

УДК 532.64;544.08;544.72;546.311;546.311;53.08;538.9

СМАЧИВАЕМОСТЬ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ РbVi С УЧАСТИЕМ ЛИТИЯ

© 2019 г. Т. М. Таова¹, Х. Б. Хоконов^{1, *}, Б. Б. Алчагиров¹, М. Х. Хоконов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*E-mail: khokon6@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В условиях вакуума и атмосферы аргона в работе измерена смачиваемость поверхностей реакторных сталей 12Cr18Ni10Ti и ЭК-173 эвтектическим сплавом РbVi с участием лития в широкой области температур. Обнаружена тенденция к улучшению смачивания стали 12Cr18Ni10Ti при повышении концентрации лития в эвтектическом сплаве РbVi. Показано, что сплав (РbVi)_{эвт} с содержанием 20.86 ат. % Li лучше смачивает стали 12Cr18Ni10Ti в условиях вакуума и атмосферы инертного газа.

DOI: 10.1134/S0367676519060322

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 12Cr18Ni10Ti и ЭК-173 новыми сплавами с участием лития, представляющими интерес для возможного использования в технологии ядерного реакторостроения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения смачивания конструкционных сталей 12Cr18Ni10Ti и ЭК-173 жидким эвтектическим сплавом РbVi 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, включающей цифровую USB-камеру “ТС-5” и видеокамеру с приемной CMOS-матрицей, что позволяет получать 14-ти мегапиксельные изображения профиля капли со скоростью 10 и более кадров в секунду. Оригинальное программное обеспечение поз-

воляет в автоматическом режиме регистрировать изображения капель, проводить их цифровую обработку и осуществлять расчеты величин углов смачивания [8]. Для контроля температуры использована платина – платинородиевая (ПП) 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. Каплю расплава наносили на поверхность стали и фотографировали с указанием температур и времени. Обработку фотографий капли по ее форме и размерам производили 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.

СМАЧИВАЕМОСТЬ ЖИДКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ РbVi РЕАКТОРНОЙ СТАЛИ 12Cr18Ni10Ti

Результаты компьютерной обработки фотографий капель, полученных при изучении

температурных и временных зависимостей угла смачивания $\theta(T, \tau)$ жидкоэвтектическим сплавом (PbBi)_{эвт} поверхности стали 12Cr18Ni10Ti, представлены на рис. 1 для вакуума и в присутствии аргона. На температурной зависимости углов смачивания $\theta(T, \tau)$ для вакуума видны два участка: участок 600–923 К, 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 мин после начала эксперимента и составляет 920 К.

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 1–3 нм, которые с повышением температуры разрушаются. При этом основным компонентом, определяющим степень стабильности оксидной пленки, является содержащийся в пленке оксид хрома, который при 870 К начинает рекомбинировать в вакууме с хромом подложки с образованием летучего оксида по следующей реакции: $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CrO}$.

При температурах 870–920 К на поверхности стали 12Cr18Ni10Ti 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 1.2–1.5 нм, а при 900 К – меньше 0.9 нм.

В изученной нами стали 12Cr18Ni10Ti содержится, согласно ГОСТу 5632-72, около 17–19 мас. % Cr [11, 12], что также должно привести к еще большей зависимости толщины оксидных пленок от температуры. В области высоких температур, как видно на рис. 1, по достижении температуры 1250 К на зависимости $\theta(T)$ в вакууме обнаруживается второй температурный порог смачивания, где 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 эв-

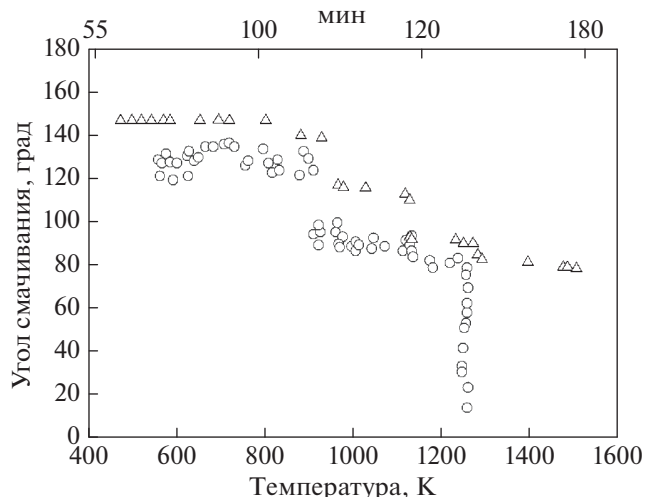


Рис. 1. Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим сплавом Pb_{44,5}Bi_{55,5} поверхности стали 12Cr18Ni10Ti в вакууме (круглые символы) и в аргоне (треугольники). Верхняя шкала показывает время процесса в минутах для аргона (шкала не линейная).

тектического расплава PbBi при температурах выше 1200 К 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. 1, треугольные символы) вплоть до температуры 1520 К (максимальная температура опытов), капля эвтектического расплава PbBi остается вполне стабильной по объему. Однако уменьшение угла смачивания происходит по-разному в зависимости от вакуума или инертной среды (сравни графики $\theta(T)$ на рис. 1 для вакуума и аргона). Как показано на рис. 1, 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. Угол смачивания $\theta(T, \tau)$ и объемы капель в среде аргона остаются постоянными в области температур 1291–1560 К и далее.

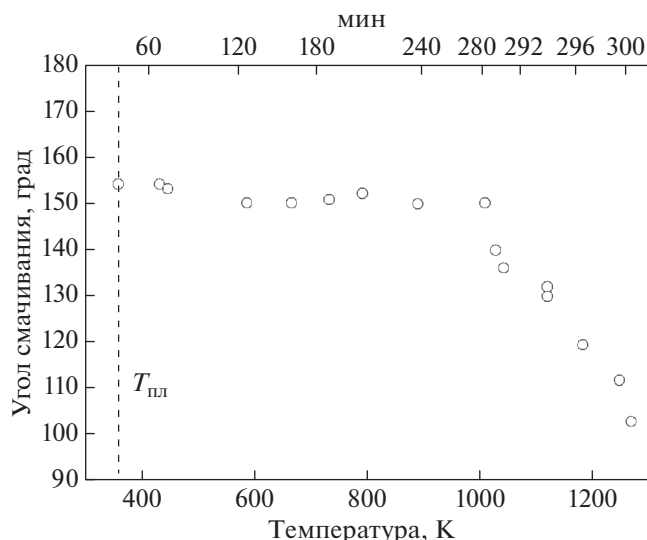


Рис. 2. Температурная и временная зависимости углов смачивания стали ЭК-173 эвтектическим расплавом PbBi. Верхняя шкала показывает время процесса в минутах (шкала не линейная).

СМАЧИВАЕМОСТЬ В СИСТЕМЕ СТАЛЬ ЭК-173—ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСПЛАВ (PbBi)_{эвт}

На рис. 2 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 $T_{пл} = 993$ К, где углы смачивания составляют 150° в условиях вакуума 10^{-4} Па. Повышение температуры системы “сталь ЭК-173—эвтектический расплав PbBi” от 1020 до 1273 К приводит к уменьшению углов смачивания. В течение 15 мин 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. 1 и 4).

Из сравнения графиков на рис. 1, 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 ста-

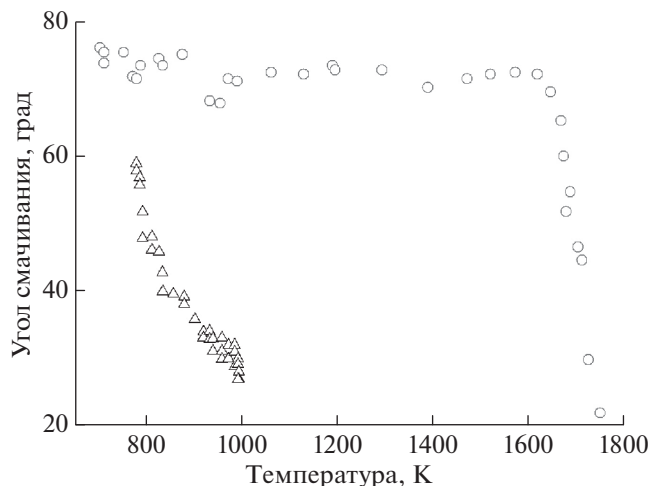


Рис. 3. Температурная зависимость смачиваемости реакторной стали 12Cr18Ni10Ti расплавом (PbBi)_{эвт} + 20.86 ат. % Li (сплав Pb_{35.3}Bi_{43.8}Li_{20.9}, круглые символы) и расплавом (PbBi)_{эвт} + 35.1 ат. % Li (сплав Pb_{29.2}Bi_{35.7}Li_{35.1}, треугольные символы) в условиях вакуума.

вится 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 12Cr18Ni10Ti эвтектическими расплавами (PbBi)_{эвт} с содержанием 20.86; 35.1 и 23.60 ат. % Li [12, 13], рис. 3 и 4.

Капля расплава (PbBi)_{эвт} + 20.86 ат. % Li (сплав Pb_{35.3}Bi_{43.8}Li_{20.9}), сформированная при 700 К, смачивает сталь 12Cr18Ni10Ti сразу после контакта с ней, образуя краевой угол около 75° (рис. 3, круглые символы). 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. 3 (треугольные символы) показана температурная зависимость угла смачивания $\theta(T)$ стали 12Cr18Ni10Ti 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. 3, расплав Pb_{29.2}Bi_{35.7}Li_{35.1} во всем температурном интервале измерений 775–1000 К смачивает реакторную сталь 12Cr18Ni10Ti. В начале в температурном интервале до 800 К происходит быстрое уменьшение угла смачива-

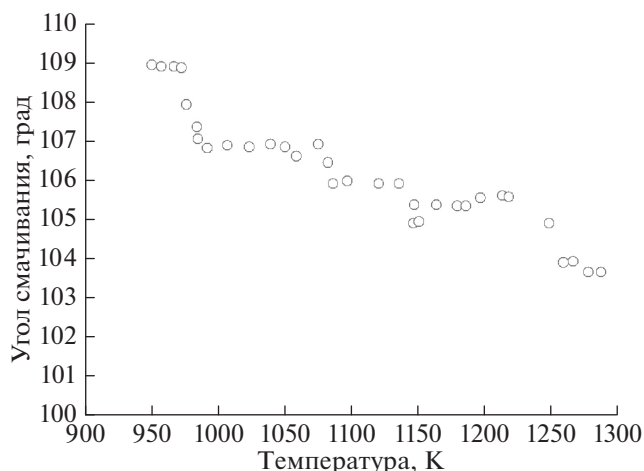


Рис. 4. Температурная зависимость углов смачивания жидким сплавом $Pb_{34.1}Bi_{42.3}Li_{23.6}$ стали $12Cr18Ni10Ti$ в атмосфере аргона.

ния $\theta(T, \tau)$ от 60° до 40° , но по мере увеличения температуры $\theta(T)$, уменьшаясь, достигает значения $\theta = 27^\circ$ при 975 K .

По нашему мнению, лучшее смачивание стали $12Cr18Ni10Ti$ 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. 3). Из сравнения зависимостей $\theta(T)$ на рис. 3 и 4 следует, что угол смачивания $\theta(T)$ стали $12Cr18Ni10Ti$ расплавом $(PbBi)_{эвт} + 23.6$ ат. % Li в атмосфере аргона систематически превышает на $40^\circ - 70^\circ$ зависимость $\theta(T)$ при смачивании сплавом $(PbBi)_{эвт} + 35.1$ ат. % Li в вакууме в интервале $800 - 1000\text{ K}$.

Представляет интерес сравнение политерм смачивания $\theta(T)$ стали $12Cr18Ni10Ti$ жидкими эвтектическими сплавами $(PbBi)_{эвт}$, на рис. 3 и 4, т.е. различающимися 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 $12Cr18Ni10Ti$. Более того, в условиях вакуума на зависимости $\theta(T)$ обнаруживается КТС ($T_c = 1065\text{ K}$), 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 — легко испаряющимися компонентами эвтектическо-

го сплава $Pb-Bi$, тогда как в атмосфере аргона подобное распыление компонентов смачивающей жидкости затруднено.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально построены политермы краевых углов смачивания поверхности стали $12Cr18Ni10Ti$ 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 $(PbBi)_{эвт}$ $T_c = 1020\text{ K}$ в вакууме.

3. Показано, что реакторная сталь ЭК-173 более устойчива при контакте с жидкоэвтектическими сплавами $PbBi$ при высоких температурах, чем конструкционная сталь $12Cr18Ni10Ti$.

4. Установлены существенные различия данных о смачиваемости стали $12Cr18Ni10Ti$ 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 гранта РФФИ № 18-02-01042 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. // Атом. энергия. 2002. Т. 92. № 1. С. 31.
2. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76. № 9. С. 27.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-хим. основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 34. № 4. С. 590.
5. Park J.J., Butt D.R., Beard C.A. // Nucl. Design Engin. 2000. V. 196. P. 315.
6. Арнольдов М.Н., Каржавин В.А., Трофимов А.И. Основы метролог. обеспечения темпер. контроля реакторных установок: Уч. пособие для вузов. М.: Изд. дом. МЭИ, 2012. 248 с.
7. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 703.
8. Коков З.А., Дышекова Ф.Ф., Коков А.А. и др. // Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015614191 от 08.04.2015.
9. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. // Proc. 10 Int. Conf. on fusion reactor mater. (Baden-Baden, 2001). P. 177.
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., Karamurzov B.S. et al. // 19th Symp. on Thermophys. Prop. (Boulder, 2015). P. ID 33.
12. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В. и др. // Тез. докл. XIII Рос. конф. по теплофиз. свойствам веществ. (Новосибирск, 2011). С. 253.
13. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термояд. синтез. 2007. № 4. С. 13.