

СМАЧИВАЕМОСТЬ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ PbBi С УЧАСТИЕМ ЛИТИЯ

Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов, Б.Б. Алчагиров

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, Российская Федерация,
E-mail: khb180532@mail.ru*

WETTING OF REACTOR STEELS BY PbBi EUTECTIC ALLOY WITH THE PRESENCE OF LITHIUM

T.M. Taova, Kh.B. Khokonov, B.B. Alchagirov

*Kabardino-Balkarian State University n.a. Kh.M. Berbekov,
173 Chernyshevskogo str., Nal'chik, Russian Federation,
E-mail: khb180532@mail.ru*

В условиях вакуума и атмосферы аргона в работе измерена смачиваемость поверхностей реакторных сталей 12X18H10T и ЭК-173 эвтектическим сплавом PbBi с участием лития в широкой области температур. Обнаружена тенденция к улучшению смачивания стали 12X18H10T при повышении концентрации лития в эвтектическом сплаве PbBi. Показано, что сплав (PbBi)_{эвт} с содержанием 20,86 ат.% Li лучше смачивает стали 12X18H10T в условиях вакуума и атмосферы инертного газа.

In this work the wetting of 12Cr18Ni10Ti and EK-173 reactor steels' surfaces by eutectic alloy of PbBi with the presence of lithium under vacuum and argon atmosphere conditions has been measured. A tendency toward improving of wetting of 12Cr18Ni10Ti steel upon increasing of lithium content in an eutectic alloy of PbBi has been revealed. It has been shown that a eutectic PbBi alloy with 20,86 at.% of Li content tends to improve the wetting process under vacuum and argon atmosphere conditions.

Введение

Смачиваемость поверхностей твердых тел жидкими металлами и сплавами представляет большой интерес для разработки новых жидкометаллических теплоносителей для атомных реакторов и тепловых труб, выбора оптимальных технологических условий их взаимодействия решения проблемы теплоотвода и других задач [1-6]. В работе приводятся экспериментальные результаты изучения краевых углов смачивания θ конструкционных сталей 12X18H10T и ЭК-173 новыми сплавами с участием лития, представляющими интерес для возможного использования в технологии ядерного реакторостроения.

Методика эксперимента

Для изучения смачивания конструкционных сталей 12X18H10T и ЭК-173 жидким эвтектическим сплавом PbBi и рядом сплавов с добавками лития использована разработанная авторами автоматизированная экспериментальная установка, детально описанная в [7]. В ней также описаны методика измерений θ и необходимые сведения о чистоте материалов, используемых для приготовления сплавов. Отметим, что установка отличается системой регистрации изображений капли, включающие цифровую USB-камеру «ТС-5» и видеокамеру с приемной CMOS-матрицей, позволяющие получать 14-ти мегапиксельные изображения профиля капли со скоростью 10 и более кадров в секунду (рис. 1). Оригинальное программное обеспечение позволяет в автоматическом режиме регистрировать изображения капель,

проводить их цифровую обработку и осуществлять расчеты величин углов смачивания [8]. Для контроля температуры использована ПП – платина - платинородиевая термопара (Pt-Pt₉₀Rh₁₀), позволяющая измерять температуру с точностью от ± 0.1 К при невысоких и до ± 1 К при $T \sim 1000$ К и более. Углы смачивания определялись методом большой капли в области температур от 450 до 1800 К с погрешностью около 1,5 %.

При проведении экспериментов использовали схему образования капель данного сплава с заданными компонентами и геометрическими размерами. Капля расплава наносилась на поверхность стали и фотографировалась с указанием температур и времени (рис. 1). Обработка фотографий капли по ее форме и размерам производилась автоматически по специальной программе [8]. В экспериментах для приготовления сплавов были использованы висмут марки Ви-0000, свинец С0000 и литий ЛЭ-1 с содержанием 99,98% Li. Очистка лития заключалась в многочасовой вакуумной дистилляции при температуре ~ 1000 К и вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па.

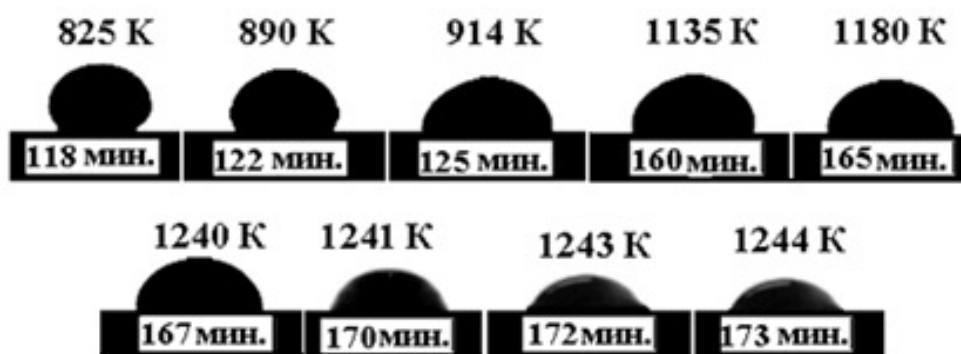


Рис.1 - Температурная и временная зависимости смачиваемости поверхности реакторной стали 12X18H10T данной капли эвтектического сплава Pb_{44,5}Bi_{55,5} в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-4}$ Па

Результаты экспериментов и их обсуждение

Смачиваемость жидким эвтектическим сплавом PbBi реакторной стали 12X18H10T

Результаты компьютерной обработки фотоизображений капли, полученных при изучении температурных и временных зависимостей угла смачивания $\theta(T, \tau)$ жидкоэвтектическим сплавом (PbBi)_{эвт} поверхности стали 12X18H10T, представлены на рис. 2. На температурной зависимости углов смачивания $\theta(T, \tau)$ видны два участка: участок 600–923К, на котором углы смачивания остаются практически постоянными и равными около 130–120°, и участок 923–1223 К, на котором углы смачивания также мало изменяются и составляют около 90–80°. На границе отмеченных участков наблюдается температурный порог перехода от несмачивания к смачиванию расплавом Pb_{44,5}Bi_{55,5} поверхности стали, который достигается через 140 минут после начала эксперимента и составляет 920 К.

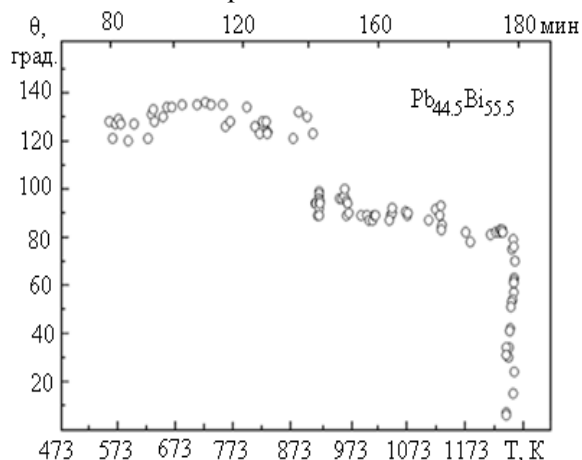


Рис.2 - Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим сплавом Pb_{44,5}Bi_{55,5} поверхности стали 12X18H10T в вакууме

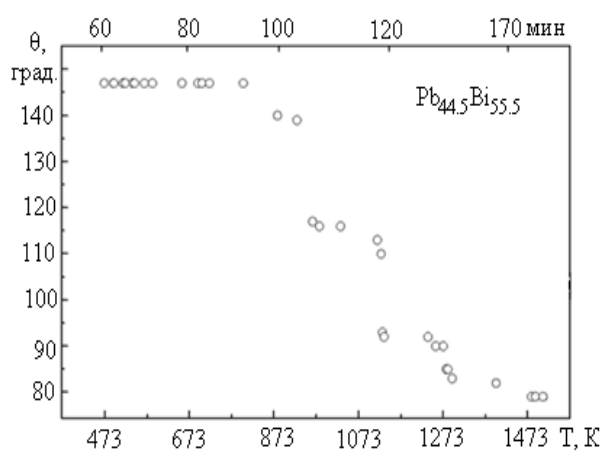


Рис.3 - Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим расплавом Pb_{44,5}Bi_{55,5} стали 12X18H10T в аргоне

Таким образом, на стыке двух отмеченных температурных участков обнаруживается «ступенька $\Delta\theta$ » высотой около 30° , т.е. порог смачиваемости. Наличие порога смачивания можно объяснить следующим образом. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии и других методов [9, 10], на поверхности стали имеются оксидные пленки толщиной в $1\div 3$ нм, которые с повышением температуры разрушаются. При этом основным компонентом, определяющим степень стабильности оксидной пленки, является содержащий в пленке оксид хрома, который при 870 К начинает рекомбинировать в вакууме с хромом подложки с образованием летучего окисла по следующей реакции: $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CrO}$.

При температурах 870–920 К на поверхности стали 12Х18Н10Т происходит процесс разрушения оксида хрома, приводящий к уменьшению углов смачивания стали. Отметим, что в специальных исследованиях поверхностей сталей показано [5–7,9], что термическая обработка приводит к утоньшению оксидной пленки: если при комнатной температуре толщина оксидного слоя равна около 2 нм, то при 670 К в вакууме 10^{-4} Па (как и в нашем случае), она составляет $1.2\div 1.5$ нм, а при 900 К – меньше 0.9 нм.

В изученной нами стали 12Х18Н10Т содержится, согласно ГОСТу 5632-72, около 17–19 масс. % Cr [11,12], что также должно привести к еще большей зависимости толщины оксидных пленок от температуры. В области высоких температур, как видно на рис. 2, по достижении температуры 1250 К на зависимости $\theta(T)$ обнаруживается второй температурный порог смачивания (участок): – здесь происходит очень быстрое уменьшение углов смачивания вплоть до нулевых значений при критической температуре смачивания (КТС) $T_c = 1250$ К.

При измерениях $\theta(T, \tau)$ необходимо отметить, что в условиях вакуума задолго до наступления критического смачивания подложки каплей эвтектического расплава PbBi при температурах выше 1200 К (рис. 1) одновременно с процессом смачивания подложки начинается и заметное испарение капли. Очевидно, что компонентный состав поверхности капли расплава в этом случае существенно отличается от исходного эвтектического состава [9,10]. В связи с этим, на наш взгляд, требуется уточнение смысла самого понятия КТС [3], поставив его содержание в зависимость от того, в какой среде (вакуум, инертный газ и его давление и т.д.) проводятся опыты по изучению $\theta(T)$.

Действительно, как показали наши измерения $\theta(T, \tau)$, проведенные в атмосфере чистого аргона (рис. 3 и 4) вплоть до температуры 1520 К (максимальная температура опытов), капля эвтектического расплава PbBi остается вполне стабильной по объему (рис.4). Однако уменьшение угла смачивания происходит по-разному в зависимости от вакуума или инертной среды (сравни графики $\theta(T)$ на рисунках 2 и 3). Как показано на рис. 3, краевой угол смачивания θ при 1400 К не становится заметно меньше 80° , а обнаруженный при измерениях $\theta(T, \tau)$ в условиях вакуума температурный порог смачиваемости здесь хотя и сохраняется, но становится «размытым» вдоль оси температур на 300 К и больше. На рис. 4 приводится, что угол смачивания $\theta(T, \tau)$ и объемы капель в среде аргона остаются постоянными в области температур 1291 – 1560 К и далее.

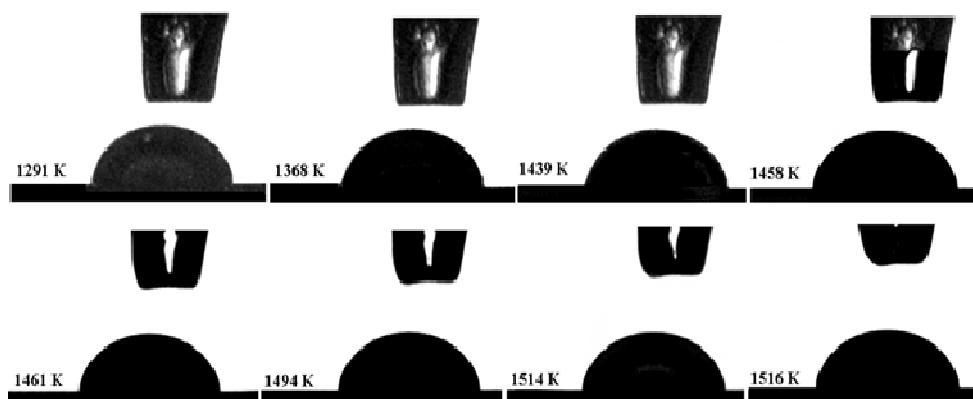


Рис.4. - Температурная зависимость смачиваемости поверхности реакторной стали 12Х18Н10Т жидким эвтектическим сплавом $\text{Pb}_{44.5}\text{Bi}_{55.5}$ в инертной атмосфере (аргон)

Смачиваемость в системе сталь ЭК-173 – эвтектический расплав (PbBi)_{эвт}

На рис.5 представлены результаты изучения $\theta(T, \tau)$ смачивания жидким эвтектическим сплавом PbBi реакторной стали ЭК-173. Оказалось, что зависимость $\theta(T, \tau)$ остается почти постоянной в области $T_{пл} \sim 993$ К, где углы смачивания составляют 150° в условиях вакуума 10^{-4} Па. Повышение температуры системы «сталь ЭК-173 – эвтектический расплав PbBi» от 1020 К до 1273 К приводит к уменьшению углов смачивания. В течение 15 минут угол θ меняется от 150° до 100° , т.е. в системе сталь ЭК-173 – эвтектический расплав PbBi обнаруживается КТС $T_c \sim 1000$ К. Снижение $\theta(T)$ при температурах выше 1020 К можно объяснить разрушением оксидной пленки (PbO) эвтектики системы Pb–Bi на границе со сталью.

Следует отметить, что в ряде случаев наши эксперименты по изучению $\theta(T)$ в области повышенных температур в вакууме приходилось досрочно прекращать из-за высокой летучести Pb, Bi и их эвтектического сплава. По этой причине, а также для сравнения с данными $\theta(T)$, полученными в вакууме и газовой среде, нами дополнительно измерены $\theta(T)$ в атмосфере аргона (рис. 3, 4 и 8).

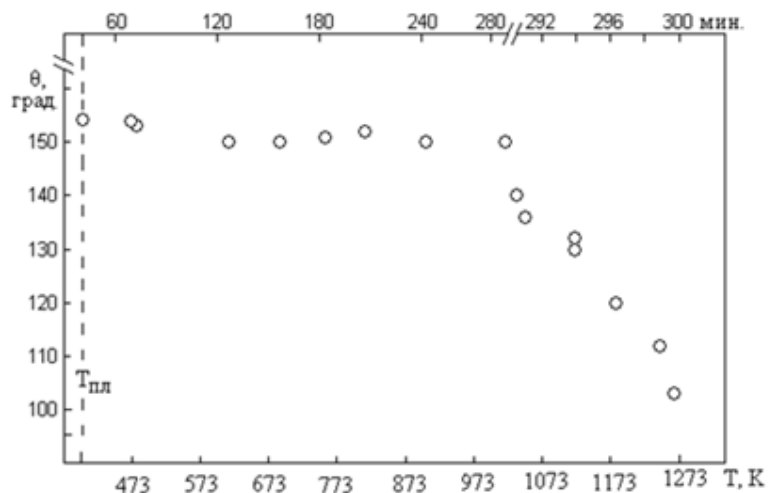


Рис.5 - Температурная и временная зависимости углов смачивания стали ЭК-173 эвтектическим расплавом PbBi

Из сравнения графиков на рис. 2 и 3, полученных при измерениях $\theta(T, \tau)$ в условиях вакуума и аргона, видно, что задолго до наступления смачивания подложки каплей эвтектического расплава PbBi при температурах около 1200 К начинается испарение самой капли [12]. В связи с этим ставится задача исследований смачиваемости в условиях инертной атмосферы (аргон).

Экспериментальные результаты смачиваемости поверхностей конструкционных сталей в вакууме и аргоне сплавом (PbBi)_{эвт} с добавлением лития

В связи с расширяющимся применением в современной технике и технологии литья и его сплавов [13] нами также изучены температурные зависимости смачивания стали 12X18H10T эвтектическими расплавами (PbBi)_{эвт} с содержанием 20,86; 35,1 и 23,60 ат.% Li [12,13], рис. 6-8.

Капля расплава (PbBi)_{эвт}+20,86 ат.% Li (сплав $Pb_{35,3}Bi_{43,8}Li_{20,9}$), сформированная при 700 К, смачивает сталь 12X18H10T сразу после контакта с ней, образуя краевой угол около 75° (рис. 6). Он остается постоянным три часа, хотя за это время температура достигает 1600 К, и только после этого $\theta(T, \tau)$ начинает быстро уменьшаться до $\theta = 20^\circ$ (КТС ~ 1065 К).

На рис. 7 показана температурная зависимость угла смачивания $\theta(T)$ стали 12X18H10T расплавом (PbBi)_{эвт} с содержанием 35,1 ат.% Li, т.е. расплавом $Pb_{29,2}Bi_{35,7}Li_{35,1}$. Как видно на рис. 7, расплав $Pb_{29,2}Bi_{35,7}Li_{35,1}$ во всем температурном интервале измерений 775–1000 К смачивает реакторную сталь 12X18H10T. В начале в температурном интервале до 800 К происходит быстрое уменьшение угла смачивания $\theta(T, \tau)$ от 60° до 40° , но по мере увеличения температуры, $\theta(T)$, уменьшаясь, достигает значения $\theta = 27^\circ$ при 975 К.

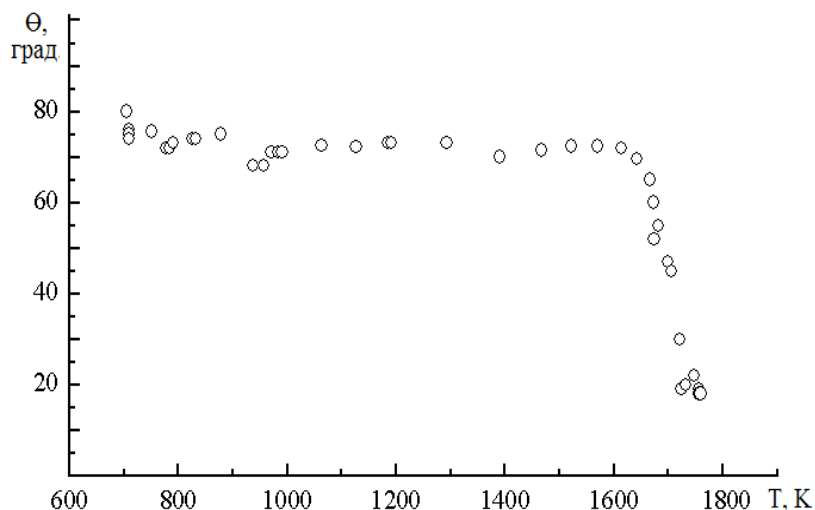


Рис.6 - Температурная зависимость смачиваемости реакторной стали 12X18H10T расплавом $(PbBi)_{эвт} + 20,86$ ат. % Li в условиях вакуума

По нашему мнению, лучшее смачивание стали 12X18H10T жидким сплавом, содержащим 35,1 ат.% Li, обусловлено увеличением содержания лития на 12 ат.% Li в исходном эвтектическом сплаве PbBi, чем в сплаве с 20,86 ат.% Li (рис. 6). Из сравнения зависимостей $\theta(T)$ на рис. 7 и 8 следует, что угол смачивания $\theta(T)$ стали 12X18H10T расплавом $(PbBi)_{эвт} + 23,6$ ат.% Li в атмосфере аргона систематически превышает на $40-70^\circ$ зависимость $\theta(T)$ при смачивании сплавом $(PbBi)_{эвт} + 35,1$ ат.% Li в вакууме в интервале 800 – 1000 К.

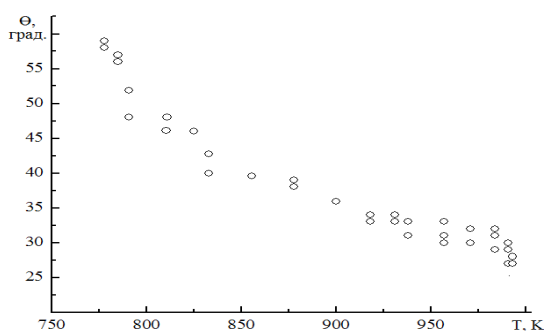


Рис.7 - Температурная зависимость смачиваемости стали 12X18H10T расплавом $(PbBi)_{эвт} + 35,1$ ат.% Li в условиях вакуума

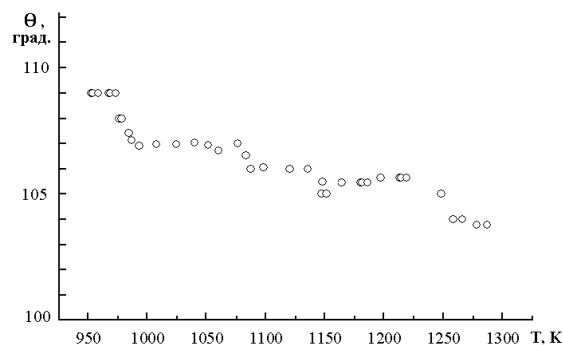


Рис.8 - Температурная зависимость углов смачивания жидким сплавом $Pb_{34,1}Bi_{42,3}Li_{23,6}$ стали 12X18H10T в атмосфере аргона

Представляет интерес сравнение политерм смачивания $\theta(T)$ стали 12X18H10T жидкими эвтектическими сплавами $(PbBi)_{эвт}$, на рис. 7 и 8, т.е. отличающимися по содержанию лития и условиями опытов (в атмосфере аргона и в вакууме). Из сравнения $\theta(T)$ видно, что они существенно отличаются друг от друга – жидкий сплав $(PbBi)_{эвт} + 20,86$ ат.% Li в условиях вакуума при всех температурах смачивает сталь, тогда как в атмосфере аргона даже расплав $(PbBi)_{эвт} + 23,56$ ат.% Li не смачивает сталь 12X18H10T. Более того, в условиях вакуума на зависимости $\theta(T)$ обнаруживается КТС ($T_c=1065$ К), которая отсутствует в случае измерений в инертной атмосфере. Лучшая смачиваемость сталей жидкой эвтектикой $(PbBi)_{эвт}$ с практически равными добавками лития в условиях вакуума, чем в инертной атмосфере аргона, обусловлена тем, что в вакууме поверхность стальной подложки вокруг капли расплава покрывается тонкой пленкой свинца, и особенно висмута - легкоиспаряющимися компонентами эвтектического сплава Pb-Bi, тогда как в атмосфере аргона подобное распыление компонентов смачивающей жидкости затруднено.

Выводы

1. Экспериментально построены политермы краевых углов смачивания поверхности стали 12X18H10T жидкими сплавами $(PbBi)_{эвт} + Li$ с различным содержанием лития в условиях

высокого вакуума и в атмосфере аргона. Установлено улучшение смачиваемости поверхности стали по мере увеличения содержания лития в сплавах Pb–Bi–Li.

2. Обнаружена критическая температуры смачивания T_c поверхности стали ЭК–173 жидкометаллическими каплями эвтектического сплава $(PbBi)_{эвт}$ $T_c = 1020$ К в вакууме.

3. Показано, что реакторная сталь ЭК–173 более устойчива при контакте с жидкоэвтектическими сплавами PbBi при высоких температурах, чем конструкционная сталь 12X18H10T.

4. Установлены существенные различия данных о смачиваемости стали 12X18H10T в условиях вакуума и инертной атмосферы аргона при высоких температурах. В условиях вакуума поверхность конструкционной реакторной стали покрывается тонкими пленками легко испаряющихся компонентов эвтектического сплава свинец-висмут, что способствует процессу смачивания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-20075 г и при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-02-01042 а.

Список использованных источников:

1. Субботин В.И., Арнольд М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. // Атомная энергия. 2002. Т. 92. Вып. 1. С. 31-42.
2. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т.76, № 9. С.27-36.
3. Сумм, Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // Теория и методы исследования. // ТВТ. 1994. Т. 34, № 4. С. 590-626; Эксперимент. Там же: Т. 34, № 5. С. 756–783.
5. Park J.J., Butt D.R., Beard C.A. // Nuclear Design and Engineering. 2000. V.196. P. 315-325.
6. Арнольд М.Н., Каржавин В.А., Трофимов А.И. Основы метрологического обеспечения температурного контроля реакторных установок: Учебное пособие для вузов. М.: Изд. дом. МЭИ, 2012. 248 с.
7. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. // Известия РАН, Серия физическая. 2017. Т. 81, № 5. С. 703–708.
8. Коков З.А., Дышекова Ф.Ф., Коков А.А., Алчагиров Б.Б., Кегадуева З.А. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015614191 от 08.04.2015.
9. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. // Proceedings of the 10 International Conferenction on fusion reactor materials.–Baden-Baden, Germany. 2001. P.177–182.
10. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. – М.: Атомиздат, 1976. – 216 с.
11. Alchagirov B.B., Dysheкова F.F., Karamurзов B.S., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties. June 21-26, 2015. University of Colorado at Boulder, – Colorado, USA. Paper ID 33–54.
12. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. // Тезисы докладов XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием). Новосибирск, 28 июня – 1 июля 2011 г. Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2011. С. 253-254.
13. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2007. Вып. 4. С. 13-44.