УДК 621.311.25(06)

# Теплопроводность сплавов Pb-Na, Pb-Bi-Na при температурах 350–800 °C

# А.Б. Круглов, И.И. Коновалов, Б.А. Тарасов, В.С. Харитонов, Л.П. Паредес

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

# E-mail: ABKruglov@mephi.ru

В статье представлены результаты измерений коэффициентов теплопроводности сплава Pb-Na 20 ат. % и эвтектики (Pb-Bi)-Na 20 ат % при температурах 350 – 800 °C. Описана экспериментальная методика, представлены оценки перепадов температур в теплопроводящем подслое ТВЭЛов из исследованных сплавов.

Ключевые слова: теплопроводящий жидкометаллический подслой, метод импульсного нагрева, теплопроводность сплавов свинца с натрием и висмутом.

#### Введение

В России в работах по комплексной программе «Прорыв» проводится обоснование применения смешанного высокотеплопроводного нитридного уран-плутониевого топлива для реакторов БН-1200 и «БРЕСТ» [1].

Высокая теплопроводность нитрида урана-плутония приводит к снижению температуры топлива. Вследствие этого уменьшается запасенная в топливе энергия, с меньшими негативными эффектами протекают аварии с потерей принудительного охлаждения активной зоны, снижаются температурные и мощностные эффекты реактивности. Уменьшение температуры топлива также снижает уровень термических напряжений и термических деформаций в ТВЭЛе, скорость коррозионных процессов в оболочке ТВЭЛа.

Проведенные исследования показали, что фактором, ограничивающим работоспособность ТВЭЛов с нитридным топливом, является термомеханическое взаимодействие топлива и оболочки. Один из путей решения этой проблемы заключается в использовании в конструкции ТВЭЛа теплопроводящего жидкометаллического подслоя (ТЖМП) между топливом и оболочкой толщиной  $\delta_{rn} = 0.25 - 0.5$  мм. Такой теплопроводящий подслой, обладающий низким термическим сопротивлением (в отличие от гелиевого подслоя), снижает температуру топлива, за счет чего уменьшается распухание топлива, исключается термомеханическое взаимодействие между топливом и оболочкой и обеспечивается работоспособность ТВЭЛа при выгораниях более 15 % делящихся атомов.

© Круглов А.Б., Коновалов И.И, Тарасов Б.А., Харитонов В.С., Паредес Л.П., 2023

В качестве материалов ТЖМП проходят испытания сплавы, обладающие пониженной коррозионной активностью: свинец, легированный компонентами стали оболочки ТВЭЛа, сплавы свинца с магнием и цирконием. Существенными недостатками, затрудняющими технологию изготовления ТВЭЛов, являются высокая вязкость указанных сплавов и несмачивание этими сплавами поверхностей стали оболочки ТВЭЛа и топлива [2].

Перспективными для изготовления ТЖМП представляются сплавы свинца с натрием, калием и висмутом [1-4]. Они обладают низкой вязкостью, лучшим, чем у свинца и сплавов свинца с магнием и цирконием, смачиванием поверхностей стальных оболочек ТВЭЛов и нитридного топлива, пониженной температурой плавления, а также более низкой коррозионной активностью. Для обоснования применения данных сплавов в жидкометаллическом подслое ТВЭЛов необходимы в том числе достоверные данные по их теплофизическим свойствам.

Настоящая работа посвящена результатам исследования теплопроводности сплава эвтектики Pb-Bi с Na с содержанием Na 20 at. %. (далее LBE-Na) и эвтектического сплава Pb-Na с содержанием Na 20 at. % (далее Pb-Na) в актуальном для ТВЭЛов с ТЖМП диапазоне температур от 350 до 800 °C.

#### Экспериментальная установка и измерительная ячейка

Измерения теплопроводности сплавов свинца были выполнены на установке LFA 457 Microflash методом импульсного лазерного нагрева. В экспериментах выполнялись нагрев нижней поверхности тигля измерительной ячейки (рис. 1) импульсом лазерного излучения и регистрация изменения во времени 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 [5, 6].

В работе использовались измерительные ячейки из стали 12X18H10T. Выбор этой марки стали для изготовления ячейки объясняется как ее удовлетворительной коррозионной стойкостью в сплавах свинца до температуры 1000 °C, так и наличием прецизионных данных в диапазоне температур экспериментов по удельной теплоемкости, теплопроводности и термическому коэффициенту линейного расширения [7–9].



Рис. 1. Измерительная ячейка (a) и термограмма нагрева поверхности крышки (b).
а: 1 — диафрагма, 2, 3 — крышка и донышко тигля, 4 — расплав металла; λ<sub>м</sub>, r<sub>тк1</sub>, r<sub>тк2</sub> — теплопроводность расплава металла, термические сопротивления контактов расплава и поверхностей ячейки соответственно.

#### Методика проведения измерений

Выплавка сплавов проводилась в НИЯУ «МИФИ» в перчаточном боксе в атмосфере аргона с контролируемым содержанием кислорода и влаги (мене 20 ppm) из свинца марки C1, висмута B00 и натрия марки «ч», очищенных от оксидных пленок. Массы компонент сплавов измерялись с точностью  $\pm 0,01$  г. Фактическое содержание натрия в отливках составило  $20 \pm 0,5$  ат. %. Отливка сплавов проводилась в кварцевую трубку внутренним диаметром 14 мм, из которой было возможно извлечь слиток без разрушения трубки.

До начала экспериментов проводилась шлифовка контактных поверхностей измерительной ячейки до  $R_z < 0.5$  мкм и осуществлялась промывка ячейки в кипящем ацетоне в УЗ ванне. Затем в перчаточном боксе проводились следующие действия: загрузка измерительной ячейки навеской сплава, помещение ячейки в контейнер с аргоном, извлечение контейнера из бокса, установка ячейки в рабочий объем LFA 457 Microflash.

Эксперименты начинались с нагрева и кратковременной выдержки рабочего объема в форвакууме при температуре 400 °C. Затем в атмосфере аргона рабочий объем установки нагревался до 700-800 °C и выдерживался при этой температуре в течение 30-и минут. Во время выдержки выполнялся контроль уменьшения и стабилизации термических сопротивлений контактов сплава с поверхностью ячейки.

После выдержки измерительной ячейки при температуре 800 °C начинались измерения при понижении температуры до 350 °C, затем измерения выполнялись в режиме нагрева. В каждой температурной точке было выполнено не менее трех измерений с интервалом 3 минуты между импульсами. Более детально процедура измерений описывалась в работе [10].

Для последующего определения коэффициента теплопроводности расплава использовались термограммы тех экспериментов, в которых значения теплопроводности при соответствующих температурах не изменялись в циклах охлаждения и нагрева.

#### Определение коэффициента теплопроводности сплавов свинца

Значения коэффициентов теплопроводности расплавов металлов  $\lambda_{M}$  определялись в результате совместной обработки экспериментальных  $T_{3}(\tau)$  и расчетных  $T_{p}(\tau)$  термограмм для средних в пределах площади диафрагмы (см. рис. 1) значений температуры поверхности крышки измерительной ячейки [10]. Расчетные термограммы были получены с помощью численной модели теплопередачи в измерительной ячейке, реализованной в среде FlexPDE [11].

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, ее геометрией и слабо зависит от теплоотдачи с поверхности ячейки.

Значение теплопроводности расплава  $\lambda_{\rm M}$ , при котором достигается минимальное среднеквадратичное отклонение нормированной расчетной термограммы  $\theta_{\rm p}(\tau) = (T_{\rm p}(\tau) - T_{\rm p}(0))/\Delta T_{\rm pmax}$  от экспериментальной  $\theta_{\rm s}(\tau)$  на начальном временном участке (рис. 2), принималось за значение теплопроводности расплава.



 $\delta_{\rm M} = 3$  MM,  $r_{\rm T} = 0$ .

#### Погрешность результатов измерений

В используемой экспериментальной методике результаты измерений теплопроводности расплава металла  $\lambda_{\rm M}$  зависят от значений параметров в расчетной модели теплопередачи в измерительной ячейке:

$$\lambda_{\rm M} = \Lambda (r_{\rm T}, c_{\rm p}, \rho_{\rm p}, \lambda_{\rm cT}, c_{\rm cT}, \rho_{\rm cT}, \Delta_{\rm p}, \Delta_{\rm Kp}, \Delta_{\rm g}, \alpha), \tag{1}$$

где  $r_{\rm T}$  — термическое сопротивление контактов расплава с ячейкой (рис. 1);  $c_{\rm M}$ ,  $\rho_{\rm M}$  — теплоемкость и плотность расплава металла соответственно;  $\lambda_{\rm cr}$ ,  $c_{\rm cr}$ ,  $\rho_{\rm cr}$  — теплопроводность, теплоемкость и плотность стали ячейки,  $\Delta_{\rm M}$ ,  $\Delta_{\rm Kp}$ ,  $\Delta_{\rm d}$  — толщины слоя расплава, крышки и донышка тигля,  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от поверхности ячейки в окружающую среду. Таким образом, погрешность измерений теплопроводности расплавов металлов импульсным методом определяется погрешностями данных, используемых в расчетной модели теплового процесса в ячейке.

Необходимые для обработки экспериментальных термограмм данные по плотностям исследованных сплавов рассчитывались по плотностям сплавов Pb-Na, Bi-Na, Pb-Bi [12–14] по правилу Вегарда [13], а данные по теплоемкостям — по правилу аддитивности через теплоемкости Pb, Bi, Na [12, 13] и массовые содержания этих компонент.

При расчете погрешности измерений по используемой методике [10] из-за дополнительных погрешностей, вносимых приближенностью расчетных соотношений для плотности и теплоемкости, было принято, что погрешности расчетных значений плотности и теплоемкости составляют  $\Delta \rho / \rho = 4 \%$ ,  $\Delta c / c = 10 \%$ . В результате расчетов было получено, что погрешности измерений теплопроводности исследованных сплавов  $\varepsilon_{\lambda} < 15 \%$ .

#### Результаты измерений

На рис. 3 приведены результаты измерений коэффициентов теплопроводности сплавов Pb-Na и LBE-Na. Здесь же для сравнения представлены данные по теплопроводности



Интерполирующие зависимости, полученные в настояще работе для Pb-Na (1) и LBE-Na (2); данные работы [13] по теплопроводности Pb (3) и LBE (4).

свинца и LBE [12, 13]. Зависимости интерполирующие результаты измерений в диапазоне температур 350-800 °С, представлены в табл. 1. Данные были получены в двух экспериментах при нагревах сплавов Pb-Na и LBE-Na до температур 700 и 800 °С соответственно и последующих охлаждениях до 350 °С. При этом второй эксперимент проводился после охлаждения рабочего объема установки до комнатных температур.

Следует отметить, что теплопроводность исследованных сплавов Pb-Na и LBE-Na заметно ниже, чем у Pb и LBE. Например, при температуре 600 °C коэффициент теплопроводности сплава Pb-Na снизился по отношению к свинцу почти на 40 %. Поскольку фактором, определяющим теплопроводность жидкого металла, является рассеяние электронов на неупорядоченной структуре жидкого металла, то в рамках существующих представлений [15] снижение теплопроводности сплавов Pb-Na и LBE-Na может быть связано с формированием ближнего порядка в виде кластеров, в которых оказывается запертой значительная часть электронов проводимости.

# Анализ перепада температуры в теплопроводящем подслое

Используя полученные в работе данные, оценим перепады температур в ТЖМП ТВЭЛов реакторов типа «БРЕСТ».

Перепад температуры в теплопроводящем подслое  $\Delta T_{\rm II}$  рассчитывается по формуле

$$\Delta T_{\rm II} = q(r_{\rm TM} + r_{\rm TK}),\tag{2}$$

где q — плотность теплового потока на поверхности оболочки ТВЭЛа,  $r_{\text{тп}}$ ,  $r_{\text{тм}} = \delta_{\text{тп}}/\lambda_{\text{тп}}$ ,  $r_{\text{тк}} = (r_{\text{тк1}} + r_{\text{тк2}})$  — соответственно термические сопротивления теплопроводящего подслоя, слоя металла ТЖМП и суммарное термическое сопротивление контактов подслоя с оболочкой  $r_{\text{тк2}}$  и топливом  $r_{\text{тк1}}$  в ТВЭЛе.

-	
Сплав	λ, Bt/(m·K); <i>T</i> , °C
Pb-Na	$\lambda(T) = 0,011 \cdot T + 5,27$
LBE-Na	$\lambda(T) = 0,011 \cdot T + 4,51$

Таблица 1 Теплопроводность сплавов Pb-Na и LBE-Na

ТЖМП	$\lambda_{\mathrm{TII}},\mathrm{Bt/(M\cdot K)}$	$r_{\text{TII}}, 10^{-5} (\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{Bt}$	$\Delta T_{\text{TII}}, ^{\circ}\text{C}$
Pb	19,3	4,3	64
Pb-Na	12,3	5,0	75
LBE-Na	11,6	5,2	78

#### Параметры ТЖМП

Таблица 2

Результаты расчетов термических сопротивлений  $r_{\text{тп}}$  и перепадов температур в ТЖМП при  $q = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Br/m}^2$ ,  $T_{\text{тп}} = 650 \text{ °C}$ ,  $\delta_{\text{тп}} = 0,25 \text{ мм и} (r_{\text{тк1}} + r_{\text{тк2}}) \approx 3 \cdot 10^{-5} (\text{м}^2 \cdot \text{K})/\text{Вт}$  [16] представлены в табл. 2. Приведенные данные показывают, что исследованные сплавы Pb-Na, LBE-Na являются перспективными материалами для ТЖМП в ТВЭЛах. Они обеспечивают практически такие же, как и при использовании свинцового подслоя, перепады температур на ТЖМП. Вместе с тем, лучшее смачивание стальной оболочки ТВЭЛа и нитридного топлива, меньшая вязкость, а также меньшая коррозионная активность позволят существенно упростить технологию изготовления ТВЭЛов с ТЖМП, увеличить ресурс их работы.

## Заключение

В диапазоне температур 350-800 °С получены новые экспериментальные данные по теплопроводности сплава эвтектики Pb-Bi с Na с содержанием Na 20 at. % и эвтектического сплава Pb-Na с содержанием Na 20 at. %, погрешность которых не превышает 15 %. Теплофизические свойства исследованных сплавов указывают на их перспективность для использования в качестве материала для изготовления теплопроводящего подслоя в ТВЭЛах реакторов на быстрых нейтронах.

#### Список литературы

- Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Скупов М.В. Перспективы использования нитридного топлива в быстрых реакторах с замкнутым топливным циклом // Атомная энергия. 2014. Т. 117, вып. 2. С. 69–75.
- Адамов Е.О., Забудько Л.М., Мочалов Ю.С., Рачков В.И., Хомяков Ю.С. Разработка ТВЭЛа с нитридным уран-плутониевым топливом с жидкометаллическим подслоем // Атомная энергия. 2019. Т. 127, вып. 5. С. 255–262.
- 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. Агажанов А.Ш., Хайрулин А.Р., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Теплофизические свойства эвтектического сплава К-Рb в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2020. Т. 27, № 4. С. 655-658.
- 5. Савченко И.В., Станкус С. В., Агажанов А.Ш. Коэффициенты переноса тепла жидкого индия в интервале температур 470–1275 К // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 1. С. 135–139.
- 6. 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.
- Таблицы стандартных справочных данных. Стали 12X18H9T и 12X18H10T. Удельная теплоемкость и удельная энтальпия в диапазоне температур 400–1380 К при атмосферном давлении. ГСССД 32-8. М.: Издво Стандартов. С. 1–8.
- Таблицы стандартных справочных данных. Сталь нержавеющая марки 12Х18Н10Т. Теплопроводность при температурах 340–1100. К. ГСССД 32-82. М.: Изд-во Стандартов. 1994. С. 1–5.
- Таблицы стандартных справочных данных. Молибден, многокристаллическая окись алюминия, сталь 12X18H10T. Температурный коэффициент линейного расширения. ГСССД 59-83. М.: Изд-во Стандартов. 1984. С. 1–9.
- 10. Круглов А.Б., Рачков В.И., Меринов И.Г., Харитонов В.С., Паредес Л.П. Теплопроводность свинца в диапазоне температур 350-1000 °С // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 29, № 4. С. 647-654.
- 11. PDE Solutions Inc [Электронный ресурс] https://www.pdesolutions.com/index.html (дата обращения: 17.09.2022).

- Kirillov P.L., Bobkov V.P., Fokin L.R., Petrov E.E., Popov V.V., Rumiantsev V.N., Savvatimsky A.I. Structural materials // Thermophysical properties of materials for nuclear engngineering: A tutorial and collection of data. / Ed. P.L. Kirillov. Vienna: IAEA. 2008. P. 88.
- 13. Sobolev V. Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV. 2010. P. 143–147.
- 14. Hesson J.C., Shimotake H., Tralmer J.M. Densities of molten sodium-lead and sodium-bismuth alloys // J. Metals. 1968. P. 6–7.
- Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Chemical contraction in rubidium–bismuth melts // Russian J. of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91, No. 10. P. 1946–1950.
- 16. Kruglov A.B., Kruglov V.B., Struchalin P.G., Kharitonov V.S., Orlova E.A. Thermal conductivity of Pb-Mg-Zr alloys and the thermal resistance of the interface between alloys and EP-823 steel in the temperature range of 300–900 °C // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2016. Vol. 43, Iss. 10. P. 302–305.

Статья поступила в редакцию 8 октября 2022 г., после доработки — 7 ноября 2022 г., принята к публикации 8 декабря 2022 г.