

БОРИСЕНКО Александр Владимирович

**АКУСТИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В
КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРАХ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре «Общей физики и естествознания» ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет», г. Екатеринбург

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Попель Пётр Станиславович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Гельчинский Борис Рафаилович

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Каверин Алексей Михайлович

Ведущая организация: ФГБУН Физико-технический институт
УрО РАН, г.Ижевск

Защита состоится __ марта 2012 г. в __:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в аудитории I главного учебного корпуса по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.285.02, д.ф.-м.н, профессор

Пилипенко Г.И.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В 2010 г. постановлением Правительства Российской Федерации была утверждена Федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года» [1]. Основная цель программы – разработка ядерных энергетических технологий нового поколения на базе реакторов на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями. Одной из основных проблем, возникающих перед проектировщиками новых реакторов, является выбор жидкометаллического теплоносителя и разработка технологии обращения с ним. В качестве перспективных рассматриваются расплавы систем свинец-висмут, свинец-олово и галлий-индий.

Одной из важнейших физических характеристик жидкометаллических теплоносителей является скорость ультразвука. Это свойство определяет скорость распространения возмущений в заполненных ими трубопроводах. В частности, при разгерметизации первичного контура с этой скоростью распространяется волна разрежения, способная вызвать разрушение реактора и прежде всего его активной зоны. Знание величин скорости ультразвука и плотности позволяет рассчитать одну из важнейших термодинамических характеристик теплоносителя – его адиабатическую сжимаемость. Кроме того, акустические измерения, проведенные в режимах нагрева образца после плавления и последующего его охлаждения, могут выявить необратимые изменения структуры расплава, которые необходимо принимать во внимание при проектировании и эксплуатации ядерных реакторов.

Большой интерес для современной технологии (в первую очередь для ядерной энергетики и вакуумной металлургии) представляют данные о закономерностях испарения жидких металлов и сплавов и других аспектах их взаимодействия с газовой фазой. В частности, в металлургии актуальной является проблема вакуумной очистки металлических расплавов [2]. При эксплуатации атомных электростанций возникает проблема дистилляционной очистки жидкометаллических теплоносителей [3]. Механизмы процессов окислительного рафинирования, несмотря на кажущуюся их простоту, до настоящего времени исследованы недостаточно полно [4]. Кроме того, изучение механизма горения, например, металлического сплава Pb-Bi в атмосфере

кислорода важно для разработки теории горения легкоплавких металлов [5], определения их пожарной опасности [6,7]. Наилучшим методом решения этих вопросов, в силу сложности и опасности реальных экспериментов, является компьютерное моделирование.

Цель работы и задачи исследования

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурных и концентрационных зависимостей скорости ультразвука в расплавах эвтектических систем Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In, а также изучение испарения и горения сплавов Pb-Bi в атмосфере кислорода с использованием методов термодинамического моделирования.

В соответствии с этим, перед диссертантом были поставлены следующие основные задачи:

1. Модернизировать установку для измерения скорости ультразвука импульсно-фазовым методом с целью повышения точности и снижения трудоемкости измерений.
2. Исследовать температурные зависимости скорости ультразвука в жидких свинце, висмуте, галлии, индии и олове в интервале температур от 1000-1100°C до точки плавления.
3. Измерить температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах эвтектических систем свинец-висмут, свинец-олово и галлий-индий, содержащих от 0 до 100 ат.% второго компонента, при охлаждении образцов в температурном интервале от 1000-1100°C до точки ликвидус. По полученным результатам построить концентрационные зависимости скорости ультразвука при различных температурах.
4. В процессе нагрева перечисленных образцов после их плавления исследовать зависимость скорости ультразвука в них от расстояния до дна тигля, которая связана с их метастабильной микрогетерогенностью, унаследованной от исходных эвтектических слитков.
5. Измерить зависимость амплитудного коэффициента поглощения ультразвука от температуры в режимах нагрева образцов после плавления и их последующего охлаждения для установления связи этого коэффициента с микрогетерогенностью изучаемых расплавов.
6. По полученным результатам построить на диаграммах состояния линии, ограничивающие область метастабильной микрогетерогенности указанных

двойных систем.

7. Провести компьютерный эксперимент в программном комплексе “TERRA” для полного термодинамического анализа систем Ag-Pb-Bi и Ag-Pb-Bi-O₂ в металлической, оксидной и газовой фазах.

8. Оценить термодинамические параметры (температурные зависимости констант равновесия химических реакций, а также парциальных давлений паров) в системах Ag-Pb-Bi и Ag-Pb-Bi-O₂.

9. Получить в результате термодинамического моделирования фазовые диаграммы системы Pb-Bi (граница жидкость-пар) при различных давлениях.

Научная новизна.

В работе впервые:

- В широких интервалах составов (от 0 до 100 ат.% второго компонента) и температур (от 1100°C до точек плавления или ликвидуса) исследованы температурные зависимости скорости ультразвука в эвтектических системах свинец-висмут, свинец-олово и галлий-индий.
- В большинстве исследованных сплавов при нагреве выше кривой ликвидуса на 200-600°C выявлены отчетливые зависимости скорости ультразвука от вертикальной координаты, которые существуют в течение по крайней мере нескольких часов. Эти зависимости связаны с длительным существованием метастабильных микрогетерогенных состояний, унаследованных от гетерогенного исходного слитка.
- В расплаве Pb-Bi эвтектического состава обнаружено необратимое уменьшение коэффициента поглощения ультразвука после нагрева до 1100°C, свидетельствующее о разрушении метастабильного микрогетерогенного состояния жидкой эвтектики.
- По полученным результатам определены температуры необратимого перехода исследованных расплавов в термодинамически устойчивое состояние гомогенного раствора (температуры гомогенизации) и построены области существования метастабильной микрогетерогенности на их диаграммах состояния.
- В расплавах свинец-висмут, богатых висмутом, на температурных зависимостях скорости ультразвука при приближении к температуре ликвидуса обнаружены аномалии, ранее отмечавшиеся только для жидкого висмута.
- В широком температурном интервале исследованы равновесный

состав газовой фазы и теплофизические параметры системы (Pb-Bi) – пар при различных давлениях.

- Определены равновесные составы металлической, оксидной и газовой фаз системы Ag-Pb-Bi-O₂ при $P=10^5$ Па.
- Исследованы температурные и концентрационные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы систем Ag-Pb-Bi и Ag-Pb-Bi-O₂ при давлении $P=10^5$ Па и по результатам термодинамического моделирования построены фазовые диаграммы системы Pb-Bi (граница жидкость-газ) при давлениях газовой фазы 1, 10, 10², 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ и 10⁷ Па.

Практическая ценность работы

- Полученные в работе температурные зависимости скорости ультразвука в жидких олове, висмуте, свинце, галлии и индии и в сплавах Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In в широком интервале температур могут быть использованы в качестве справочных данных.
- Определенные на основании результатов акустических измерений температуры гомогенизации указанных жидких сплавов необходимо учитывать при проектировании ядерных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями.
- Результаты термодинамического моделирования равновесных составов металлической, оксидной и газовой фаз в системе Ag-Pb-Bi-O₂ и зависимости парциальных давлений компонентов ее газовой фазы от температуры важны для разработки теории горения легкоплавких сплавов и определения их пожарной опасности.
- Равновесные составы компонентов газовой фазы системы Pb-Bi и температурные зависимости парциальных давлений ее компонентов представляют интерес для ядерной энергетики и вакуумной металлургии.
- Результаты термодинамического моделирования используются при чтении лекций и проведении практических занятий по дисциплине «Физика» для курсантов Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России.

Защищаемые положения:

- Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In, полученные при охлаждении, для большинства исследованных составов линейны, за исключением заэвтектических сплавов Pb-Bi; в

последних заметна нелинейность этих кривых, связанная с аномальным поведением жидкого висмута.

- При нагреве исследованных сплавов после плавления смеси исходных компонентов или ранее приготовленного кристаллического слитка в области температур от ликвидуса до температур, превышающих ликвидус на 200-600 К, локальные значения скорости ультразвука в течение нескольких часов зависят от вертикальной координаты; в этой же области отмечается аномальное поглощение ультразвука; перечисленные эффекты связаны с метастабильным микрогетерогенным строением исходного расплава, которое наследуется у гетерогенного кристаллического исходного образца и необратимо разрушается при повышении температуры.
- На диаграммах состояния систем Pb-Sn и Ga-In области существования метастабильной микрогетерогенности ограничены куполообразными кривыми, способ построения которых предложен в работе.
- Метод термодинамического моделирования позволяет определять термодинамические характеристики, равновесные составы, коэффициенты уравнений констант реакций, температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы и строить фазовые диаграммы системы Pb-Bi на границе жидкость-пар при различных давлениях газовой фазы.

Личный вклад автора.

Автор лично участвовал во всех экспериментах, результаты которых приведены в работе. Кроме него, в проведении измерений принимали участие Д. А. Ягодин и В. В. Филиппов. Им лично обработаны результаты этих измерений, оценены погрешности, и осуществлена интерпретация полученных данных. В проведении термодинамического моделирования, выполненного под руководством д.т.н. Н. М. Барбина, кроме автора, принимали участие И. В. Овчинникова и Д. И. Терентьев.

Планирование экспериментов, обсуждение и интерпретация их результатов проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

- Использованием наиболее надежных и соответствующих задачам исследования импульсно-фазового метода измерения скорости ультразвука в

расплавах и термодинамического моделирования и расчета термодинамических свойств в хорошо апробированном программном комплексе TERRA.

- Тщательным анализом и корректной оценкой погрешностей измерений.
- Воспроизводимостью полученных результатов и обнаруженных эффектов.
- Сопоставлением результатов с данными, полученными альтернативными методами.

Апробация работы

Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих международных и национальных конференциях: 44-ой зимней школе ПИЯФ РАН (ФКС-2010), Гатчина, 2010; International Conference on Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLM MP), Kyiv, 2010; XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome, 2010; семинаре «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)», Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, 2010; X Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов», Курган, 2010; VII международной теплофизической школе «Теплофизические исследования и измерения в энергосбережении, при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг», Тамбов, 2010; 9th Asian Thermophysical Properties Conference, Beijing, China, 2010; Международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», СПб, 2010; Всероссийской конференции «Физические проблемы экологии (Экологическая физика)», Москва, 2011; XIII Российской конференция по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием), Новосибирск, 2011; XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2011.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией; 9 статей в научных журналах и в сборниках трудов конференций и 7 тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 179 наименований. Она изложена на 157 страницах, содержит 25 таблиц и 71

рисунок.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, её цель, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены проблемы выбора жидкометаллического теплоносителя для ядерных реакторов. Сформулированы основные достоинства перспективных жидкометаллических теплоносителей – эвтектических сплавов Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In. Подчеркивается важность скорости ультразвука как свойства, определяющего скорость распространения возмущений в заполненных жидким металлом трубопроводах, и, кроме того, отражающего особенности атомного строения и межатомного взаимодействия в жидких металлах и сплавах. Изложены представления о метастабильной микрогетерогенности расплавов в системах с эвтектическими диаграммами состояния и обоснована важность изучения закономерностей их переходов из метастабильного микрогетерогенного состояния в термодинамически устойчивое состояние истинного раствора. Проведен анализ данных об акустических свойствах систем Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In, и о возможностях компьютерного моделирования их взаимодействия с газовой фазой, обосновывающий постановку задач исследования.

Во **второй главе** изложены методики экспериментальных исследований и термодинамического моделирования расплавов. Для измерения скорости и затухания ультразвука использован импульсно-фазовый метод на проходящей волне частотой $f = 33,83$ МГц. Описывается экспериментальная ультраакустическая установка, изложена методика проведения опытов и обработки их результатов. Отмечены основные этапы модернизации установки, выполненные при участии автора. Приведена разработанная автором в соответствии с государственным стандартом методика оценки погрешности измерений, которая для скорости ультразвука составляет 0,2 %. Изложена методология термодинамического моделирования для определения термических свойств расплавов Pb-Bi.

В первом разделе **третьей главы** приведены результаты измерения температурных зависимостей скорости ультразвука v_s в жидких свинце,

висмуте, олове, индии и галлии в интервале температур от точек плавления до 1270-1370 К. Для большинства металлов эти зависимости являются линейными и могут быть аппроксимированы функцией:

$$v_s(T) = v_{SL} - \beta(T - T_L), \quad (1)$$

где T_L – температура плавления, $\beta = dv_s/dT$ – температурный коэффициент скорости ультразвука, v_{SL} – скорость ультразвука при температуре T_L .

В разделе 3.2 приведены результаты измерения температурных зависимостей скорости ультразвука $v_s(T)$ расплавов свинец-висмут, свинец-олово, галлий-индий от 1270-1370 К до температуры ликвидуса (рис. 1-3). Для большинства сплавов, температурные зависимости v_s с удовлетворительной точностью можно аппроксимировать линейным уравнением (1), где T_L – температура ликвидуса. Параметры этого уравнения, определенным методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1-3. Установлено, что в расплавах Pb-Bi, содержащих более 55 ат.% второго компонента, линейная зависимость скорости ультразвука от температуры (1) наблюдается только при высоких температурах. При понижении температуры в них обнаружено аномальное отклонение кривых $v_s(T)$ от этой зависимости, нарастающее по мере увеличения содержания Bi. Для сплавов висмута со свинцом подобная аномалия обнаружена, по-видимому, впервые. На основании полученных значений скорости ультразвука с использованием литературных данных по плотности рассчитали адиабатическую сжимаемость исследованных расплавов. Оказалось, что для большинства сплавов Pb-Bi и Pb-Sn температурные зависимости адиабатической сжимаемости можно с хорошей точностью аппроксимировать линейными функциями. Для большинства сплавов Ga-In температурные зависимости адиабатической сжимаемости заметно не линейны и лучше аппроксимируются квадратичными функциями.

В разделе 3.3 построены концентрационные зависимости скорости ультразвука в системах свинец-висмут, свинец-олово, галлий-индий, полученные в результате линейной аппроксимации температурных зависимостей, представленных на рис. 1-3. Эти кривые мало отличаются от линейных, что свидетельствует о близости этих расплавов к идеальным растворам. В этом разделе также приводятся и изотермы адиабатической сжимаемости исследованных систем.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению метастабильной

микрогетерогенности расплавов Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In.

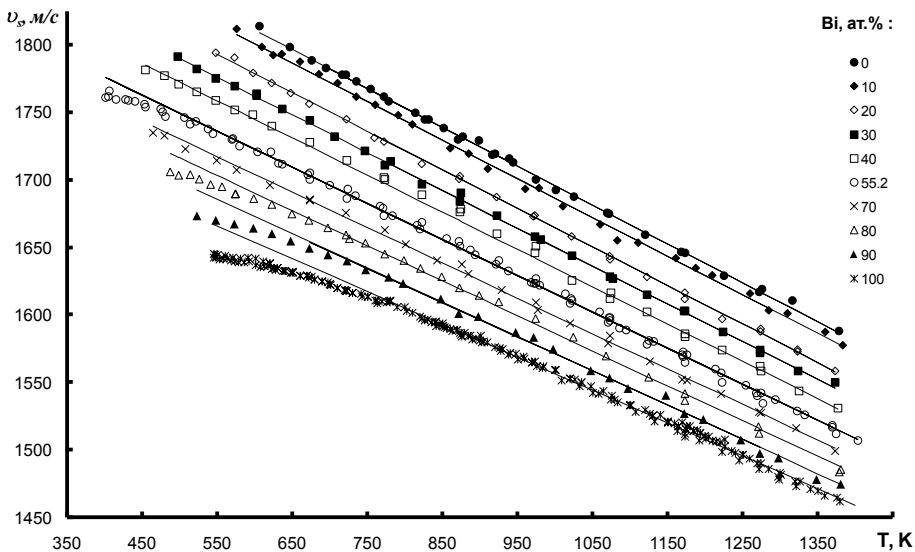


Рис. 1. Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах Pb-Bi. Сплошные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1).

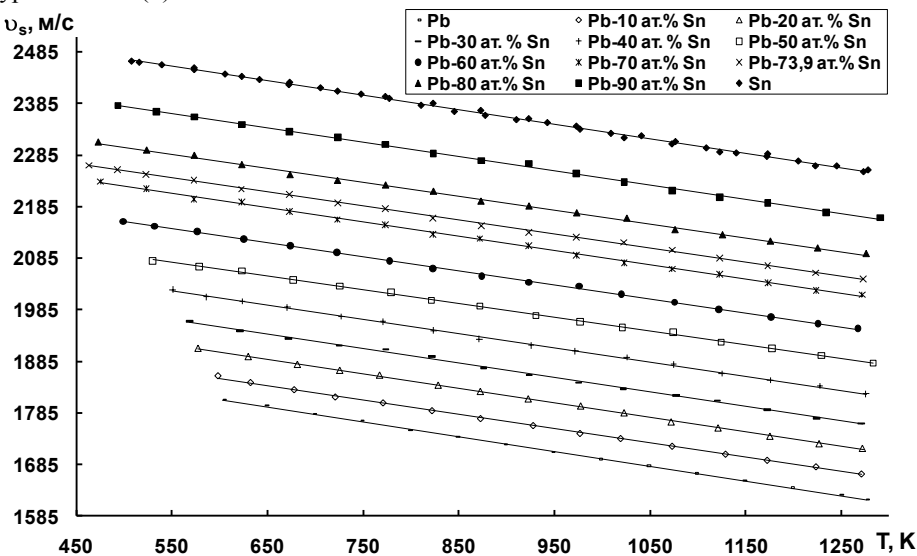


Рис. 2. Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах Pb-Sn. Сплошные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1).

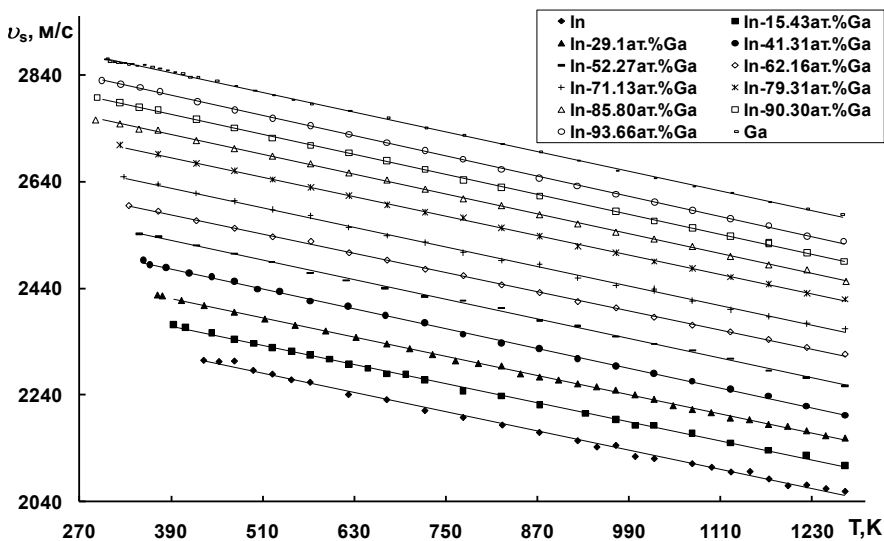


Рис. 3. Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах Ga-In. Сплошные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1).

Таблица 1. Температурные зависимости скорости ультразвука в исследованных расплавах Pb-Bi и соответствующие температурные интервалы измерений.

$x_{Bi}, \text{ ат.}\%$	параметры уравнения (1)			
	$v_s, \text{ м/с}$	$\beta, \text{ м/(с}\cdot\text{К)}$	$T_L, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$
0	1811 ± 3	0.288 ± 0.002	600.6	607-1378
10	1808 ± 4	0.286 ± 0.002	575	575-1383
20	1797 ± 3	0.285 ± 0.002	537	548-1374
30	1791 ± 3	0.280 ± 0.002	497	497-1373
40	1786 ± 3	0.274 ± 0.002	450	454-1378
55,2	1777 ± 2	0.268 ± 0.002	398.1	506-1404
70	1742 ± 4	0.263 ± 0.002	455	464-1374
80	1718 ± 4	0.261 ± 0.002	493	599-1381
90	1692 ± 5	0.255 ± 0.003	522	673-1381
100	1669 ± 3	0.244 ± 0.002	544.6	780-1380

В разделе 4.1 приведены результаты измерения поглощения ультразвука в расплаве Pb-Bi эвтектической концентрации. Значения амплитудного коэффициента поглощения энергии ультразвуковой волны α в зависимости от температуры в ходе нагрева образца после плавления компонентов в течение приблизительно 12 час. и при последующем охлаждении в том же

темпе приведены на рис. 4. Обращает внимание существенное (приблизительно в 5 раз) необратимое уменьшение α при охлаждении расплава после его нагрева до 1369 К. Это свидетельствует о наличии в нагреваемом расплаве неоднородностей, которые после нагрева необратимо до максимальной температуры опыта необратимо разрушаются.

Таблица 2. Температурные зависимости скорости ультразвука в исследованных расплавах Pb-Sn и соответствующие температурные интервалы измерений.

$x_{\text{Sn}}, \text{ ат. \%}$	параметры уравнения (1)			
	$v_{s2}, \text{ м/с}$	$\beta, \text{ м/(с}\cdot\text{К)}$	$T_{L2}, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$
0	2871 ± 2	0.308 ± 0.002	303	303-1268
10	1853 ± 4	0.278 ± 0.004	597	597-1271
20	1910 ± 4	0.280 ± 0.004	577	577-1272
30	1961 ± 6	0.281 ± 0.006	568	568-1271
40	2021 ± 4	0.275 ± 0.004	550	550-1276
50	2082 ± 4	0.266 ± 0.004	530	530-1283
60	2156 ± 4	0.272 ± 0.004	499	499-1268
70	2231 ± 4	0.277 ± 0.006	475	475-1272
73.9	2264 ± 4	0.272 ± 0.006	463	463-1273
80	2307 ± 6	0.270 ± 0.006	472	472-1276
90	2382 ± 6	0.278 ± 0.006	493	493-1291
100	2470 ± 4	0.281 ± 0.006	505	505-1278

Таблица 3. Температурные зависимости скорости ультразвука в исследованных расплавах Ga-In и соответствующие температурные интервалы измерений.

$x_{\text{Ga}}, \text{ ат. \%}$	параметры уравнения (1)			
	$v_{s2}, \text{ м/с}$	$\beta, \text{ м/(с}\cdot\text{К)}$	$T_{L2}, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$
0	2470 ± 4	0.281 ± 0.006	505	505-1278
15.43	2382 ± 6	0.278 ± 0.006	493	493-1291
29.11	2307 ± 6	0.270 ± 0.006	472	472-1276
41.31	2264 ± 4	0.272 ± 0.006	463	463-1273
52.27	2231 ± 4	0.277 ± 0.006	475	475-1272
62.16	2156 ± 4	0.272 ± 0.004	499	499-1268
71.13	2082 ± 4	0.266 ± 0.004	530	530-1283
79.31	2021 ± 4	0.275 ± 0.004	550	550-1276
85.80	1961 ± 6	0.281 ± 0.006	568	568-1271
90.30	1910 ± 4	0.280 ± 0.004	577	577-1272
93.66	1853 ± 4	0.278 ± 0.004	597	597-1271
100	2871 ± 2	0.308 ± 0.002	303	303-1268

Имея в виду, что при наличии указанной микрогетерогенности должно

отмечаться существенное обогащение нижней части расплава тяжелым компонентом (в данном случае – свинцом), провели серию опытов, в которых для исследуемых расплавов измеряли скорость ультразвука на различных расстояниях h от дна тигля. Их результаты приведены в разделе 4.2.

В опытах с расплавленной *свинец-висмутовой эвтектикой* исходные компоненты смешивали непосредственно в ячейке для измерения скорости ультразвука и появление ультразвукового сигнала обнаружили при 550 К. После этого образец нагревали со скоростью не более 50 К/час и измеряли зависимость скорости ультразвука v_s от вертикальной координаты h (расстояния до дна ячейки). Указанные зависимости были обнаружены при температурах до 822 К. При более высоких температурах зависимость $v_s(h)$ исчезала.

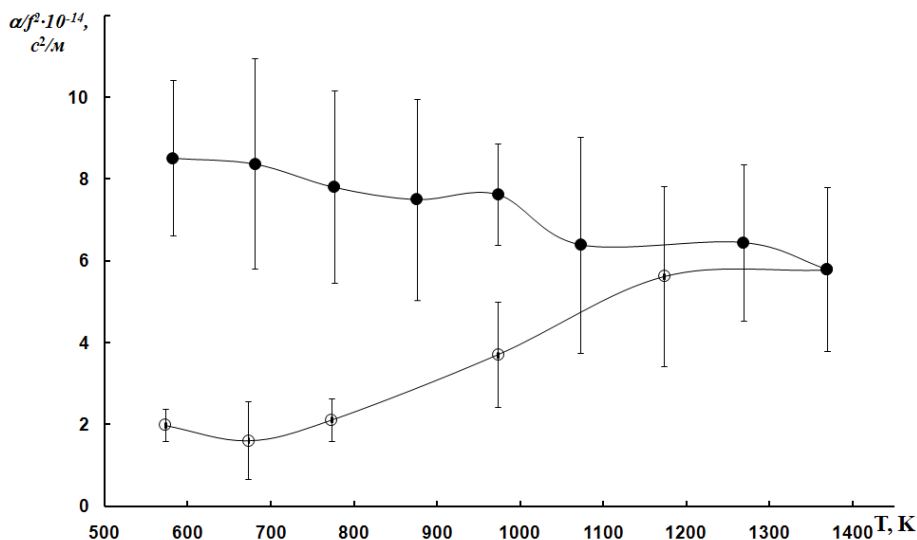


Рис. 4. Амплитудный коэффициент поглощения ультразвука α в расплаве свинцово-висмутовой эвтектики: ● – нагрев, ○ – охлаждение; вертикальный отрезок у каждой точки в выбранном масштабе соответствует стандартному отклонению результатов измерения коэффициента α , f – частота ультразвука.

Как было показано ранее, подобная неоднородность макроскопического свойства по высоте образца размером порядка нескольких сантиметров может наблюдаться только в том случае, если атомы более плотного из компонентов (в данном случае свинца) объединены в агрегаты, содержащие порядка сотен или тысяч этих частиц.

Таким образом, проведенные опыты явно свидетельствуют о микрогетерогенности эвтектического сплава Pb-Bi после его плавления, которая исчезает при температуре, близкой к 850 К.

Для более точного определения температуры гомогенизации использовали метод, основанный на экстраполяции температурной зависимости разницы скоростей ультразвука при двух различных расстояниях h от дна до пересечения с осью температур. Оказалось, что температура исчезновения крупномасштабной неоднородности по высоте расплава T_h составляет (950 ± 30) К, что в пределах ошибки измерения коэффициента поглощения ультразвука, совпадает с точкой ветвления его температурной зависимости (рис.4).

В первой серии опытов с *расплавами свинец-олово* измерения зависимости скорости ультразвука от вертикальной координаты были проведены после плавления смеси исходных компонентов, начиная с появления акустического контакта между волноводами. Наиболее выразительно их неоднородность зафиксирована у сплавов с 20 и 40 ат. %Sn. В экспериментах с этими сплавами, начиная с момента появления сигнала приблизительно при 775 К, трижды с интервалом в 1 час снимали зависимости $v_s(h)$ при постоянной температуре. Общее время термостатирования для образца с 20 ат. %Sn составило более трех часов, а для образца с 40 ат. %Sn – более четырех. Для первого состава отмечено существенное снижение неоднородности по высоте в течение первого часа. Для второго заметных изменений профиля скорости ультразвука не наблюдалось, что свидетельствует о метастабильном равновесии дисперсных частиц в микроэмульсии (рис. 5). После этого фиксировали зависимости $v_s(h)$ при нескольких более высоких температурах вплоть до стабилизации скорости ультразвука по высоте образца.

В отличие от свинцово-висмутовых сплавов акустический сигнал в *расплавах системы Ga-In* появлялся практически сразу после плавления. При нагреве в большинстве образцов зафиксированы характерные зависимости скорости ультразвука от расстояния до дна ячейки. С повышением температуры неоднородность v_s уменьшается и, начиная с определенной температуры T_h , скорость ультразвука становится однородной по высоте образца. При охлаждении расплава, перегретого выше T_h , значения v_s остаются не зависящими от вертика

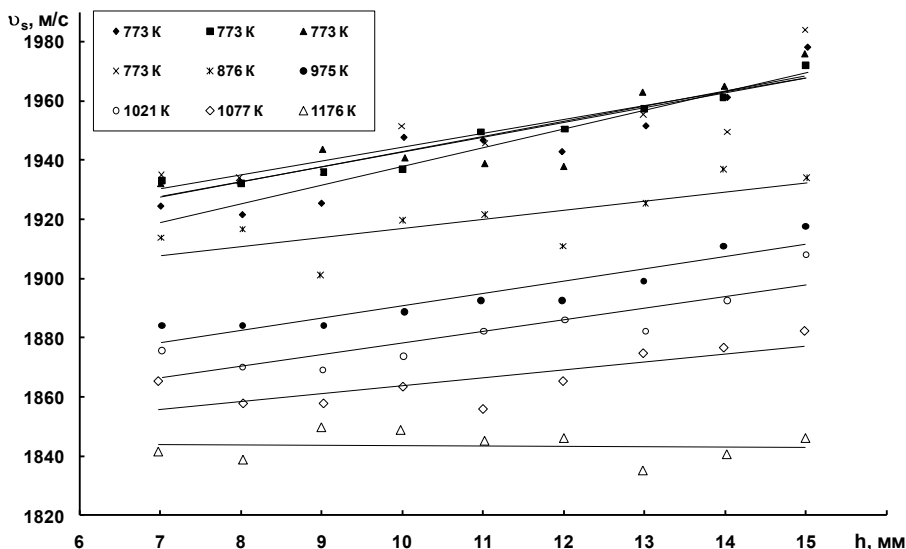


Рис. 5. Зависимости скорости ультразвука v_s в расплаве Pb-40 ат. % Sn от расстояния h до дна тигля, полученные после плавления смеси исходных компонентов: \blacklozenge – при $T=773$ K через полчаса после установления уравновесия; \blacksquare – при $T=773$ K через 1 час после первого измерения; \blacktriangle – при $T=773$ K через 2 часа после первого измерения; \times – при $T=773$ K через 3 часа после первого измерения.

В разделе 4.3 обсуждается влияние способа приготовления бинарного расплава на проявления его метастабильной микрогетерогенности в расплавах свинец-олово. В отличие от опытов, результаты которых приведены в предыдущем разделе, исследовали зависимости $v_s(h)$ для сплавов, которые были получены после плавления слитка, закристаллизованного из не гомогенизированного или гомогенизированного расплава. В первой серии опытов исходные компоненты расплавляли и нагревали жидкий сплав ниже температуры его гомогенизации T_h . Затем расплав охлаждали и кристаллизовали. После плавления полученного гетерогенного слитка приступали к измерению зависимости скорости ультразвука от расстояния до дна тигля h . Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение способа приготовления расплава (переход от смешения компонентов после плавления к плавлению заранее приготовленного кристаллического сплава) не оказывает существенного влияния на степень его гетерогенности и температуру перехода в гомогенное состояние. Не было обнаружено серьезных отличий от

предыдущих опытов и во второй серии, когда исходный расплав перед кристаллизацией нагревали выше T_h .

Результаты опытов, представленные в разделах 4.2 и 4.3 свидетельствуют о том, что приблизительно одинаковые метастабильные микрогетерогенные состояния расплавов Pb-Sn возникают при плавлении гетерогенных исходных кристаллических образцов, независимо от способа их приготовления.

В разделе 4.4 по определенным в предыдущих разделах температурам гомогенизации на фазовых диаграммах систем Pb-Sn и Ga-In построены границы областей существования метастабильных микрогетерогенных состояний расплавов (рис. 6,7). Выше указанной кривой акустические свойства расплава соответствуют термодинамически устойчивому состоянию истинного раствора. При охлаждении после нагрева над этой кривой гомогенное состояние теплоносителя сохраняется вплоть до его кристаллизации.

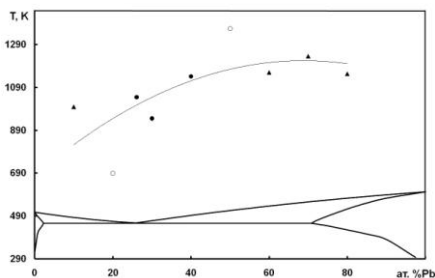


Рис.6. Граница области существования метастабильной микрогетерогенности на диаграмме состояния системы Pb-Sn, построенная по результатам акустических опытов с расплавами, приготовленными при нагреве: \blacktriangle – смеси исходных компонентов; \bullet – закристаллизованного гетерогенного слитка, полученного из не гомогенизированного расплава; \circ – закристаллизованного гетерогенного слитка, полученного из расплава, перегретого выше температуры гомогенизации.

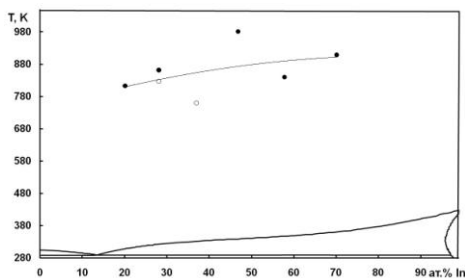


Рис.7. Граница области существования метастабильной микрогетерогенности на диаграмме состояния системы Ga-In, построенная по результатам акустических опытов с расплавами, приготовленными при нагреве: \bullet – смеси исходных компонентов; \circ – закристаллизованного гетерогенного слитка, полученного из расплава, перегретого выше температуры гомогенизации.

Известно, что при температурах, близких к ликвидусу, время жизни метастабильного микрогетерогенного состояния расплавов измеряется сутками. Это обстоятельство нужно принимать во внимание при определении технологических режимов эксплуатации теплоносителя в течение первых дней

его использования в теплообменном контуре реактора. В числе возможных мероприятий можно рекомендовать либо длительную изотермическую выдержку расплавленного теплоносителя перед началом его циркуляции по контуру, либо его кратковременный перегрев до температур, превышающих указанные выше температуры гомогенизации, либо микролегирование теплоносителя присадками элементов, которые снижают межфазное натяжение на границах дисперсных частиц метастабильной микроэмульсии, определяющее ее устойчивость.

В первом разделе *пятой главы* приводятся результаты построения диаграммы равновесия жидкость-пар для системы Pb-Bi при различных давлениях. С помощью программного модуля rectangle из пакета программ TERRA получены графики границ фазового перехода жидкость-пар системы Pb-Bi при равновесных давлениях 1, 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^7 Па. При моделировании учитывалась возможность образования в конденсированной фазе интерметаллических соединений PbBi, Pb₃Bi₄, Pb₃Bi₅, Pb₃Bi₇, PbBi₇ (модель идеальных растворов продуктов взаимодействия – ИРПВ [8]).

Результаты проведенных модельных расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Наилучшее совпадение модельных результатов с данными эксперимента наблюдалось в системах с низким равновесным давлением (рис. 8). Показано, что если при термодинамическом моделировании расплава Pb-Bi вместо модели идеальных растворов продуктов взаимодействия использовать модель идеального раствора (ИР – раствор состоит только из исходных жидких металлов Pb и Bi), то это скажется на форме кривых фазового перехода расплав-пар (рис. 9). При использовании модели ИРПВ кривые фазовых переходов жидкость-пар становятся более выпуклыми, т.е. испарение происходит при более высоких температурах, чем в случае использования модели ИР.

В разделе 5.2 представлены результаты моделирование процесса испарения расплавов Pb-Bi в атмосфере аргона при различных давлениях. Получены температурные зависимости равновесных парциальных давлений соединений, образующихся в системе Ag-30масс.%Pb-30масс.%Bi в газовой фазе при общих давлениях 10 Па, 10^2 Па, 10^3 Па, 10^4 Па, 10^5 Па, 10^6 Па, 10^7 Па в температурном интервале 400-3000 К. Показано, что увеличение равновесного давления в системе приводит к следующим изменениям:

1) значительному увеличению температуры полного испарения расплава (сдвиг достигает нескольких сотен и даже тысяч градусов);

2) существенному увеличению температурного интервала, в котором происходит испарение расплава, более медленному повышению равновесных парциальных давлений газовых компонентов системы с ростом температуры при высоких давлениях, чем при низких;

3) значительному сдвигу температурного интервала (ΔT) достижения максимальных равновесных парциальных давлений паров Pb_2 , Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 в сторону более высоких температур; существенному расширению ΔT при снижении наклона восходящей и нисходящей частей кривых;

4) увеличению равновесных парциальных давлений Pb_2 , Bi_3 и уменьшению парциальных давлений Bi_2 и Bi_4 .

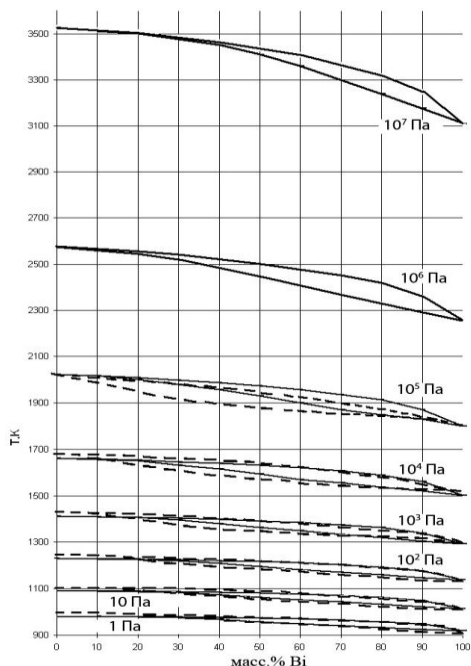


Рис. 8. Фазовые диаграммы системы Pb-Bi (граница жидкость-газ) при различных давлениях. Пунктирная линия – экспериментальные данные [9], сплошные линии – термодинамическое моделирование по модели ИРПВ [8].

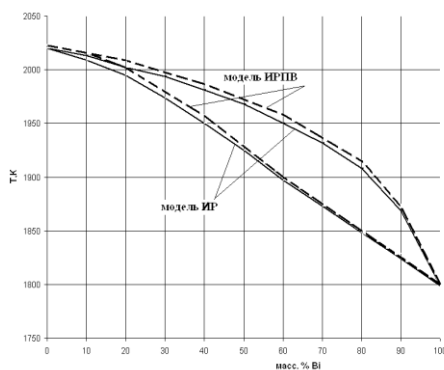


Рис. 9. Влияние принятой в расчетах модели расплава на форму кривых фазовой диаграммы системы Pb-Bi (граница расплав-газ) при $P=10^5$ Па.

В разделе 5.3 приведены рассчитанные с применением программного комплекса TERRA теплофизические характеристики системы Ag-30масс.%Pb-30масс.%Bi при $P=10^5$ Па. Построены температурные зависимости полной энтальпии системы при различных значениях равновесных давлений для различных соотношений концентраций Pb/Bi в исходном сплаве. Установлено, что чем выше равновесное давление в системе, тем шире наблюдаемый температурный интервал испарения расплава и тем выше он располагается на оси температур. Положение интервала испарения расплава на оси температуры зависит от соотношения концентраций металлов в исходном сплаве. Сплавы Pb-Bi с высоким исходным содержанием свинца испаряются при более высоких температурах.

В разделах 5.4.1-5.4.3 приводятся результаты термодинамического моделирования равновесного состава пара в системе Ag-Pb-Bi-O₂ в температурном интервале 400-3000 К при общем давлении $P=10^5$ Па. Получены температурные зависимости равновесных парциальных давлений соединений, образующихся в системе Pb-Bi в газовой фазе, а также температурные зависимости равновесной мольной доли металлической и оксидной фаз. Рассчитаны коэффициенты температурной зависимости констант реакций, протекающих в системе Ag-Pb-Bi-O₂.

Основные результаты исследования

1. Модернизирована экспериментальная установка для измерения скорости и затухания ультразвука с целью повышения точности и уменьшения трудоемкости акустических измерений; предложена методика оценки погрешности, с которой определяется коэффициент поглощения ультразвука.
2. Измерены температурные зависимости скорости ультразвука в жидких свинце, висмуте, олове, галлии и индии и сплавах Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In в интервале температур от точки плавления или ликвидуса до 1000-1100°C.
3. Для сплавов Pb-Bi, содержащих более 55 % второго компонента, впервые обнаружено отклонение указанных зависимостей от линейного закона, нарастающее по мере приближения состава к чистому висмуту.
4. Рассчитаны температурные зависимости адиабатической сжимаемости, концентрационные зависимости скорости ультразвука, ее температурного коэффициента и адиабатической сжимаемости расплавов Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In.

5. В режиме нагрева после плавления и последующего охлаждения измерены температурные зависимости коэффициента поглощения ультразвука α в расплаве Pb-55,2 ат. % Bi. Отмечено существенное уменьшение α после нагрева расплава выше 1369 К, свидетельствующее о необратимом разрушении его метастабильного микрогетерогенного состояния.
6. Признаки указанной микрогетерогенности наблюдаются на зависимостях скорости ультразвука в расплавах от вертикальной координаты, которые в определенных температурных интервалах отмечены при нагреве для большинства образцов Pb-Sn и Ga-In; с повышением температуры до значения T_h они необратимо исчезают, что свидетельствует о переходе системы в гомогенное состояние. Показано, что температуры гомогенизации слабо зависят от способа приготовления расплава.
7. На фазовых диаграммах систем Pb-Sn и Ga-In построены температурно-концентрационные границы существования метастабильной микрогетерогенности их расплавов.
8. Результаты акустических измерений систематизированы в виде справочных таблиц, которые могут быть рекомендованы для использования специалистами, занимающимися проектированием и эксплуатацией ядерных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями. Предложены способы гомогенизации жидкометаллических теплоносителей при эксплуатации ядерных реакторов.
9. Проведен компьютерный эксперимент в программном комплексе “TERRA” для полного термодинамического анализа систем Ag-Pb-Bi и Ag-Pb-Bi-O₂ в металлической, оксидной и газовой фазах.
10. Оценены термодинамические параметры (температурные зависимости констант равновесия химических реакций и парциальных давлений паров) в системах Ag-Pb-Bi и Ag-Pb-Bi-O₂ и получены фазовые диаграммы системы Pb-Bi (граница жидкость–газ) при различных давлениях.
11. Рассчитаны и проанализированы теплофизические характеристики системы Ag-30 масс.% Pb-30 масс.% Bi в температурном интервале 400-3000 К при $P=10^5$ Па. Показано, что в атмосфере с достаточным количеством кислорода может протекать процесс горения расплава Pb-Bi.
12. Результаты компьютерного эксперимента позволяют прогнозировать поведение теплоносителя Pb-Bi при тяжелой аварии атомного реактора.

Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Термодинамическое моделирование испарения расплавов Pb+Bi при различных давлениях // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Том 13. – № 3. – С. 350-355.
2. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г. Термодинамическое исследование состава газовой фазы над расплавами системы Pb+Bi // Перспективные материалы. – 2011. – Специальный выпуск № 13. – С. 858-864.
3. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости скорости ультразвука в жидких висмуте, свинце и их сплавах // Расплавы. – 2011. – 6. –С. 62-71.

В других изданиях

4. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С. Акустические исследования сплавов системы свинец-висмут в жидком состоянии // Сборник тезисов 44-ой Зимней школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2010, ПИЯФ РАН, Гатчина. – 2010.–С. 40.
5. Borisenko A.V., Yagodin D.A., Filippov V.V., Popel P.S. Acoustic investigation of liquid lead-bismuth alloys // Abstracts International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLM MP), Kyiv, Ukraine.–2010. –P. 40.
6. Popel P., Stankus S., Mozgovoy A., Khairulin R., Pokrasin M., Yagodin D., Konstantinova N., Borisenko A. and Guzachev M. Physical properties of heavy liquid-metal coolants in a wide temperature range // Book of abstracts of “Conference on liquid and amorphous metals (LAM XVI)”, Rome, Italy. – 2010. –P.104.
7. Гузачев М.А., Константинова Н.Ю., Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости кинематической вязкости и скорости ультразвука жидких висмута, свинца и их сплавов // Тезисы докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» / Сборник тезисов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)» / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010. – С.64-66.
8. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Особенности испарения расплавленных сплавов Pb-Bi. Компьютерный эксперимент // Сборник трудов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» на CD / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010. –С. 129-131.
9. Гузачев М.А., Константинова Н.Ю., Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости кинематической вязкости и скорости ультразвука жидких висмута, свинца и их сплавов // Сборник трудов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» на CD / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010.

10. Борисенко А.В., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Алексеев С.Г., Попель П.С. Исследование испарения расплавленных сплавов Pb-Bi // Тезисы докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» / Сборник тезисов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)) / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010.
11. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Скорость ультразвука в жидком теплоносителе Pb-Bi эвтектической концентрации // Сборник статей 10-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган. –2010. – С. 121-122.
12. Борисенко А.В., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Попель П.С. Теоретическое изучение давления паров газовой фазы над расплавами системы Pb-Bi // Материалы седьмой международной теплофизической школы «Теплофизические исследования и измерения в энергосбережении, при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг» в 2 ч., Тамбов. – 2010. – Часть II. – С. 95-97.
13. Barbin N.M., Borisenko A.V., Kurochkin A.R., Terentiev D.I., Alekseyev S.G. Simulating the evaporation of liquid alloys. Computer experiment // Proceedings of the 9th Asian Thermophysical Properties Conference, Beijing, China. – 2010.
14. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Применение термодинамического моделирования для изучения испарения жидких легкоплавких сплавов // Материалы международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», СПб. –2010 г. – С. 129.
15. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Компьютерное термодинамическое моделирование испарения жидких легкоплавких сплавов // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», СПб. –2010 г. – С. 621-625.
16. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Борисенко А.В., Курочкин А.Р., Алексеев С.Г., Попель П.С. Моделирование испарения жидких сплавов. // Сборник научных трудов конференции «Физические проблемы экологии (Экологическая физика)», Москва. –2011. –№ 17. – 544 с.
17. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Исследование скорости ультразвука в эвтектических расплавах In-Ga и Pb-Sn // Тезисы докладов XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием), Новосибирск. – 2011. – 312 с.
18. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Моделирование испарения расплавов Pb + Bi при различных давлениях. // Тезисы докладов XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием), Новосибирск. – 2011. – 312 с.
19. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С. Исследование скорости ультразвука в расплавах Pb-Bi, Pb-Sn и Ga-In. // Труды XIII Российской

конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем, Екатеринбург: УрО РАН. – 2011. – 213 с.

Список литературы.

1. Федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010 – 2015 годов и на перспективу до 2020 года». Утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 3 февраля 2010 года № 50.
2. Иванов В.Е., Папиров П.И., Тихинский Г.Ф. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургиздат. 1965. 235 с.
3. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат. 1970. 295 с.
4. Некрасов В.Н., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Моисеев Г.К. Термодинамическое моделирование процесса окислительного рафинирования свинца. Расплавы, 2001, №6, с. 51–61.
5. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. К теории горения металлических частиц. В сб. Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат. 1980. с. 4-68.
6. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. М.: Химия. 1981. 272 с.
7. Корольченко А. Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М.: Пожнаука. 2004. 41. 713 с.
8. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). - Екатеринбург: УрО РАН, 1997. - 231с.
9. Володин В.Н. Фазовый переход жидкость-пар при понижении давления в системе свинец-висмут. // Журнал физической химии. 2009. №11. С. 2187-2189.

Подписано в печать 07.02.12. Формат 60×84/16. Бумага для множ. ап.

Печать на ризографе. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 3787.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет».

Отдел множительной техники. 620017 Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26. E-mail: uspu@uspu.ru