

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.223:536.632:669.45'882

**Теплофизические свойства
эвтектического сплава К-Pb в жидком состоянии***

А.Ш. Агажанов¹, А.Р. Хайрулин^{1,2}, Р.Н. Абдуллаев^{1,2}, С.В. Станкус¹

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет*

E-mail: scousekz@gmail.com

Методами лазерной вспышки и смешения измерены теплопроводность и приращение энтальпии сплава К-Pb эвтектического состава (с содержанием Pb 90,7 ат. %) в интервале температур от точки ликвидуса до 1077÷1175 К. Рассчитаны удельная теплоемкость и температуропроводность сплава. Получены аппроксимационные уравнения для исследованных свойств, а также разработана таблица справочных данных. Показано, что теплопроводность расплава эвтектики меньше, чем у чистого свинца, и растет с увеличением температуры.

Ключевые слова: эвтектический сплав К-Pb, теплопроводность, температуропроводность, энтальпия, теплоемкость, расплав, метод лазерной вспышки, метод смешения.

На сегодняшний день Россия занимает лидирующую позицию по созданию и эксплуатации реакторов нового поколения на быстрых нейтронах [1]. Одной из проблем, которую приходится решать при их создании, является высокая химическая активность жидкометаллических теплоносителей. Так, для проекта реакторов серии БРЕСТ [2], в которых в качестве теплоносителя используется жидкий свинец, актуальны задачи по повышению коррозионной стойкости конструкционных материалов активной зоны к расплаву свинца. В работе [3] было установлено, что окислительный потенциал жидкого сплава калий-свинец эвтектического состава (90,7 ат. % Pb) значительно ниже, чем у свинца. Однако, за исключением описания термических свойств [4] в литературе отсутствуют подробные и надежные экспериментальные данные по ряду теплофизических свойств жидкой эвтектики, в частности, теплопроводности и теплоемкости. Следует также отметить, что жидкие сплавы системы К-Pb относятся к уникальному классу расплавов [5–7], в которых, помимо металлического типа связи, в той или иной степени проявляется тенденция к образованию ионной связи. Это приводит к необычному поведению температурных и концентрационных зависимостей многих физических свойств такой системы [8–10].

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-79-00024).

Целью настоящей работы являлось комплексное экспериментальное исследование теплофизических свойств сплава К-Рв эвтектического состава (с содержанием Рв 90,7 ат. %) в широком интервале температур жидкого состояния.

Измерение теплопроводности (λ) расплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ проводилось методом лазерной вспышки [11] с использованием герметичной ампулы из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Толщина зондируемого слоя сплава в ампуле составляла 2,3 мм. Эксперименты выполнялись на автоматизированной установке LFA 427 фирмы NETZSCH в интервале температур 543–1175 К. Перед началом измерений ампулу с образцом выдерживали в течение часа при максимальных температурах 1073–1175 К, после чего λ измерялась в режиме охлаждения до твердого состояния. Точность измерения λ расплава составляла 4–6 % (в зависимости от температуры) и в основном определялась погрешностями свойств материала ампулы и теплоемкости исследуемого расплава [11].

Измерения приращения энтальпии (h_{298}) относительно комнатной температуры ($h_{298} = 0$ при 298,15 К) сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ выполнялись методом смешения на массивном калориметре с изотермической оболочкой [12]. Для экспериментов использовалась герметичная ампула из стали 12Х18Н10Т. Ампула имела вид усеченного конуса с крышечкой, в которую была вварена тонкостенная гильза для ввода термопары и подвеса ампулы. Перед сбросами ампула выдерживалась 2 часа при температуре 1073 К для достижения гомогенизации расплава. Эксперименты были выполнены в интервале температур 579–1076 К. Инструментальная погрешность измерения энтальпии на калориметре не превышает 0,2–0,3 %, что было подтверждено в опытах с сапфиром в интервале температур 575–1275 К [12].

Исходными компонентами эвтектики являлись свинец марки С0 с чистотой 99,992 масс. % и калий с чистотой 99,9 масс. %. Операции по приготовлению сплава, заполнению измерительных ампул и их герметизации проводились в перчаточном боксе с высокочистым аргоном (99,992 об. %), оснащенный аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Массы навесок К и Рв, необходимые для расчета состава, измерялись с точностью до 2–3 мг. Фактическое содержание Рв в приготовленных сплавах составляло $90,700 \pm 0,021$ и $90,687 \pm 0,014$ ат. % для экспериментов на LFA-427 и калориметре соответственно. Герметизированные ампулы с навесками К и Рв прогревались до температур 800–900 К, при которых их многократно перемешивали для хорошего перемешивания компонентов эвтектики.

Результаты измерений теплопроводности λ эвтектического сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ в жидком состоянии представлены на рис. 1. Для сравнения на график также нанесены данные по теплопроводности жидких калия [13] и свинца [14]. Как видно из рисунка, теплопроводность расплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ растет с увеличением температуры и лежит ниже данных для чистого свинца примерно на 33 %. Таким образом, добавка 9 ат. % высокотеплопроводного калия к свинцу не приводит к увеличению теплопроводности сплава, а наоборот, довольно существенно ее уменьшает. Вероятно, данная особенность связана с теми же механизмами, что стоят за резким ростом удельного электросопротивления при смешении калия и свинца в жидком состоянии [8]. А именно: разница в электроотрицательности между К и Рв оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов атомов калия к атомам свинца, что ведет к образованию ионных межатомных связей и уменьшению числа электронов проводимости и их подвижности в расплавах этой системы. Подобный подход был использован авторами [5–7] для объяснения особенностей на температурных и концентрационных зависимостях многих физико-химических свойств систем типа «щелочной металл–свинец».

Аппроксимация полученных данных методом наименьших квадратов дала следующее уравнение:

$$\lambda(T) = 10,166 + 0,0154\Delta T - 9,38 \cdot 10^{-6} \Delta T^2, \text{ Вт/(м К)}; \quad T_L \leq T \leq 1175 \text{ К}, \quad (1)$$

где $\Delta T = T - T_L$, $T_L = 542,1$ К — температура ликвидуса. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от (1) не превышает 1,5 %.

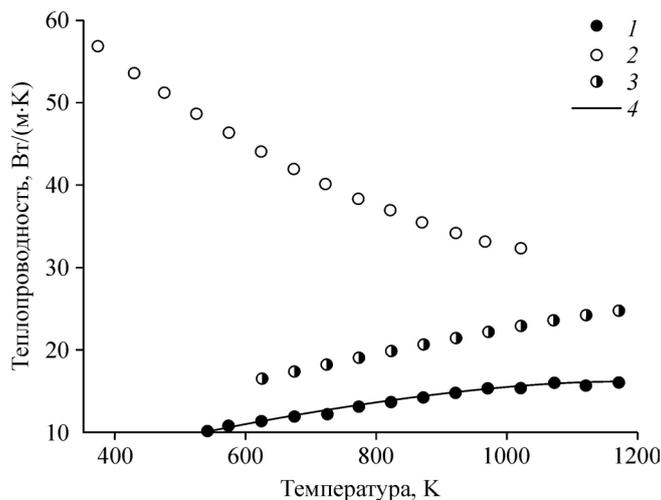


Рис. 1. Теплопроводность жидкого сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ и чистых расплавов К и Рб.

1 — $K_{9,3}Pb_{90,7}$, 2 — К [13], 3 — Рб [14], 4 — уравнение (1).

На рис. 2 приведены результаты по приращению энтальпии жидкой эвтектики и чистых расплавов К и Рб. Кривая 1 соответствует приращению энтальпии, рассчитанной по правилу аддитивности с массовыми коэффициентами. Как видно из рисунка, кривая 2 для сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ лежит выше данных по чистому Рб на 15–17 % и расчетной кривой на 7–10 %, что на порядок больше ошибки измерения h_{298} . Таким образом, добавка 9 ат. % калия к свинцу приводит к заметному увеличению теплосодержания сплава относительно идеального раствора и чистого Рб.

Первичные данные по приращению энтальпии расплава были обработаны полиномиальной зависимостью методом наименьших квадратов:

$$h_{298}(T) = 65,121 + 0,1736 \Delta T - 1,977 \cdot 10^{-5} \Delta T^2, \text{ Дж/г}; \quad T_L \leq T \leq 1076 \text{ К}. \quad (2)$$

Среднее абсолютное отклонение точек от (2) составило 0,065 %.

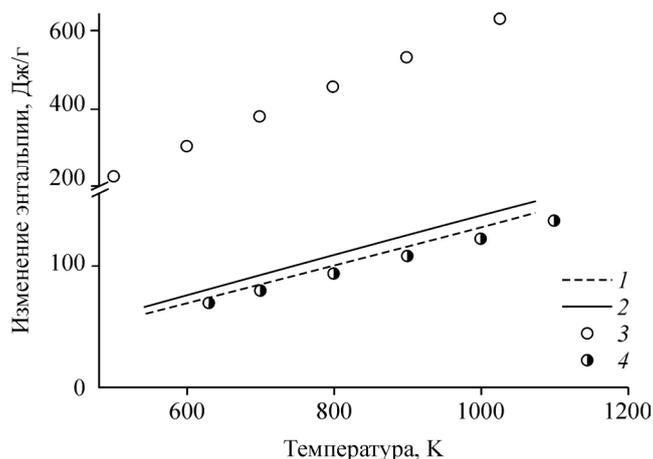


Рис. 2. Приращение энтальпии жидкого сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ и чистых расплавов К и Рб.

1 — расчет по аддитивности, 2 — $K_{9,3}Pb_{90,7}$, 3 — К, 4 — Рб.

Таблица

Рекомендуемые значения λ , a , h_{298} и c_p для жидкой эвтектики К-Pb

T , К	λ , Вт/(м К)	a , мм ² /с	h , Дж/г	c_p , Дж/(г К)
542,1	10,17	6,04	65,12	0,174
600	11,02	6,73	75,11	0,171
700	12,36	7,85	92,04	0,167
800	13,50	8,91	108,57	0,163
900	14,46	9,89	124,72	0,159
1000	15,23	10,81	140,46	0,155
1100	15,81	11,66	155,81	0,152
1175	16,13	12,25	167,07	0,149

Данные по удельной теплоемкости были получены дифференцированием уравнения (2):

$$c_p(T) = 0,1736 - 3,954 \cdot 10^{-5} \Delta T, \text{ Дж/(г К)}. \quad (3)$$

Температуропроводность эвтектики (a) рассчитывалась по результатам измерения λ , значениям c_p из (3) и литературным данным по плотности ρ из [4]:

$$a = \lambda / (\rho c_p). \quad (4)$$

Аппроксимационное уравнение для a в том же диапазоне температур, что и для λ , имеет следующий вид:

$$a(T) = 6,044 + 0,1198 \Delta T - 3,435 \cdot 10^{-6} \Delta T^2, \text{ мм}^2/\text{с}. \quad (3)$$

В таблице приведены сглаженные значения температурных зависимостей λ , a , h_{298} и c_p .

Список литературы

1. Митенков Ф.М. Реакторы на быстрых нейтронах и их роль в становлении «большой» атомной энергетики // Экономические стратегии. 2004. Т. 6, № 8. С. 42–47.
2. Глазов А.Г., Леонов В.Н., Орлов В.В., Сила-Новицкий А.Г., Смирнов В.С., Филин А.И., Цикунов В.С. Реактор БРЕСТ и пристанционный ядерный топливный цикл // Атомная энергия. 2007. Т. 103, № 1. С. 15–21.
3. 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.
4. Абдуллаев Р. Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В. Плотность сплава калий-свинец эвтектического состава // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20, № 1. С. 89–94.
5. Van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Physics: Condensed Matter. 1996. Vol. 8, No. 34. P. 6115–6138.
6. Saboungi M., Geertsma W., Price D.L. Ordering in liquid alloys // Annual Review of Physical Chemistry. 1990. Vol. 41, No. 1. P. 207–244.
7. Ruppertsberg H., Reiter H., Chemical short-range order in liquid LiPb alloys // J. Physics F: Metal Physics. 1982. Vol. 12, No. 7. P. 1311–1325.
8. Meijer J.A., Geertsma W., Van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid alkali-lead and alkali-indium alloys // J. Physics F: Metal Physics. 1985. Vol. 15, No. 4. P. 899–910.
9. Морачевский А.Г. Физико-химические, структурные и технологические исследования жидких сплавов калия со свинцом // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, вып. 6. С. 1201–1218.
10. Saboungi M.-L., Leonard S.R., Ellefson J. Anomalous behavior of liquid K-Pb alloys: excess stability, entropy, and heat capacity // J. Chemical Physics. 1986. Vol. 85, No. 10. P. 6072–6081.
11. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Теплопроводность жидкого рубидия в интервале 312–873 К // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 6. С. 955–960.
12. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования теплофизических характеристик веществ в твердом и жидком состояниях // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 150–156.
13. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal conductivity of lithium, sodium and potassium in the liquid state // Physics and Chemistry of Liquids. 2019. Vol. 74. P. 1–9.
14. Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. Измерение тепло- и температуропроводности жидкого свинца в интервале 601–1000 К // Атомная энергия. 2013. Т. 115, № 2. С. 74–77.

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2020 г.,
после доработки — 28 февраля 2020 г.,
принята к публикации 28 апреля 2020 г.