

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, А.Х. Хибиев, Ф.Ф. Дышекова

*ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
173 ул. Чернышевского, г. Нальчик, 360004 Россия,
E-mail: azamat0603@mail.ru.*

INFLUENCE OF OXIDATION BY AIR OXYGEN ON THE SURFACE TENSION OF THE EUTECTIC LEAD-BISMUTH MELT

B.B. Alchagirov, O.Kh. Kanametova, A.Kh. Khibiev, F.F. Dyshekova

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kabardino-Balkarian State
University named after K.M. Berbekov”,
173 Chernyshevskogo Str., Nalchik, 360004 Russia,
E-mail: azamat0603@mail.ru.*

В зависимости от времени экспозиции поверхности эвтектического расплава PbBi на границах с вакуумом и кислородом воздуха получены детальные экспериментальные данные о поверхностном натяжении изученного перспективного теплоносителя. Показано, что в сравнении с нашими же результатами, полученными методом большой лежащей капли в условиях вакуума, кислород атмосферного воздуха существенно понижает ПН расплава PbBi. Полученные в работе около трех сотен экспериментальных точек позволили детально передать и описать динамику процесса изменения ПН теплоносителя со временем экспозиции и старения исходной поверхности в атмосфере воздуха.

Detailed experimental data on the surface tension of the studied promising coolant depending on the time of exposure of the eutectic PbBi melt' surface at the boundaries with vacuum and air oxygen were obtained. It is shown that atmospheric oxygen significantly reduced the surface tension of the PbBi melt in comparison with our results obtained via the method of a large lying drop under vacuum conditions. About three hundred experimental points obtained in the work allowed us to translate in detail and describe the dynamics of the process of changing the surface tension of the coolant with the time of exposure and ageing of the initial surface in the air atmosphere.

Свинец-висмутовый эвтектический сплав (44,5 масс.% Pb+55,5 масс.% Bi) применяется в качестве жидкометаллического теплоносителя в различных областях новой техники и технологии, например, в ядерных реакторах на быстрых нейтронах и, более того, он рассматривается в качестве возможного теплоносителя для перспективных реакторных установок нового поколения GEN-IV и т.д. [1-3].

Одним из основных характеристик теплофизических свойств теплоносителей является поверхностное натяжение (ПН) [4,5], определяющее в значительной степени процессы смачивания стенок теплообменников и, следовательно, эффективность теплосъема с тепловыделяющих элементов и т.д. ПН эвтектического расплава PbBi в условиях вакуума изучалось неоднократно [6,7], но литературные данные отдельных исследователей ПН этого расплава различаются на $\pm 15\%$, что в несколько раз превышает погрешности измерений, заявляемые их авторами [8,9]. С другой стороны, решение проблемы изучения степени влияния различных газов на ПН теплоносителей остается лишь на начальной стадии [10]. В связи с этим в настоящей работе ставится задача совместного изучения ПН эвтектического расплава PbBi в условиях высокого статического вакуума и влияния атмосферного воздуха на его ПН в зависимости от времени экспозиции поверхности расплава.

Для определения ПН в условиях адсорбции молекул из газовой атмосферы использована автоматизированная экспериментальная установка для изучения методом большой лежащей капли быстрых изменений ПН с соответствующим программным обеспечением [11].

Разработанный нами в среде программирования C Sharp 5.0 программный пакет «SigmaDrop» позволяет проводить цифровую обработку изображений жидких капель исследуемых жидкометаллических расплавов и рассчитывать ПН. Приемником изображения капель служит 8-мегапиксельная камера UCМOS08000KРА фирмы «Tourtek», позволяющая получать изображение профиля капли с разрешением 3264×2448 пикселей со скоростью 10 кадров/с. Программная оболочка комплекса «SigmaDrop» позволяет проводить весь набор необходимых операций по цифровой обработке изображений капель металлов и сплавов. Свинец-висмутная эвтектика готовилась из свинца С00 и висмута Ви00. Давление осушенного атмосферного воздуха при измерениях ПН составила около одной атмосферы. Суммарная погрешность измерений ПН составила около 2%.

Главная отличительная особенность использованной в работе методики определения ПН заключается в том, что, впервые измерения ПН расплава проведены в одном и том же эксперименте, на одной и той же поверхности образца эвтектического расплава PbBi в безостановочном режиме «нон-стоп» в условиях высокого статического вакуума и атмосфере газовой среды (атмосферного воздуха). Для этого авторами была разработана измерительная ячейка, показанная на рис. 1.

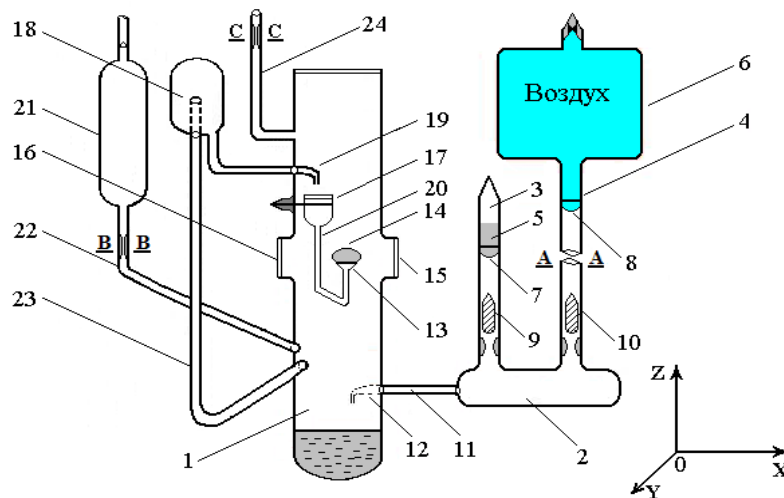


Рис. 1 - Прибор (измерительная ячейка) для изучения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов в условиях вакуума и газовой атмосферы: 1 – измерительный отсек прибора; 2 – блок с исследуемыми образцами и подачи их в отсек 1; 3 и 4 – ампулы с жидким металлом и воздухом; 5 – исследуемый металл или сплав; 6 – цилиндрическая емкость для газа (воздуха); 7 и 8 – тонкие полусферические стеклянные перегородки ампул; 9 и 10 – «бойки» для вскрытия ампул; 11 – коммуникационная трубка; 12 – капилляр; 13 – чашка-подложка; 14 – «большая» капля металла; 15 и 16 – плоские оптические окошки для видео- и/или фотографирования профилей капли; 17 – приемная чашка; 18 – вентильная емкость; 19 – капилляр - капельница; 20 – капиллярная трубка для подвода металлического расплава к чашке 13; 21 – отплавляемый резервуар для хранения или утилизации отработанного металла; 22 и 23 – коммуникационные трубки; 24 – трубка с перетяжкой С - С для напайки и отпайки прибора к вакуумному откачному посту

Подробное описание конструкции прибора, принцип и технология его работы даны в работе [12]. Для наглядности на рис. 2 показаны видеоизображения чашки-подложки до и после ее заполнения большой каплей эвтектического расплава Pb₄₅Bi₅₅.

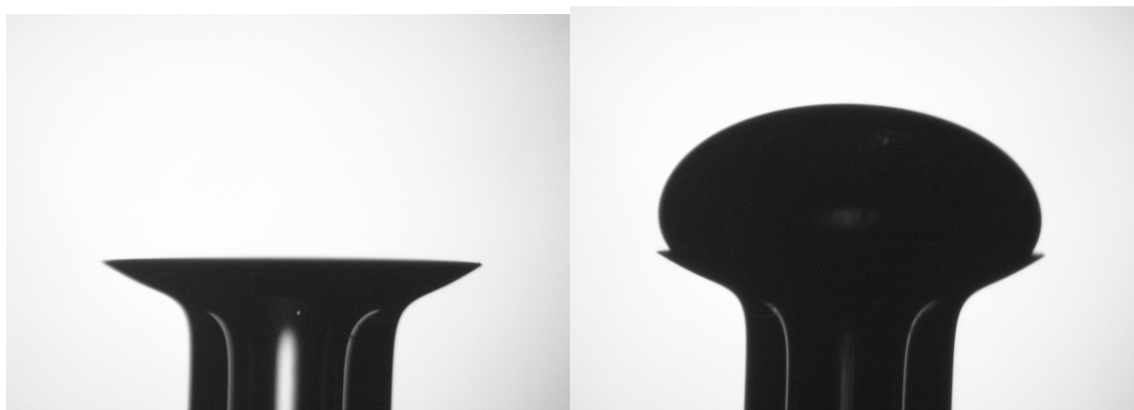


Рис. 2 - Чашка-подложка до и после начала измерения поверхностного натяжения расплава PbVi

Поверхностное натяжение эвтектического расплава PbVi в статическом вакууме

Измерения ПН расплава PbVi всегда нами начинаются сперва в условиях статического вакуума и длятся около одного часа, в течение которого обычно получаем около сотни экспериментальных точек. Согласно полученным в настоящей работе данными, представленные на рис. 3, ПН эвтектического расплава PbVi оказалось равным 400 ± 4 мН/м.

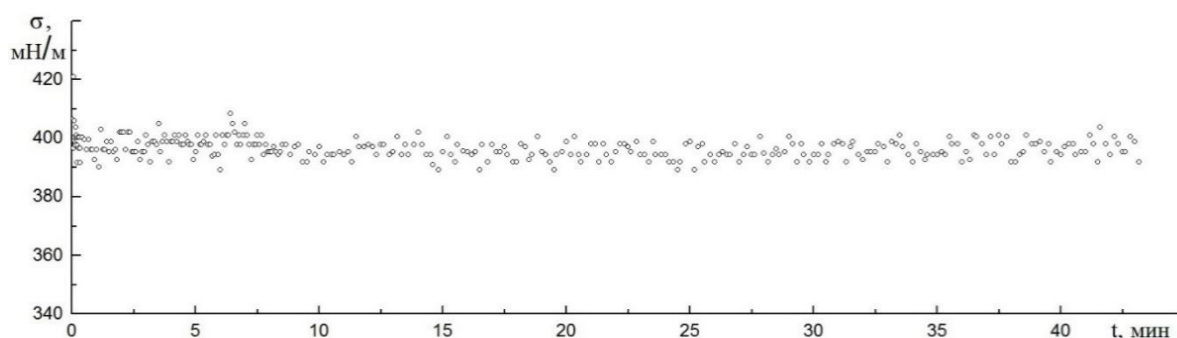


Рис. 3 - Изотерма ($T = 555$ К) поверхностного натяжения эвтектического расплава PbVi в зависимости от времени выдержки в статическом вакууме (10^{-4} Па)

Отметим, что в более ранних работах (2003 г.) для ПН сплава $Pb_{45}Bi_{55}$ при 533К нами [8] в условиях сверхвысокого вакуума было получено значение $\sigma_{\text{вак}} = 403$ мН/м. Для сравнения наших данных с наиболее надежными результатами последних 10-15 лет, перечислим значения поверхностного натяжения (σ) эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$ (в пересчете для $T = 533$ К) с указанием их авторов: И.А. Чусов, В.Г. Проняев, Г.Е. Новиков и Н.А. Обысов, [13], 2020 г., $\sigma_{\text{вак}} = 404$ мН/м; Vitaly Sobolev, [7], 2011 г., $\sigma_{\text{вак}} = 405$ мН/м; Yu. Plevachuk, Sklyarchuk, V., Eckert, S. и G. Gerbeth, [14], 2008 г., $\sigma_{\text{вак}} = 406,2$; П.А. Кириллов, Н.Б. Денискина, [5], (2000, 2008 гг.), $\sigma_{\text{вак}} = 406,5$ мН/м.

Для наглядности на рис. 4 графически представлены наиболее надежные рекомендуемые данные [2,7] для температурной зависимости ПН Pb, Bi и эвтектического расплава PbBi.

Данные о поверхностном натяжении, полученные в условиях высокого вакуума, необходимы будут затем в качестве опорных для сравнения с ними при определении степени влияния той или иной газовой атмосферы на ПН жидкометаллических теплоносителей.

Поверхностное натяжение эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ в атмосфере воздуха

В литературе встречается мало работ [23], рассматривающих чувствительность ПН жидкометаллических расплавов к кислороду, хотя присутствие примесей кислорода и образование неконтролируемых окисных пленок на поверхности считаются основными из множества возможных источников ошибок, допускаемых при измерениях ПН жидкостей.

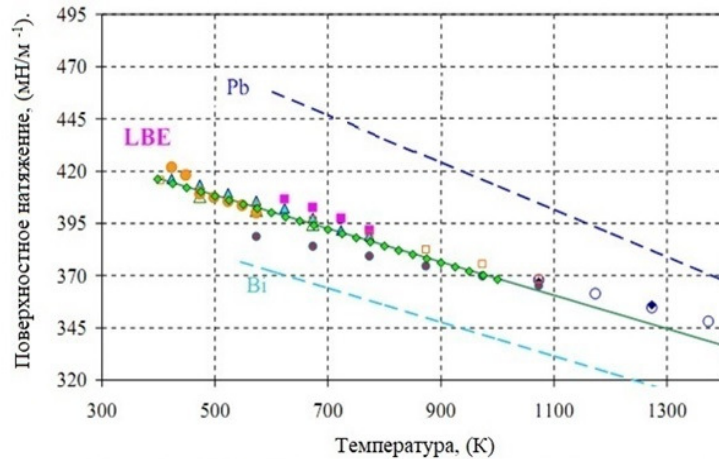


Рис. 4 - Температурные зависимости поверхностного натяжения свинца, висмута и их эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$: \triangle – [15], \circ – [16], \bullet – [17], \bullet – [18], \blacklozenge – [14], \blacklozenge – [19], \blacktriangle – [20], \blacklozenge – [21], \square – [22], — — рекомендуемые данные [2,7]

В связи с этим, для строгого и более корректного решения поставленной задачи нами были разработаны специальный прибор и план экспериментов, согласно которому все измерения ПН нами проводятся в одном и том же эксперименте, на одной и той же поверхности образца расплава последовательно в условиях вакуума и газовой атмосфере в безостановочном и непрерывном режиме.

На рисунке 5 графически представлены полученные по такой схеме результаты обработки нескольких сотен данных о ПН эвтектического расплава $PbBi$ в статическом вакууме и среде атмосферного воздуха.

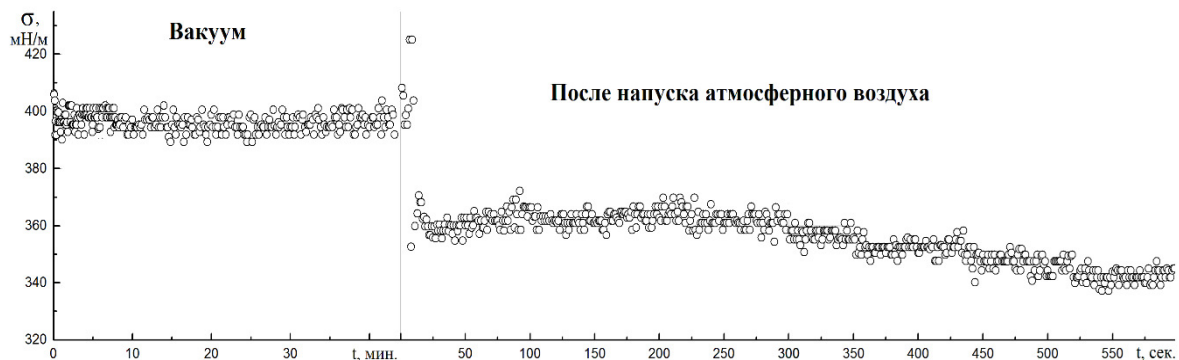


Рис. 5 - Поверхностное натяжение эвтектического расплава $PbBi$ при температуре 533 К в зависимости от времени экспонирования в вакууме и атмосферном воздухе

Скачки величины ПН расплава $PbBi$ наблюдаемые в самом начале опытов (время $t = 0$), когда еще только заканчивается формирование большой капли на подложке, а также в момент времени напуска в измерительную ячейку атмосферного воздуха, обусловлены небольшими (несколько секунд) механическими колебаниями капли при вскрытии ампулы с газом.

Как видно на рисунке 5, в сравнении с данными, полученными в условиях вакуума, атмосферный воздух понижает ПН за первые 10 минут на 15%. Степень и скорость понижения ПН зависят от времени экспозиции поверхности расплава в воздухе, растворимости газов в образце и т.д. Окисление компонентов расплава $PbBi$ и эвтектики в кислороде воздуха происходит в результате реакций $2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$ $4Bi + 3O_2 \rightleftharpoons 2Bi_2O_3$ и $Bi_2O_3 + 3Bi \rightleftharpoons 3PbO + 2Bi$.

Как известно [24-27], растворимость наиболее активного компонента воздуха – кислорода, в исследуемом расплаве в интервале температур 673-973К невелика (рис. 6.) и

определяется соотношением $\lg X_{\text{нас.}} = 1,2 - 3400/T$, в котором $X_{\text{нас}}$ – концентрация насыщения кислородом расплава в масс.%, T – температура в К.

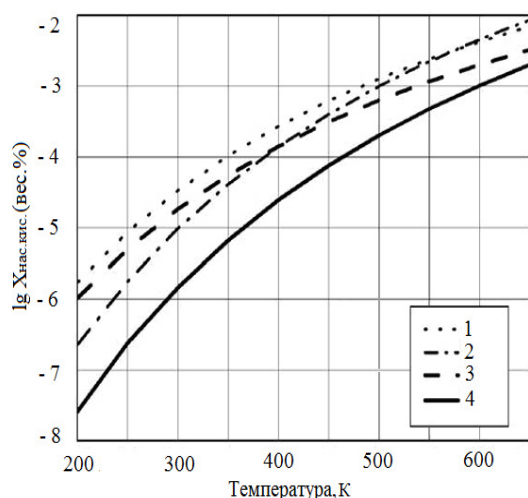


Рис. 6 - Температурные зависимости растворимости кислорода: 1 и 2 - в свинце и висмуте, данные Д. Рисольда [24,25]; 3 и 4 – растворимость кислорода в эвтектическом расплаве $\text{Pb}_{45}\text{Bi}_{55}$, соответственно, Громов с сотр. [26] и Миллер [27]

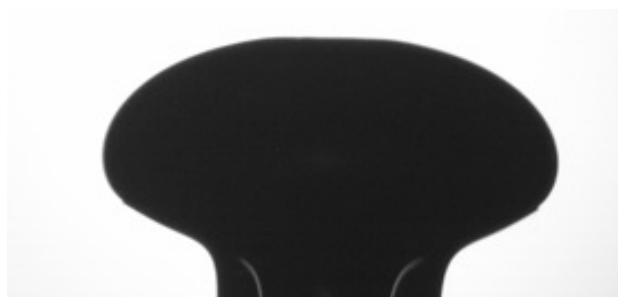


Рис. 7 - Эвтектический расплав PbBi с окисленной в атмосфере воздуха поверхностью в форме плоской горизонтальной площадки на вершине капли

После напуска атмосферного воздуха поверхность эвтектического расплава начинает достаточно быстро окисляться и на ее поверхности появляется окисная пленка.

На наш взгляд, процесс и характер протекания окисления обусловлены несколькими причинами. На начальных этапах экспозиции капли эвтектического расплава PbBi в атмосферном воздухе образующиеся оксиды растворяются в расплаве.

В результате окисная пленка вначале визуалью сколько-нибудь себя не обнаруживает, хотя при этом ПН расплава резко уменьшается (рис. 5). По мере дальнейшей экспозиции поверхности эвтектического расплава в воздухе и достижения верхнего предела растворимости в нем атмосферного кислорода, оксиды на поверхности капли расплава PbBi начинают скапливаться, образуя на самой ее вершине горизонтальную «полочку», хорошо заметную на рис. 7, площадь которой все увеличивается. Такому процессу способствует то, плотность оксидов жидкой эвтектики меньше плотности расплава PbBi в вакууме. Тем более, что вне пределов отмеченного выше диапазона растворимости вполне возможны седиментационные процессы, в данном случае всплытие окислов на поверхность расплава.

В опытах при долговременном экспонировании в атмосфере воздуха эвтектического расплава PbBi при температуре 533 К толщина оксидов возросла настолько, что началось искажение формы профиля большой капли, которая, согласно теоретическим основам метода большой капли, использованного в данной работе, должна всегда представлять собой строго осесимметричную эллипсоидальную фигуру вращения относительно направления силы тяжести [28-30]. По этой причине наши измерения были приостановлены через два часа после их начала.

Выводы:

1. Впервые измерения эвтектического ПН расплава PbBi осуществлены в безостановочном режиме на одной и той же поверхности расплава PbBi последовательно в условиях вакуума и атмосферном воздухе.

2. В условиях статического вакуума (10^{-4} Па) при температуре 533 К поверхностное натяжение эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ составило 400 ± 4 мН/м, что находится в удовлетворительном согласии с рекомендуемыми данными.

3. В сравнении с вакуумом, в атмосфере воздуха поверхностное натяжение эвтектического расплава понижается в течение 10 мин. на 15%, что значительно превышает погрешность экспериментов. Степень и скорость дальнейшего понижения ПН эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$ зависят от продолжительности времени экспозиции поверхности расплава в воздухе.

Список использованных источников:

1. Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века. Основные положения. М.: ЦНИИАтоминформ, 2000, С. 32.

2. Heavy Liquid-Metal Coolants in Nuclear Technologies (HLMC-2018): Book of Abstracts of the Fifth Conference. – Obninsk, SSC RF-IPPE, October 8–10, 2018. – Obninsk, SSC RF – IPPE, 2018, P. 155.

3. *Jinsuo Zhang*. Lead–Bismuth Eutectic (LBE): A Coolant Candidate for Gen. IV Advanced Nuclear Reactor Concepts // *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, 2014, No. 4, P. 349 – 356.

4. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхностей: Учебное пособие. – СПб: Издательство «Лань», 2013, С. 240.

5. *Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М.* Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2014, С. 246.

6. *Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учебное справочное пособие для студентов специальностей: 14.03.05–Ядерные реакторы и энергетические установки, 14.04.04–Атомные электрические станции и установки // Под общей ред. проф. П.Л. Кириллова; 2–е изд., перераб. и дополн.–М.: ИздАт, 2007, С. 200.

7. *Sobolev V.* Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth) // *Scientific Report of the Belgian Nuclear Research Centre*, 2011, P. 175.

8. *Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Мозговой А.Г., Арнольдов М.Н., Хоконов Х.Б.* Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец-висмут // *ТВТ*, 2003, Т.41, №6, С. 852 – 859.

9. *Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Куршев О.А.* Поверхностное натяжение жидкой свинец-висмутовой эвтектики при технически важных температурах // *Перспективные материалы*. (2003), №6, С. 50 – 54.

10. *Унежев Б. Х., Задумкин С. Н., Карашаев А. А.* Влияние газовой среды на поверхностное натяжение жидких металлов. – В. кн.: *Электрохимия и расплавы*. М., Наука, 1974, С. 111 – 118.

11. *Алчагиров Б.Б., Кясова О.Х., Коков З.А.* Экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических теплоносителей в условиях адсорбции из газовой среды // *Вопросы атомной науки и техники*. Серия: Ядерно-реакторные константы, выпуск 5, 2018, С. 25 – 34.

12. *Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Дадашев Р.Х., Хибиев А.Х., Элимханов Д.З.* Прибор для изучения влияния газовой атмосферы на поверхностное натяжение металлов и сплавов *Вестник АН ЧР*, 2016, № 4 (33), С. 5 – 13.

13. Чусов И.А., Проняев В.Г., Новиков Г.Е., Обысов Н.А. Соотношения для расчета транспортных и термодинамических свойств эвтектики свинец-висмут // Известия вузов: Ядерная энергетика. (2020), № 1, С. 107 – 120.
14. Plevachuk Yu., Sklarchuk V., Eckert S., Gerbeth G., Some Physical Data of the Near Eutectic Liquid Leadbismuth // Journal of Nuclear Materials, (February 2008) Volume 373, Issue 1, P. 335 – 342.
15. Miller R.R. Physical Properties of Liquid Metals // (1951). Liquid Metals Handbook, Report NAVEXOS, R.N. Lyon (ed.), US Gov. Pt. Office, Washington DC, 2nd edition (rev.), ORNL, Tennessee.
16. Semenchenko V.K. (1961), Surface Phenomena in Metals and Alloys // Pergamon Press, London.
17. Kazakova N.V., Lyamkin S.A., Lepinskikh B.M. Density and Surface Tension of Pb-Bi System Melts // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 1984, v. 58, iss. 6, P. 1534 – 1538.
18. Pastor Torres, F.C. (2003), Surface Tension Measurement of Heavy Liquid Metals Related to Accelerator Driven Systems (ADS), Diploma Thesis, FZK (IKET), KALLA.
19. Miller R.R. (1954), Physical Properties of Liquid Metals // Liquid Metals Handbook, R.N. Lyon (ed.), 2nd edition, Report NAVEXOS P-733, Atomic Energy Commission and Dept. of the Navy, Washington, USA, June 1952 (rev. 1954).
20. Pokrovsky N.L., Pugachevich P.P., Golubev P.A. Study of the Surface Tension of Lead-Bismuth Solutions // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 1969, v. 43, iss. 8, P. 2158 – 2159.
21. Novacovic R., Ricci E., Gnecco F., Donatella Giuranno. (September 2002) Surface Properties of Bi-Pb Liquid Alloys // Surface of Science: V. 515, P. 377 – 389.
22. Кириллов П.Л., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей (справочные таблицы и соотношения). (2000). Обзор. ФЭИ - 0291. М.: ЦНИИ Атоминформ. С 42.
23. Przemyslaw Fima, Rafal Nowak, Natalia Sobczak. - Effect of metal purity and testing procedure on surface tension measurements of liquid tin // J. Mater. Sci. (April 2010), V. 45. Spec. Issue, 8. P. 2009 – 2014.
24. Risold D., Hallstedt B., Gaukler L.J., Lukas H.L., Fries S. - The bismuth-oxygen system // Journal of Phase Equilibria, (1995), V. 16, P. 223.
25. Risold D., Nagata J.I., Suzuki R.O. Thermodynamic description of the Pb-O system // Journal of Phase Equilibria, (1998) V. 19, P. 213 – 233.
26. Gromov B.F., Orlov Yu.I., Martynov P.N., Gulevski V.A. Proceedings of the Conference HLMS - 98, Obninsk: SSC RF-IPPE. (1999) Vol. 1, P. 83.
27. Müller G., Heinzl A., Schumacher G., Weisenburger A. Control of oxygen concentration in liquid lead and lead-bismuth // (2003) 321, P. 256 – 262.
28. Прохоров В.А., Русанов А.И. Осесимметричные мениски и методы определения равновесного поверхностного натяжения жидкостей. В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. М.: Химия, 1988, С. 180 – 220.
29. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. – Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2000, С. 94.
30. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов методом лежащей капли. – Киев: Изд. «Наукова думка», 1972, С. 234.