

УДК 536.2.022:669.45'883

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na–Pb

© 2024 г. А. Ш. Агажанов*, Р. Н. Абдуллаев, А. Р. Хайрулин, С. В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*E-mail: scousekz@gmail.com

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 29.02.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Методом лазерной вспышки измерена теплопроводность λ жидких сплавов натрия–свинец (10, 21, 31, 41, 50 и 63 ат. % Pb) в интервале температуры от линии ликвидуса до 1070 К с неопределенностью 4–6%. Построены температурные и концентрационные зависимости λ . Установлено, что для большинства исследованных сплавов теплопроводность с температурой растет монотонно и имеет довольно низкие значения по сравнению с чистыми расплавами Na и Pb: от 3.7 до 12.0 Вт/(мК). На концентрационной зависимости λ выявлен пологий минимум в интервале концентрации свинца $X_{\text{Pb}} \approx 20\text{--}50$ ат. %. Отмечены корреляции между полученными результатами по теплопроводности и другими теплофизическими свойствами, которые косвенно подтверждают существующие в литературе представления о формировании в жидкой системе Na–Pb ионных комплексов.

DOI: 10.31857/S0040364424040034

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие сплавы натрия со свинцом относятся к интересному классу расплавов, у которых помимо металлической связи между атомами есть тенденция к образованию ионной (или ионно-ковалентной) связи вследствие большой разницы в электроотрицательности компонентов [1–5]. Это приводит к локализации электронов проводимости и появлению ярко выраженных экстремумов на концентрационных зависимостях многих теплофизических свойств [6–14] жидкой системы Na–Pb. Согласно [1–5], подобные явления свидетельствуют о химическом упорядочивании в расплавах этой системы в виде образования двух типов комплексов Na_4Pb и Na_4Pb_4 с частично ионной межатомной связью. Некоторое прямое подтверждение существования этих структурных единиц получено из нейтронографических исследований [1, 15].

С практической точки зрения жидкие сплавы Na–Pb интересны тем, что расплавы с малым содержанием свинца (до 10 ат. %) рассматриваются как перспективные теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [16], поскольку являются существенно менее пожароопасными по сравнению с чистым натрием. В [17] установлено, что сплав с 10 ат. % свинца не горит на

воздухе вплоть до 973 К и обладает пониженной взрывоопасностью при контакте с водой. Однако многие физические свойства жидкой системы Na–Pb, в особенности теплопроводность λ , изучены недостаточно надежно и подробно, что не позволяет в полной мере оценить перспективы применения этих расплавов в ядерной энергетике. В литературе имеется лишь одна экспериментальная работа [18] по измерению λ расплава $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ с погрешностью 15%, а также оценочные значения λ [17] для составов с концентрацией Pb до 10 ат. %. Таким образом, получение достоверной экспериментальной информации по теплопроводности жидких сплавов Na–Pb в широких интервалах температуры и концентрации является актуальной задачей для обновления и расширения существующей научной базы по теплофизическим свойствам подобных жидкометаллических систем.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

В настоящей работе проведены измерения теплопроводности жидких сплавов Na–Pb с содержанием свинца $X_{\text{Pb}} = 10, 21, 31, 41, 50$ и 63 ат. % в интервале температуры от линии лик-

видуса до $T_{\max} = 1070$ К. Величина λ определялась методом лазерной вспышки на установке LFA-427 с использованием герметичных измерительных ампул из нержавеющей аустенитной стали марки 12X18Н10Т. Подробное описание расчетной модели для определения λ жидких образцов с учетом реальной геометрии ампулы приведено в [19].

Исходными компонентами для сплавов являлись свинец марки С0 чистой не менее 99.992 вес.% и натрий чистой не менее 99.9 вес.%. Для предотвращения загрязнения образцов, особенно Na, все этапы приготовления сплавов проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.999 об.%) внутри перчаточного бокса. Поверхности свинцового слитка предварительно механически отчищались от окислов. Натрий поставлялся в запаянной ампуле из стекла «пирекс», заполненной аргоном. Ампула разбивалась с одного конца и нагревалась до жидкого состояния Na. Последний выливался через стальную сетку с мелкими отверстиями в специальный тигель. Готовые куски Na и Pb взвешивались на электронных весах с точностью 2–3 мг и закладывались в измерительную ампулу. Далее стальная ампула вместе с навесками Na и Pb герметизировалась электродуговой сваркой внутри бокса и нагревалась в муфельной печи до 700 К, при этом ампула некоторое время встряхивалась для хорошей гомогенизации сплава. В итоге фактическое содержание Pb в приготовленных таким образом сплавах составляло 10.00 ± 0.03 , 21.01 ± 0.05 , 30.71 ± 0.09 , 41.12 ± 0.12 , 49.98 ± 0.22 и 63.38 ± 0.37 ат.%.

Перед началом измерений на LFA-427 ампула с расплавом выдерживалась в течение часа при максимальной температуре эксперимента T_{\max} . Проведенные оценки с учетом данных о коэффициентах взаимной диффузии в расплавах натрия–свинец [13] и небольшого объема сплава в ампуле (порядка 1 мл) показали, что этого времени достаточно для получения практически однородного по составу жидкого образца. Измерения λ проводились в режиме охлаждения от T_{\max} до температуры ликвидуса T_L . Температуры T_L для каждого состава определялись с точностью ± 1.5 К по результатам проведения термического анализа на массивном изопериболическом калориметре смешения, как описано в [14]. В расчетных уравнениях для λ [19] привлекались численные данные по теплофизическим свойствам материала ампулы 12X18Н10Т [19], а также значения плотности [13] и теплоемкости [14] исследуемых расплавов. Толщина зондируемого слоя сплава в ампуле при комнатной температуре составляла ~ 2.5 мм, а ее изменение при нагреве в жидком состоянии учитывалось по тепловому

расширению стали 12X18Н10Т [19]. Неопределенность полученных данных по λ оценивается в 4.2–5.3% для интервала 600–1100 К. Данная неопределенность включает случайные погрешности (0.6–2.4%) и неисключенные систематические ошибки, основной вклад в которые вносит неопределенность температуропроводности ампул. Следует отметить, что измерения термических [13], калорических [14] свойств жидкой системы Na–Pb и теплопроводности в настоящей работе осуществлялись в одной лаборатории Института теплофизики СО РАН, а исследуемые сплавы готовились из исходных металлов Na и Pb из одной партии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности представлены на рис. 1, из которого видно, что величина λ для большинства жидких сплавов Na–Pb с температурой растет монотонно и имеет довольно низкие значения. Измеренные значения теплопроводности лежат в диапазоне от 3.7 до 12.0 Вт/(м К) во всем исследованном интервале температуры, что в среднем примерно в 3 и 9 раз меньше, чем у чистых расплавов свинца и натрия соответственно. Таким образом, смешение двух жидких металлов Na и Pb с относительно хорошей теплопроводностью [20, 21] приводит к существенному падению λ полученного раствора. Такие низкие значения сопоставимы со значениями λ подобных жидкометаллических систем (K–Pb [22] и Cs–Pb [23]) и прямо указывают на существенную локализацию электронов проводимости в этой системе. Это хорошо сопоставляется с представлениями авторов

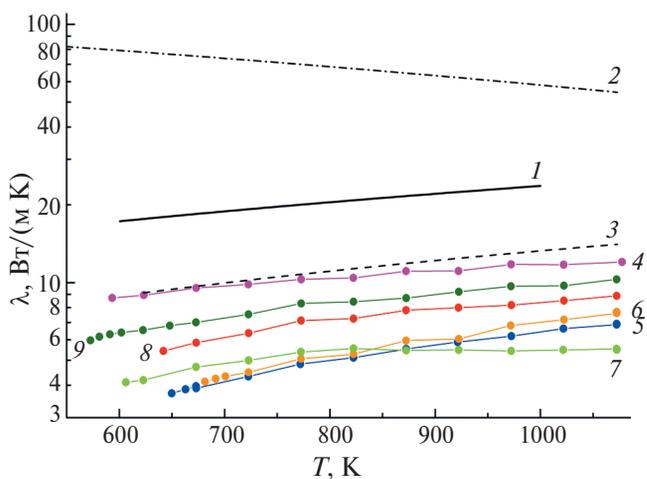


Рис. 1. Теплопроводность жидких сплавов Na–Pb: 1 – данные для Pb [20], 2 – Na [21], 3 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ [18], 4 – $\text{Na}_{90}\text{Pb}_{10}$, 5 – $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$, 6 – $\text{Na}_{69}\text{Pb}_{31}$, 7 – $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$, 8 – $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$, 9 – $\text{Na}_{37}\text{Pb}_{63}$; ось ординат представлена в логарифмическом масштабе.

[1–5] о формировании в жидких сплавах М–Pb (М – щелочной металл) химического ближнего порядка в виде ассоциированных ионных комплексов. Тенденция к возникновению этих комплексов в расплавах М–Pb обусловлена тем, что разница в электроотрицательности между М и Pb оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов атомов М к атомам Pb. Согласно модельным представлениям [1–5], четыре катиона M^+ располагаются вокруг аниона Pb^{4-} или тетраэдрического кластера $[Pb_4]^{4-}$ и удерживаются ими кулоновскими силами. В итоге часть валентных электронов М и Pb оказывается запертой в этих комплексах, а химическая связь между ионами M^+ и Pb^- и структура расплава становятся солеподобными. Это приводит к аномальным особенностям на зависимостях физических свойств М–Pb [6–14, 22–25]. Так, удельное электросопротивление ρ_{el} у расплавов М–Pb относительно аддитивных значений может меняться на порядок в зависимости от концентраций компонентов [7–10, 24, 25]. Например, у эквиатомного состава Cs–Pb [25] величина электросопротивления примерно в 70 раз больше значения ρ_{el} для расплава свинца, а добавка 20 ат.% Pb к Na увеличивает ρ_{el} почти в 17 раз по сравнению с чистым Na [7]. Предполагается [1–5], что в жидких сплавах тяжелых щелочных металлов (K, Rb, Cs) со свинцом формируются полианионные структуры вида M_4Pb_4 , а в сплавах Li–Pb и Na–Pb преобладают октетные соединения вида M_4Pb . Последний вид сохраняет стабильность лишь в случае малых размеров катионов [26] (таких как Li^+ и Na^+) и теряет ее в случае достаточно больших катионов (таких как K^+ , Rb^+ или Cs^+).

Наименее теплопроводными расплавами являются сплавы с концентрациями $X_{Pb} = 21–41$ ат. %, а для крайних составов $X_{Pb} = 10$ и 80 ат.% кривые $\lambda(T)$ лежат выше остальных сплавов (рис. 1). Такое поведение кривых $\lambda(T)$ может косвенно указывать на наличие в жидкой системе Na–Pb двух типов комплексов M_4Pb_4 и M_4Pb с большей относительной долей последних. Следует отметить, что вблизи температур ликвидуса сплавов наименьшее значение λ наблюдалось для состава $X_{Pb} = 21$ ат.%. Это хорошо коррелирует с результатами исследований электросопротивления расплавов Na–Pb [7–9], для которых величина ρ_{el} на концентрационной зависимости имеет ярко выраженный пик с максимумом в диапазоне концентраций $X_{Pb} \approx 20–23$ ат. %.

На рис. 2 представлены изменения теплопроводности $\Delta\lambda$ сплавов относительно значения λ при температуре ликвидуса T_L . Видно, что наибольший относительный рост λ с температурой наблюдался у составов $Na_{79}Pb_{21}$ и $Na_{69}Pb_{31}$. Ве-

личина λ для этих расплавов увеличилась более чем на 80% при нагреве на 400 К выше T_L , тогда как у других составов $\Delta\lambda$ не превышает 60%. Это хорошо согласуется с результатами исследования температурного коэффициента удельного электросопротивления $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ в [7–9]. Так, в этих работах было выявлено, что величина $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ на концентрационной зависимости имеет минимум вблизи $X_{Pb} = 20$ ат. % и принимает отрицательные значения для расплавов, содержащих ~ 15–30 ат.% Pb. Рост кривых $\lambda(T)$ с увеличением температуры в совокупности с отрицательными значениями $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ может свидетельствовать о диссоциации упорядоченных структур в расплавах Na–Pb с высвобождением все большего числа свободных электронов. Вероятно, более резкий рост λ для $Na_{79}Pb_{21}$ и $Na_{69}Pb_{31}$ указывает на максимальную относительную долю ионных комплексов типа M_4Pb , разрушение которых более активно восстанавливает металлическое поведение данных расплавов по сравнению с другими.

Полученные данные по λ сплавов аппроксимировались методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до 1073 К полиномом следующего вида:

$$\lambda(T) = \lambda(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2, \quad (1)$$

где A, B – константы. Величина λ в уравнении (1) рассчитывается в единицах Вт/(м К). Коэффициенты полинома приведены в таблице. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от аппроксимационных зависимостей не превышают 0.8–2.2%.

Коэффициенты полинома (1) для теплопроводности жидких сплавов Na–Pb

X_{Pb} , ат. %	T_L , К	$\lambda(T_L)$, Вт/(м К)	$A \times 10^3$	$B \times 10^6$
10	593.1	8.706	9.575	-5.57
21	644.5	3.688	8.736	-2.87
31	677.5	4.126	8.380	1.48
41	603.3	4.128	8.587	-12.43
50	644.5	5.523	11.996	-10.43
63	573.3	6.048	10.961	-5.32

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости теплопроводности жидких сплавов Na–Pb при температуре ликвидуса T_L и при 1000 К вместе с литературными данными [18] для расплава $Na_{20}Pb_{80}$. Видно, что на линии ликвидуса и на изотерме имеется широкий минимум в области концентрации $X_{Pb} \approx 20–50$ ат. %, в котором величина теплопроводности жидкого сплава в 4–22 раз меньше λ чистых Na и Pb и примерно в 7 раз меньше аддитивных значений.

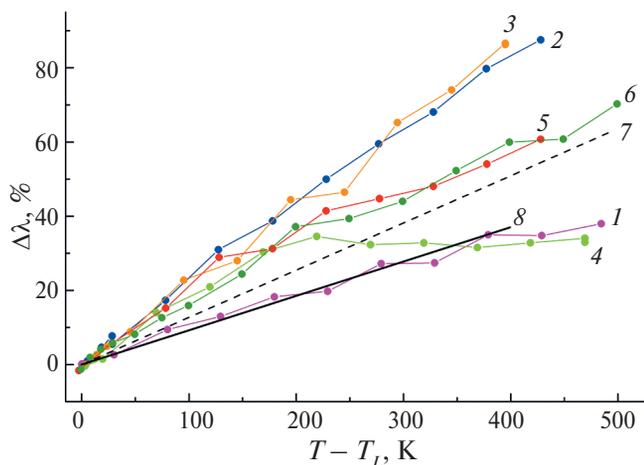


Рис. 2. Изменение теплопроводности сплавов относительно значения λ при температуре ликвидуса T_L : 1 – $\text{Na}_{90}\text{Pb}_{10}$, 2 – $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$, 3 – $\text{Na}_{69}\text{Pb}_{31}$, 4 – $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$, 5 – $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$, 6 – $\text{Na}_{37}\text{Pb}_{63}$, 7 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$, 8 – Pb.

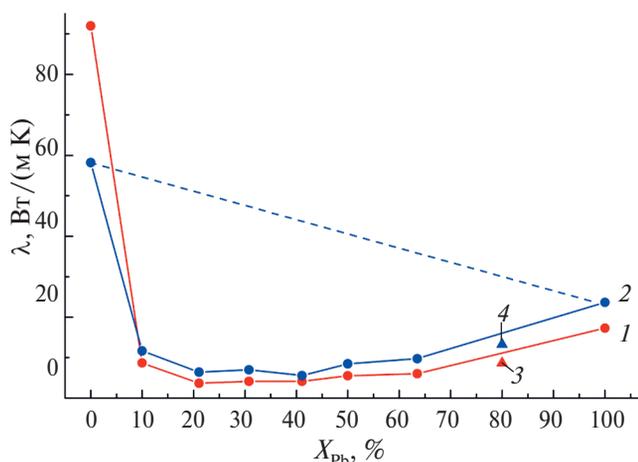


Рис. 3. Концентрационные зависимости теплопроводности жидких сплавов Na–Pb: 1 – при T_L , 2 – при 1000 К, 3 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ при T_L [18], 4 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ при 1000 К [18]; пунктирная линия – расчет по правилу аддитивности.

Полученные концентрационные зависимости $\lambda(X_{\text{Pb}})$ хорошо коррелируют с результатами для других теплофизических свойств исследуемой системы. Так, например, при изучении термических свойств жидких сплавов Na–Pb был установлен эффект «химического сжатия» [13]: величина относительного избыточного мольного объема ΔV_m составила -17% при концентрации $X_{\text{Pb}} = 30$ ат. % с широким минимумом на концентрационной зависимости $\Delta V_m(X_{\text{Pb}})$ в интервале $X_{\text{Pb}} \approx 25\text{--}50$ ат. %. В [12] на концентрационной зависимости теплоемкости системы Na–Pb наблюдался размытый максимум в диапазоне $X_{\text{Pb}} \approx 30\text{--}50$ ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование теплопроводности жидких сплавов Na–Pb в интервале температуры от линии ликвидуса до 1070 К. Расплавы Na–Pb рассматриваются как перспективные жидкометаллические теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [16]. Однако, как видно по полученным температурным $\lambda(T)$ и концентрационным $\lambda(X_{\text{Pb}})$ зависимостям, использование расплавов Na–Pb с концентрацией Pb больше 10 ат. % в качестве теплоносителя крайне невыгодно ввиду anomalously низких значений теплопроводности. Такие значения λ для рассматриваемых расплавов могут свидетельствовать о наличии химического ближнего порядка в жидкой системе Na–Pb.

Исследование выполнено в рамках госзадания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Lugt W.* Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // *Phys. Scr.* 1991. V.39. P. 372.
2. *Van der Lugt W.* Polyanions in Liquid Ionic Alloys: A Decade of Research // *J. Phys. Condens. Matter.* 1996. V. 8. № 34. P. 6115.
3. *Saboungi M.L., Geertsma W., Price D.L.* Ordering in Liquid Alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. № 1. P. 207.
4. *Reijers H.T.J., Saboungi M.L., Price D.L., Richardson Jr. J.W., Volin K.J., van der Lugt W.* Structural Properties of Liquid Alkali-metal–Lead Alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb // *Phys. Rev.B.* 1989. V. 40. № 9. P. 6018.
5. *Гантмахер В.Ф.* Химическая локализация // *УФН.* 2002. Т. 172. № 11. С. 1283.
6. *Морачевский А.Г.* Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий–свинец (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. № 7. С. 1057.
7. *Calaway W.F., Saboungi M.-L.* Electrical Resistivity of the Na–Pb System: Measurements and Interpretation // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. № 6. P. 1213.
8. *Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W.* Electrical Resistivities of Liquid Alkali–Lead and Alkali–Indium Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1985. V. 15. № 4. P. 899.
9. *Van der Marel C., van Oosten A.B., Geertsma W., van der Lugt W.* The Electrical Resistivity of Liquid Li–Sn, Na–Sn, and Na–Pb Alloys: Strong Effects of Chemical Interactions // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. № 10. P. 2349.
10. *Matsunaga S., Tamaki S.* Compound-forming Effect in the Resistivity of Liquid Na–Pb Alloys // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983. V. 52. № 5. P. 1725.
11. *Matsunaga S., Ishiguro T., Tamaki S.* Thermodynamic Properties of Liquid Na–Pb Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. № 3. P. 587.

12. *Ruppertsberg H., Jost J.* Determination of the Heat Capacity of Liquid Alloys According to the $(\partial p/\partial T)$ Procedure: Pb/Na // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 151. P. 187.
13. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N.* Density, Thermal Expansion and Binary Diffusion Coefficients of Sodium–Lead Melts // *High Temp. – High Press.* 2013. V. 42. № 6. P. 493.
14. *Хайрулин А.Р., Станкус С.В.* Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ // *Теплофизика и аэромеханика.* 2023. Т. 30. № 6. С. 1223.
15. *Takeda S., Harada S., Tamaki S., Matsubara E., Waseda Y.* Structural Study of Liquid Na–Pb Alloys by Neutron Diffraction // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. V. 56. № 11. P. 3934.
16. *Efanov A.D., Loginov N.I., Morozov V.A., Morozov A.V., Mikheyev A.S.* Investigation of Thermodynamic Properties of Sodium–Lead System // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 98. № 032013. P. 1.
17. *Засорин И.И., Кузнецова Л.М., Кумской В.В., Логинов Н.И., Михеев А.С., Морозов А.В., Морозов В.А., Плетенец С.С., Тихомиров А.А.* Исследование свойств сплава натрия-свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя // *ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов.* 2008. № 4. С. 72.
18. *Круглов А.Б., Коновалов И.И., Тарасов Б.А., Харитонов В.С., Паредес Л.П.* Теплопроводность сплавов Pb–Na, Pb–Bi–Na при температурах 350–800°C // *Теплофизика и аэромеханика.* 2023. Т. 30. № 1. С. 133.
19. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Li–Pb Eutectic in the Temperature Range of 293–1273 K // *Fusion Eng. Des.* 2020. V. 152. 111456.
20. *Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш.* Измерение тепло- и температуропроводности жидкого свинца в интервале 601–1000 К // *Атомная энергия.* 2013. Т. 115. № 2. С. 74.
21. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* Thermal Conductivity of Lithium, Sodium, and Potassium in the Liquid State // *Phys. Chem. Liq.* 2020. V. 58. № 6. P. 760.
22. *Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* Thermophysical Properties of Liquid K–Pb Alloys // *J. Eng. Thermophys.* 2021. V. 30. № 3. P. 365.
23. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Khairulin A.R.* Thermal Conductivity of the Cs–Pb System Liquid Alloys // *Phys. Chem. Liq.* 2023. V. 61. № 4. P. 253.
24. *Nguyen V.T., Enderby J.E.* The Electronic Structure of Lithium-based Liquid Semiconducting Alloys // *Phil. Mag.* 1977. V. 35. № 4. P. 1013.
25. *Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W.* Resistivity of Liquid Rb–Pb and Cs–Pb Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986. V. 16. № 7. P. 845.
26. *Geertsma W., Dijkstra J., van der Lugt W.* Electronic Structure and Charge-transfer-induced Cluster Formation in Alkali-group-IV Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. V. 14. № 8. P. 1833.