85–90 и (менее четким) при 25–35 ат. % Bi. По мере роста

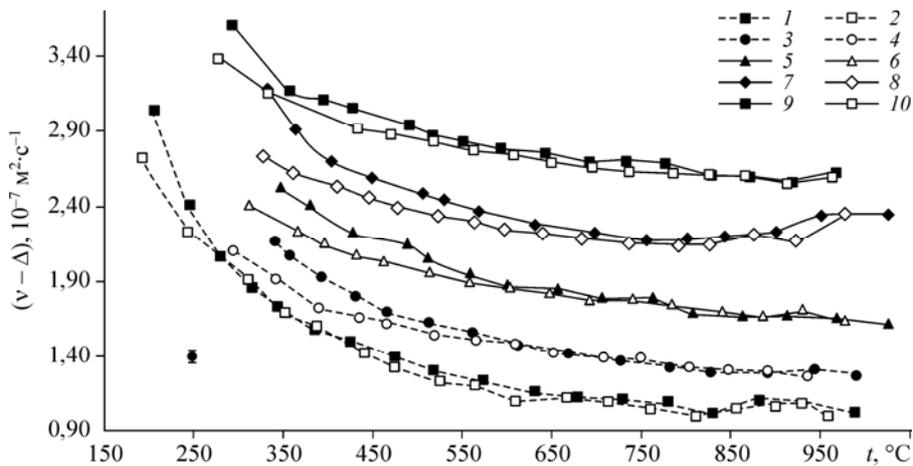


Рис. 2. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Pb-Bi, богатых висмутом.

Нагрев: 1 — 44,5, 3 — 30 (0,3), 5 — 20 (0,6), 7 — 10 (1), 8 — 10 ат. % Pb (1), 9 — Bi (1,6); охлаждение: 2 — 44,5, 4 — 30 (0,3), 6 — 20 ат. % Pb (0,6), 10 — Bi (1,6); цифры в скобках — величина Δ.

Таблица 2

Кинематическая вязкость расплавов системы Bi-Pb при фиксированных значениях температуры, $10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

X_{Bi} , ат. % \ t , °C	100	90	80	70	55,5	40	30	20	10	0
350	1,60	1,70	1,73	1,65	1,81	1,92	1,97	2,01	1,87	2,34
400	1,48	1,61	1,61	1,51	1,62	1,77	1,80	1,79	1,74	2,14
450	1,38	1,52	1,51	1,41	1,47	1,64	1,65	1,61	1,63	1,95
500	1,29	1,43	1,42	1,32	1,34	1,52	1,53	1,45	1,54	1,80
550	1,23	1,36	1,35	1,25	1,25	1,43	1,43	1,31	1,47	1,67
600	1,17	1,30	1,30	1,20	1,18	1,35	1,35	1,20	1,42	1,55
650	1,13	1,24	1,25	1,16	1,13	1,28	1,28	1,10	1,38	1,46
700	1,09	1,20	1,22	1,13	1,10	1,22	1,22	1,02	1,35	1,38
750	1,07	1,17	1,19	1,11	1,08	1,18	1,18	0,94	1,33	1,32
800	1,05	1,15	1,16	1,09	1,07	1,14	1,14	0,86	1,32	1,27
850	1,03	1,15	1,14	1,07	1,07	1,10	1,10	0,79	1,30	1,23
900	1,02	1,16	1,12	1,04	1,06	1,07	1,07	0,71	1,29	1,20
950	1,00	1,18	1,10	1,01	1,06	1,04	1,04	0,63	1,28	1,18
1000	0,99	1,23	1,08	0,97	1,05	1,00	1,01	0,53	1,26	1,15
1050	0,97	1,28	1,05	0,92	1,02	0,97	0,97	0,41	1,23	1,13
1100	0,94	1,36	1,01	0,84	0,99	0,92	0,92	0,28	1,20	1,11

температуры первые минимум и максимум закономерно смещаются вправо по оси концентрации висмута, а их амплитуда растет.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следуя [8], авторы связывают расхождение температурных зависимостей вязкости, полученных при нагреве после плавления и последующем охлаждении исследованных образцов, с необратимым разрушением метастабильной микроге-

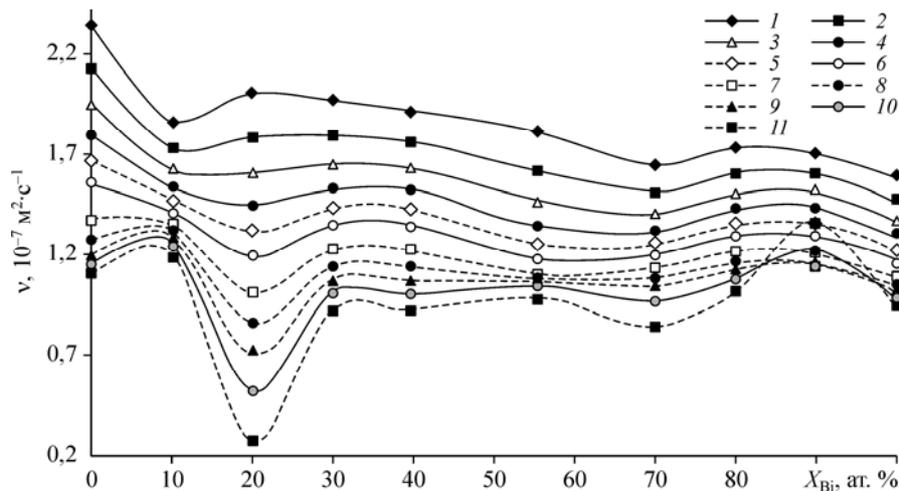


Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Pb-Bi. 1 — 350, 2 — 400, 3 — 450, 4 — 500, 5 — 550, 6 — 600, 7 — 700, 8 — 800, 9 — 900, 10 — 1000, 11 — 1100 °C.

терогенности расплавов, унаследованной от гетерогенных исходных слитков. Мы полагаем, что плавление кристаллического образца в этой системе завершается образованием метастабильной микроэмульсии, в которой частицы, обогащенные одним из компонентов, взвешены в дисперсионной среде, богатой другим. Очевидно, вблизи точек ветвления политерм вязкости происходит необратимый переход расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора (гомогенизация расплава). Эта точка зрения была экспериментально подтверждена результатами экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов в расплавах простых эвтектик Sn-Pb и Al-Si, приведенных в работах [9, 10]. Объемную долю дисперсных частиц в метастабильной эмульсии φ можно приближенно оценить на основе наших вискозиметрических данных по формуле Эйнштейна, уточненной в работе [11]:

$$\frac{\eta^*}{\eta} = 1 + 2,5\varphi + 6,2\varphi^2, \quad (5)$$

здесь η^* — динамическая вязкость эмульсии, η — то же для дисперсионной среды. Пренебрегая незначительным изменением плотности d при образовании микроэмульсии, подобное соотношение можно записать и для измеряемой в наших опытах кинематической вязкости ($\nu = \eta/d$). При этом за вязкость дисперсионной среды примем вязкость расплава при его охлаждении от температур, превышающих температуру гомогенизации.

На рис. 4 и приведены результаты оценки объемной доли дисперсных частиц в метастабильной микроэмульсии, образующейся при плавлении гетерогенных слитков Bi-Pb при различных температурах. Из их анализа видно, что вблизи температуры ликвидус значения φ лежат в пределах 0,7–2,5 об. %, что оправдывает применение формулы Эйнштейна, полученной для разбавленных эмульсий. При приближении к температуре гомогенизации объемная доля дисперсных частиц в микрогетерогенном расплаве постепенно убывает до нуля.

Поскольку температуры этого перехода (от 560 до 820 °C) вполне могут реализовываться в процессе эксплуатации ядерного реактора с жидкометаллическим теплоносителем, по крайней мере, при возникновении нештатных ситуаций, надо

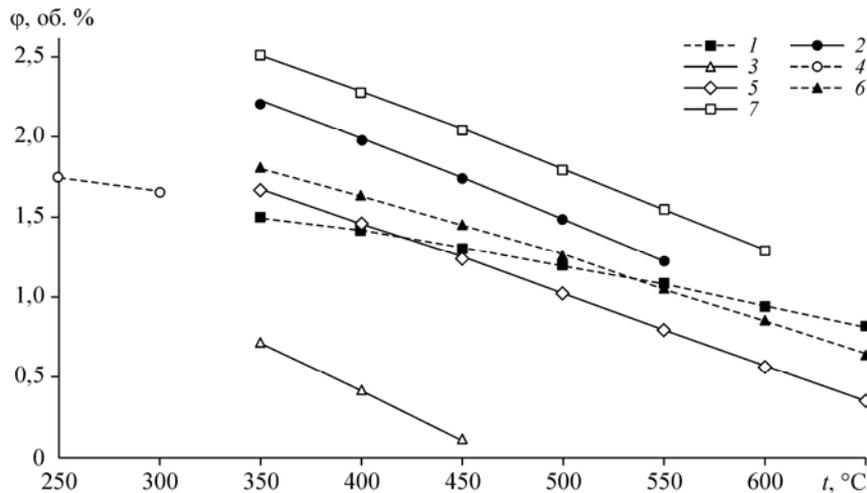


Рис. 4. Результаты оценки объемной доли дисперсных частиц φ в исследованных расплавах при различных температурах.

1 — 90, 2 — 80, 3 — 60, 4 — 44,5, 5 — 30, 6 — 20, 7 — 10 ат. % Pb.

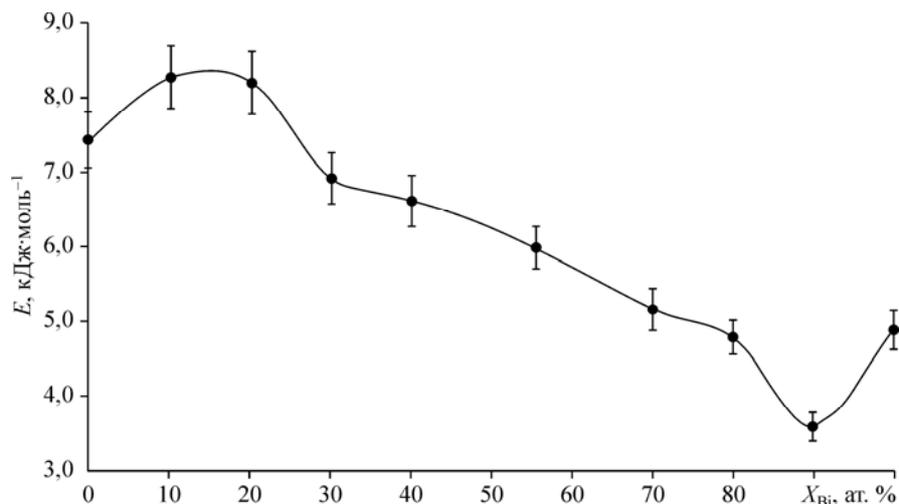


Рис. 5. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплавов Bi-Pb.

иметь в виду возможность необратимого изменения строения расплава и, следовательно, его теплофизических свойств при указанных температурах при проектировании и эксплуатации АЭС.

Полагая, как и ранее, что величины, полученные при охлаждении, соответствуют термодинамически устойчивому равновесному состоянию расплава (гомогенному раствору), рассчитали значения энергии активации вязкого течения E (см. (4)). На рис. 5 представлена концентрационная зависимость этой величины. На ней обращают внимание экстремумы вблизи 20 и 90 ат. % Bi, т. е. в области составов, при которых ранее отмечены экстремумы на изотермах вязкости. Причины указанных аномалий требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики // Атомная энергия. 2002. Т. 92, № 1. С. 31–42.
2. Bienias A., Sauerwald F. Die innere Reibung von Kupfer, antimon, Blei und Kupfer-Antimon, Kupfer Zinn, Blei Wismut-Legierungen // Z. anorg. u. allg. 1927. С. 93. P. 51–75.
3. Chaussemy G., Laugier A. Viscosity and radial distribution function in Pb-Se melts for stoichiometric and peritectic compositions // J. de Physique. 1979. Т. 40, No. 19. P. 529–532.
4. Kutateladze S.S., Borishanskii V.M., Novikov I.I., Fedunskii O.S. Liquid-metal heat transfer media // Soviet J. of Atomic Energy. Moscow: Atomic Press, 1958. No. 2. P. 176–187.
5. Massalaski T.B. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalaski T.B. // ASM Int., Metals Park. USA, 1987. Vol. 1. 1100 p.
6. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: ГИТТЛ, 1955. 206 с.
7. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: applications to aluminium alloy production. N.Y.: Taylor and Francis, 2002. 269 p.
8. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
9. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E. Structure and Properties of some glass-forming liquid alloys // European Phys. J. 2000. Vol. 14, No. 4. P. 639–648.
10. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M., Cuello G., Dewhurst C.D., Kramer M.J., Morris J.R., Sordelet D.J. Structure of molten Al-Si alloys // J. of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353, No. 32-40. P. 3005–3010.
11. Бэтчелор Дж. Влияние броуновского движения на среднее напряжение в суспензии сферических частиц // Гидродинамическое взаимодействие частиц в суспензии: Сб. статей. М.: Мир, 1980. С. 124–161.

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2010 г.