

На правах рукописи



Хасанов Асламбек Идрисович

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ,
ВИСМУТА, СЕРЕБРА И НИКЕЛЯ НА ПЛОТНОСТЬ И
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СВИНЦА
И СМАЧИВАНИЕ ИМ СПЕЦСТАЛЕЙ**

01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2017

Работа выполнена на кафедре физики наносистем ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (г. Нальчик) и на кафедре теоретической физики ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» (г. Грозный).

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» (г. Грозный)

Кутуев Руслан Азаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и специальной физики Обнинского института атомной энергетики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (г. Обнинск)

Саввин Владимир Соломонович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики и информационных технологий ФГБУН «Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН» (г. Грозный)

Сайханов Муса Баудинович

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет» (г. Екатеринбург)

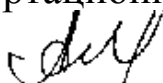
Защита состоится «15» мая 2017 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова» www.kbsu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года

И. о. ученого секретаря диссертационного совета Д 212.076.02

д.ф.-м.н., профессор



Кармоков А. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Исследования поверхностных свойств металлических систем определяется необходимостью решения не только фундаментальных теоретических задач (построение теории поверхностных явлений), но и рядом практических реализаций: оптимизация технологических процессов (металлизация, пайка), получение новых композиционных материалов методом пропитки, проектирование и создание новых металлических теплоносителей. В реакторах на быстрых нейтронах в качестве теплоносителей, в основном, используются сплавы на основе свинца. Применение тяжелых теплоносителей связано с проблемой зернограничной коррозии реакторных сталей. В связи с этим, разрабатываются как новые, более радиационно- и коррозионностойкие реакторные стали, так и наиболее эффективные и пожаробезопасные металлические теплоносители.

Поверхностные свойства металлических систем исследовались во многих работах, однако целый ряд вопросов по поверхностному натяжению (ПН) свинца освещены недостаточно полно. В связи с развитием атомной энергетики в последнее время созданы новые реакторные высоконикелевые и ферритно-мартенситные стали, однако полтермы углов смачивания новых реакторных материалов свинцом и висмутом изучены не в полной мере.

При исследовании поверхностных свойств часто применяются стеклянные приборы, что ограничивает проведение экспериментов в области высоких температур. Обработка контура капли обычно проводится без использования современных методик, что отрицательно сказывается на погрешности оценки ПН. Производительность труда при этом невысокая, а приобретение фотопластинок и химических реактивов требует высоких материальных затрат. Поэтому при изучении ПН жидкометаллических расплавов необходим переход на современные информационные технологии.

Работа выполнялась при поддержке Федеральной Целевой Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» Минобрнауки РФ, (госконтракт № 16.551.11.7030), и при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ № 05-08-18038-а «Теоретические и экспериментальные

исследования влияния малых добавок щелочных металлов на поверхностные свойства свинца, алюминия и индия».

Степень разработанности темы диссертации

Поверхностные свойства сплавов на основе свинца изучались во многих работах. Однако, политермы ПН сплавов Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Bi, Pb–Li, Pb–Ca в области малых концентраций второго компонента изучены пока недостаточно, в то время как в этих системах могут проявляться «осцилляции» на изотермах ПН, температурная буферность ПН и другие эффекты. Экспериментальное исследование указанных явлений позволяет расширить наши представления о поверхностных явлениях в металлических сплавах. Пока недостаточно изучены политермы углов смачивания новых реакторных сталей тяжелыми теплоносителями на основе свинца.

Целью работы являлось исследование влияния малых добавок лития, кальция, висмута, серебра и никеля на плотность и поверхностное натяжение свинца, а также углы смачивания свинцовыми расплавами реакторных сталей.

В работе решались следующие **задачи**:

- Методом лежащей капли исследовать температурную зависимость плотности и поверхностного натяжения разбавленных сплавов свинец–висмут, свинец–серебро, свинец–никель и свинец–кальций.
- Исследовать политермы плотности и поверхностного натяжения свинец–висмутовой эвтектики.
- Исследовать температурные зависимости углов смачивания расплавами свинец–висмут, свинец–литий стали 12Х18Н9Т.
- Исследовать температурные зависимости углов смачивания новых реакторных высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей свинцом и висмутом.
- Теоретически исследовать влияние электромагнитных полей на капиллярное впитывание металлических систем.

Объекты исследования: металлы высокой чистоты (свинец, висмут); сплавы Pb–Bi, Pb–Ag, Pb–Ni, Pb–Ca, Pb–Li; новые реакторные высоконикелевые и ферритно-мартенситные стали.

Научная новизна работы

В ходе выполнения поставленных задач:

1. Методом лежащей капли получены политермы плотности и ПН

разбавленных расплавов свинец–серебро, свинец–никель, свинец–кальций, свинец–висмут в широком интервале температур. Политермы плотности и ПН систем расплавов Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Ca описываются нелинейными уравнениями.

2. Установлено, что политермы ПН расплавов систем свинец–серебро и свинец–никель имеют максимум. Это объясняется перераспределением инактивных никеля и серебра между объемом и поверхностью расплава в соответствии с адсорбционным уравнением Гиббса.
3. Получены политермы углов смачивания расплавленным свинцом и висмутом новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей, обнаружены области резкого снижения углов смачивания.
4. Изучены политермы углов смачивания графита свинцом и показано, что в исследованном интервале температур угол смачивания $\theta > 140^\circ$.
5. Получены политермы углов смачивания стали 12X18H9T расплавами Pb–Li и Pb–Bi. Показано, что углы смачивания θ снижаются с увеличением температуры T , зависимость $\theta(T)$ близка к линейной.
6. Исследован процесс движения проводящей жидкости внутри цилиндрического капилляра, находящегося под воздействием внешнего магнитного поля. Показано, что с увеличением магнитного поля скорость капиллярного впитывания снижается.

Теоретическая и практическая значимость работы

Данные по политермам плотности и ПН свинцовых расплавов могут найти применение при разработке новых теоретических моделей поверхностных свойств жидкометаллических систем.

Полученные результаты по политермам углов смачивания свинцом и висмутом реакторных сталей могут быть реализованы при конструировании тяжелых теплоносителей для атомных реакторов.

Материалы работы использовались в учебном процессе при чтении спецкурсов в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» и ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет».

Методология и методы исследования

Исследование политерм углов смачивания подложек, плотности и ПН расплавов проводилось с использованием вакуумной установки с водоохлаждаемым корпусом методом лежащей капли в атмосфере гелия.

Фотографии капель, полученные с помощью цифровых фотокамер при измерениях угла смачивания, обрабатывались в среде CorelDraw, а при измерениях ПН методом численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Данные по температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов свинец–серебро, свинец–никель, свинец–кальций, свинец–висмут (с малыми добавками второго компонента) в широком интервале температур;
2. Выявленные максимумы на политермах поверхностного натяжения расплавов свинец–серебро и свинец–никель;
3. Установленные области резкого снижения углов смачивания новых высоконикелевых и ферритно-мартенситных реакторных сталей жидкими свинцом и висмутом;
4. Установленные закономерности кинетики капиллярного впитывания металлических систем в электромагнитных полях.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Сформулированные в диссертации научные положения и полученные соискателем результаты соответствуют пункту 1 паспорта специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника:

– Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

Степень достоверности и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием современных экспериментальных методов измерения поверхностных свойств, основанных на новых информационных технологиях; согласием

результатов, полученных различными методами; использованием аппаратуры, прошедшей метрологическую аттестацию, полученную хорошую воспроизводимость результатов измерений; согласованностью анализа и экспериментальных результатов с известными теоретическими положениями.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены в основном автором лично. Экспериментальные данные по ПН эвтектического расплава Pb–Bi и расплавов Pb–Ca получены совместно с А. З. Кашежевым и Р. А. Кутуевым.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались на Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2001); Региональной научно-практической конференции «Вузовская наука – народному хозяйству» (Грозный, 2002); 11-ой Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС–11, Санкт-Петербург, 2005); 11-й и 13-й Российских конференциях «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (МИШР–11, МИШР–13, Екатеринбург, 2004, 2011); 1-й научной конференции «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Плес Ивановской обл., 2010); Научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика–2011, Обнинск, 2011); Международном, междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП–2013, Туапсе, 2013); Научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика–2014, Обнинск, 2014); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного материаловедения» посвященной 80-летию Заслуженного деятеля науки РФ, д.х.н., проф. Х. И. Ибрагимова (Грозный, 2015); 19-м международном, междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO–19, Туапсе, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 4 – в журналах из списка ВАК, получен патент на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков и 12 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов к каждой главе, заключения, списка сокращений и обозначений, и списка литературы из 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, новизна полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и практическая ценность полученных результатов.

В **первой главе** анализируется современное состояние исследований по теме диссертации. Проведен анализ литературных данных по поверхностным свойствам свинец-содержащих расплавов.

Расплавы системы свинец–висмут принадлежат к ряду жидкометаллических теплоносителей энергетических установок. Несмотря на значительный интерес к данной тематике, влияние добавок второго компонента в области малых концентраций на политермы ПН свинца исследовано недостаточно. Малоизучен эффект температурной буферности ПН, в частности, в системе Pb–Sn. Недостаточно данных по политермам ПН расплавов на основе свинца с малыми добавками щелочных и щелочноземельных элементов, высокой поверхностной активностью и летучестью которых ранее часто пренебрегали и проводили измерения не в атмосфере инертных газов, а в высоком вакууме.

В последнее время разработаны новые, более радиационно- и коррозионностойкие реакторные стали, ферритно-мартенситные и обогащенные никелем, политермы смачивания которых жидкими свинцом и висмутом не изучены.

Во **второй главе** описывается методика проведения измерений. Описана экспериментальная установка, позволяющая проводить высокотемпературные исследования политерм ПН жидкометаллических систем как в вакууме, так и в инертной атмосфере.

Сплавы систем Pb–Bi, Pb–Ag, Pb–Ni, Pb–Li получали сплавлением в вакууме чистых исходных навесок свинца марки С0000 (чистотой 99,9999 мас.%) с висмутом марки Вi00 (чистотой 99,98 мас.%), серебром марки Сp99,99 (чистотой 99,99 мас. %), порошковым никелем (технической чистоты), литием марки ЛЭ–1

(чистотой 99,8 мас.%) сначала в ампулах из молибденового стекла при изготовлении лигатуры, а затем навески лигатуры и свинца сплавляли в кварцевых ампулах в вакууме $\sim 0,01$ Па. Концентрации твердых растворов выбирали ниже предела растворимости и контролировали по остаточному сопротивлению. Сплавы системы Pb–Са получали в Физико-техническом институте низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины (г. Харьков, Украина) [1]. Эвтектический сплав системы Pb–Bi получали в Учреждении РАН Объединенный институт высоких температур РАН (г. Москва, Россия).

Измерения плотности и ПН металлических сплавов проводились на высокотемпературной установке методом большой лежащей капли при остаточном давлении газовой фазы 0,01 Па или в атмосфере гелия. В чашечку из графита капля сплава подавалась через кварцевую воронку с вытянутым капилляром.

При изучении процесса смачивания реакторных сталей свинцовыми расплавами использовались подложки размером 15×15 мм, предварительно отполированные и промытые в спирте и дистиллированной воде.

Фотографирование жидкой капли производилось с помощью цифрового аппарата. Перед фиксацией меридионального сечения, капля выдерживалась при определенной температуре в течение 5 минут. Затем изображение капли обмерялось на компьютере с использованием автоматизированного программного комплекса для определения теплофизических свойств жидкостей, применение которого позволило получить более надежные данные. Для более точного измерения температуры разработана оригинальная методика получения термопар (защищенная патентом).

В **третьей главе** приводятся результаты экспериментальных исследований влияния малых примесей на ПН (σ) свинца и углы смачивания свинец-содержащими расплавами металлических поверхностей.

На рисунках 1–3 представлены политермы ПН сплавов Pb–Bi, Pb–Ag, Pb–Ni. Из рисунка 1 видно, что ПН расплавов Pb–Bi линейно понижается с увеличением температуры, что согласуется с известными литературными данными. С повышением температуры наблюдается «схождение» политерм.

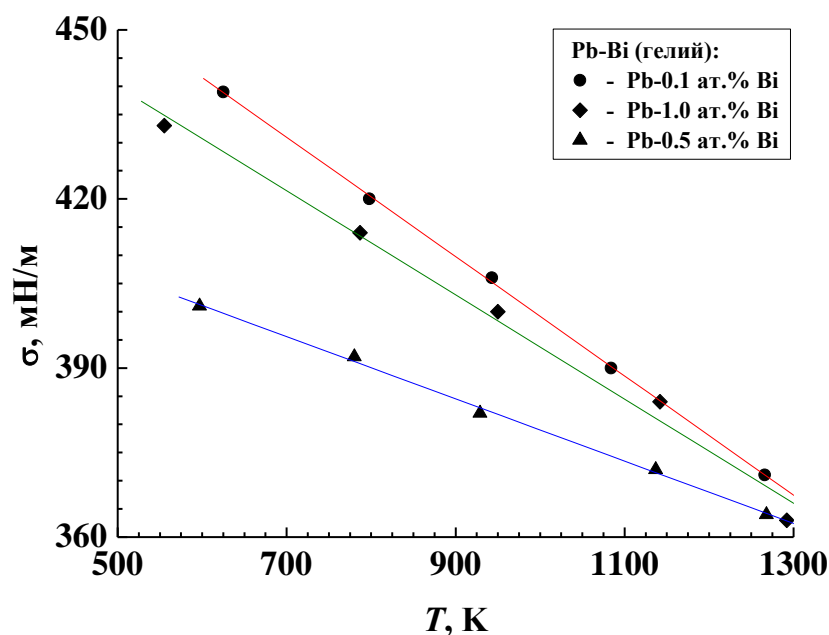


Рисунок 1 – ПН жидких сплавов системы Pb–Bi

В таблице 1 приводятся коэффициенты аппроксимирующего линейного уравнения для ПН: $\sigma = A - B T$, полученные методом наименьших квадратов (T – температура в градусах кельвина).

Таблица 1 - Коэффициенты A и B в уравнении $\sigma = A - B T$ для ПН в системе Pb–Bi в области малых концентраций висмута

Расплав	A , мН/м	B , мН/(м×К)
0,1 ат.% Bi	505,1	0,106
0,5 ат.% Bi	434,2	0,055
1,0 ат.% Bi	486,1	0,092

Из рисунка 2 видно, что политерма ПН расплава Pb – 0,01 мас.% Ag близка к линейной. В двух других случаях наблюдается нелинейность политерм ПН. При высоких температурах политермы, как и в системе Pb–Bi, «сходятся», что указывает на выравнивание поверхностных составов.

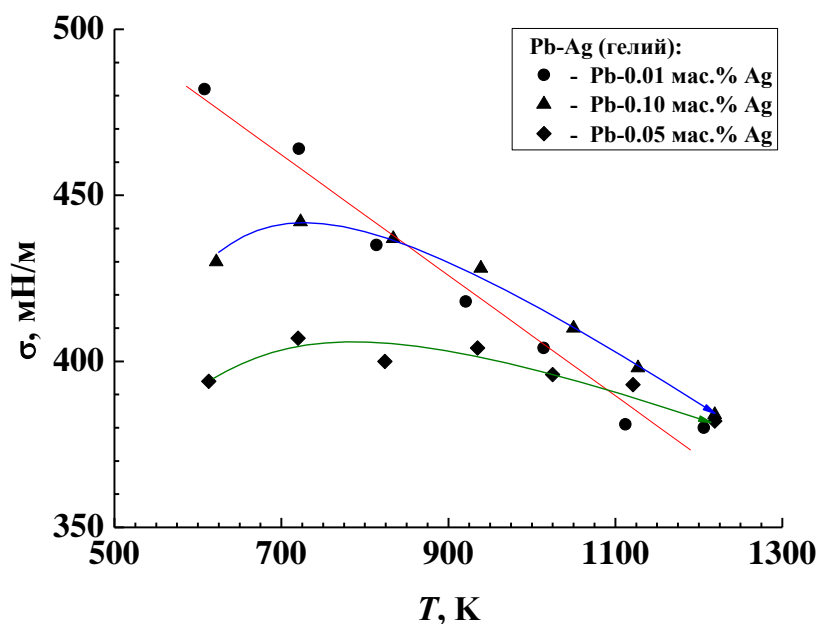


Рисунок 2 – ПН жидких сплавов системы Pb–Ag

Температурные зависимости ПН свинца с добавками никеля нелинейные (рисунок 3), куполообразные с максимумом при $T \sim 700$ К.

Из адсорбционного уравнения Гиббса $d\sigma + s^\omega dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0$ (где s^ω – удельная энтропия, Γ_i , μ_i – адсорбция и химпотенциал i – го компонента) видно, что как температура, так и наличие примесей влияют на σ . В чистых металлах ПН понижается линейно с увеличением температуры и энтропия образования единицы поверхности равна взятому с обратным знаком температурному коэффициенту ПН: $s^\omega = -d\sigma / dT$. При этом $d\sigma / dT < 0$, поэтому $s^\omega > 0$, т.е. образование поверхности сопровождается ростом энтропии.

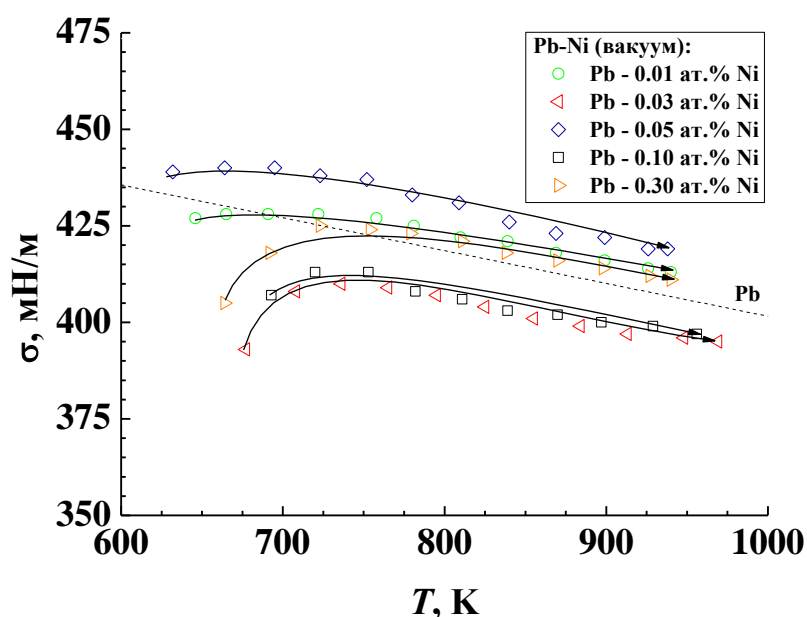


Рисунок 3 – ПН жидких сплавов системы Pb–Ni

Примеси могут существенно изменить ПН. Зависимости $\sigma(T)$ в системе Pb–Bi ($\sigma_{\text{Bi}} < \sigma_{\text{Pb}}$) можно объяснить следующим образом. При сравнительно низких температурах атомы висмута обогащают поверхность, что приводит к снижению ПН. С увеличением температуры висмут десорбируется с поверхности и поверхность, в основном, состоит из атомов свинца. В системах Pb–Ni, Pb–Ag с увеличением температуры поверхностная концентрация примеси ($\sigma_{\text{Ni}} > \sigma_{\text{Pb}}$, $\sigma_{\text{Ag}} > \sigma_{\text{Pb}}$) увеличивается, что приводит к росту σ , это объясняется тем, что из распределения Лэнгмюра-Маклина:

$$\frac{x^\omega}{1-x^\omega} = \frac{x_0}{1-x_0} \exp\left\{-\frac{Q}{kT}\right\} \quad (\text{где } Q \text{ – энергия взаимодействия примеси с}$$

поверхностью), для малых концентраций примеси $x \ll 1$, $x^\omega \ll 1$, вытекает

распределение Больцмана: $\frac{x^\omega}{x_0} = \exp\left\{-\frac{Q}{kT}\right\}$. Так как для инактивных

примесей ($\sigma_{\text{Ni}} > \sigma_{\text{Pb}}$) $Q > 0$, при повышении температуры показатель в экспоненте будет уменьшаться и, следовательно, концентрация инактивных примесей будет увеличиваться, что будет приводить к росту ПН. С другой стороны, рост температуры должен снижать σ . Эти, главным образом, два конкурирующих процесса влияют на температурную зависимость ПН, чем и можно объяснить нелинейную температурную зависимость σ в системах Pb–Ni, Pb–Ag.

Следует обратить внимание на зависимости σ от концентрации. Во всех трех изученных системах (Pb–Bi, Pb–Ag, Pb–Ni) при температурах $T < 900$ К наблюдаются минимумы на концентрационных зависимостях ПН.

Подобные особенности обнаруживались в других работах, и объясняются тем, что по мере увеличения концентрации примеси в расплаве в поверхностном слое возможны процессы упорядочения, т. е. уменьшения поверхностной энтропии s^ω . Образование упорядоченных группировок на поверхности расплавов при $T < 900$ К, вероятно, связано с наличием оксидов свинца. При повышении температуры происходит «разрушение» упорядоченных группировок и увеличение поверхностной энтропии.

На рисунке 4 представлены политермы ПН сплавов Pb–Ca. Значения плотности чистого Pb и расплавов описываются линейной зависимостью и хорошо согласуются с литературными данными. Температурные зависимости ПН – более сложные (рисунок 4): если для чистого свинца $d\sigma/dT < 0$, то малые добавки кальция приводят к

изменению знака температурного коэффициента ПН: $d\sigma/dT > 0$.

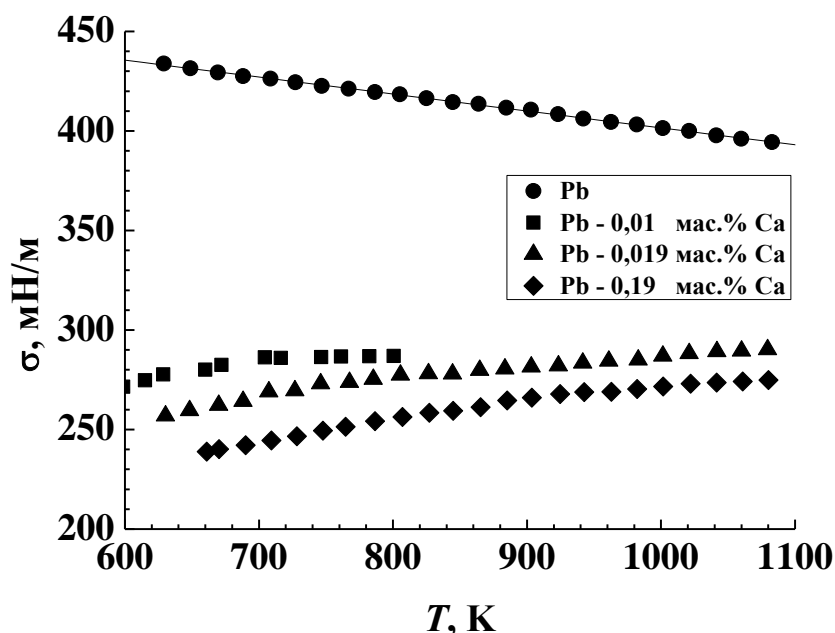


Рисунок 4 – ПН жидких сплавов системы Pb–Ca

Сравнение полученных результатов по $d\sigma/dT$ с литературными данными можно провести, к сожалению, только для чистого свинца.

Условия проведения эксперимента, наиболее близкие к нашим, были осуществлены в [2], где с использованием графитовых подложек в атмосфере гелия для чистого свинца получено $d\sigma/dT = -0,085$ мН/(м×К), а для интервала температур 823–1273 К приводится $d\sigma/dT = -0,11$ мН/(м×К).

Исследования поверхностных свойств сплавов свинец–висмут, и, в особенности, свинец–висмутовой эвтектики, ведутся достаточно эффективно. Однако существует разброс данных [3], обусловленный не только качеством исходных металлов, из которых готовятся сплавы, но и различиями при проведении экспериментов.

В настоящей работе исследуются плотность и ПН эвтектики Pb–Bi с применением более совершенной методики измерений. Изображение капли обрабатывалось с использованием автоматизированного программного комплекса для определения теплофизических свойств веществ, позволяющего значительно повысить производительность труда и нивелировать субъективные ошибки. После введения двух дополнительных процедур для более четкого выделения границы капли, погрешность определения плотности удалось снизить до 1 %, а ПН – до 1,5 %.

Результаты обмера фотографий приведены на рисунках 5 и 6, из которых видно, с увеличением температуры плотность и ПН убывают.

Уравнения линейной аппроксимации плотности и ПН жидких Pb, Bi и (Pb–Bi)_{ЭВТ}, а также рекомендуемые выражения [3], приводятся в таблице 2. Очевидно хорошее согласие полученных результатов и литературных данных.

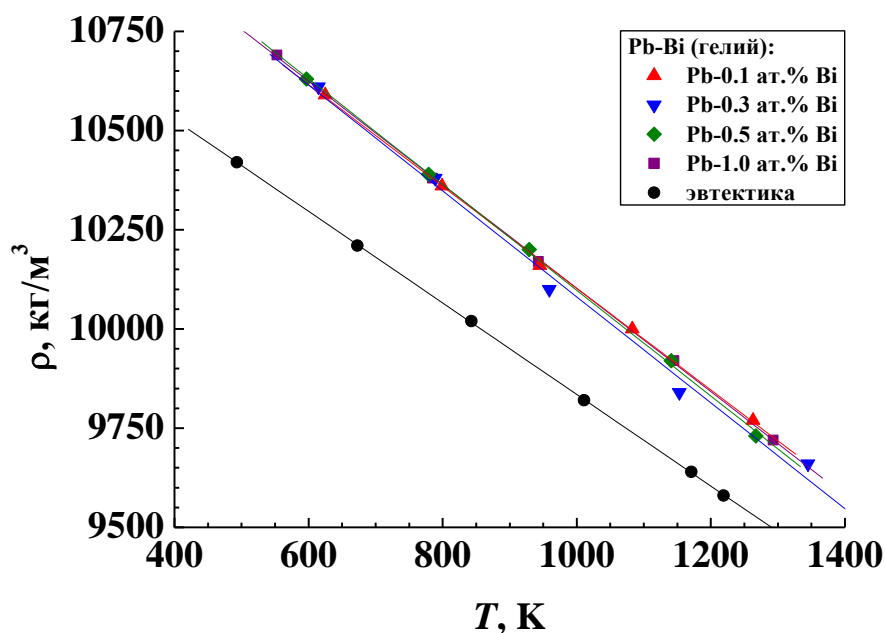


Рисунок 5 – Плотность жидких разбавленных сплавов системы Pb–Bi

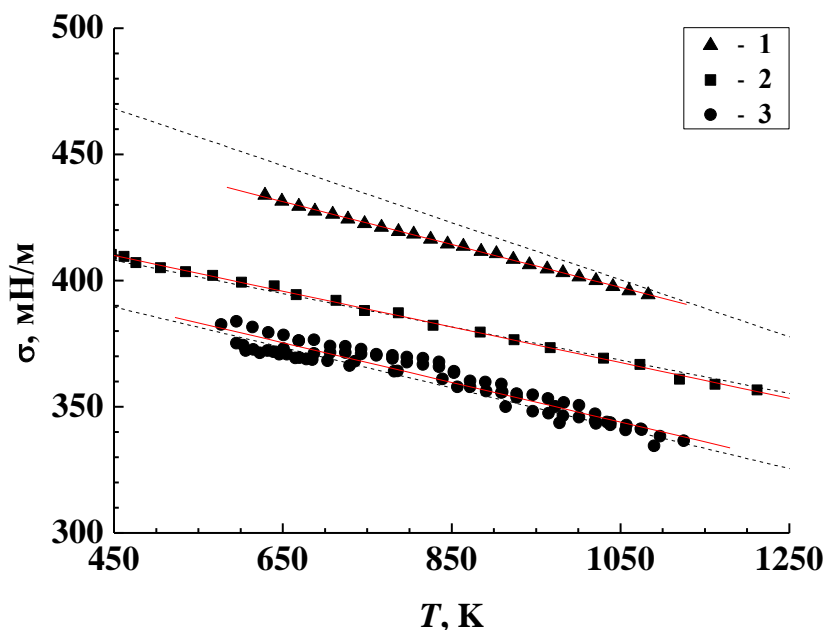


Рисунок 6 – ПН жидких сплавов системы Pb–Bi: 1 – Pb, 2 – (Pb–Bi)_{ЭВТ}, 3 – Bi. Пунктир – рекомендованные данные [3]

Таблица 2 - Коэффициенты уравнений $\rho = A - B T$ и $\sigma = A^* - B^* T$ для Pb, (Pb–Bi)_{ЭВТ} и Bi

Вещество	A , кг/м ³	B , кг/(м ³ ×К)	A^* , мН/м	B^* , мН/(м×К)
свинец	11399,88	1,24105	486,59	0,08505
рекоменд. [3]	11367	1,1944	519	0,113

эвтектика	11080,95	1,31406	441,77	0,07074
рекоменд. [3]	11096,95	1,3236	437,77	0,066
висмут	10718,06	1,19111	431,33	0,08414
рекоменд. [3]	10726	1,2208	425,5	0,080

В связи с развитием атомной энергетики возрастает интерес к исследованиям смачивания реакторных сталей расплавленными свинцом и его сплавами Pb–Bi, Pb–Li, Pb–Na, которые могут использоваться в качестве жидкометаллических теплоносителей в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Однако существует проблема высокой коррозионной активности тяжелых теплоносителей и в том числе свинца при взаимодействии с реакторными сталями. Для повышения коррозионной стойкости стали легируют хромом, кремнием, никелем, алюминием и др.

Снижения коррозии можно достичь нанесением алюминиевой пленки на поверхность стали, при этом образуется защитная пленка Al_2O_3 . Добавка Si также приводит к уменьшению скорости растворения стали в свинце.

При конструировании новых коррозионно-устойчивых сталей большое значение имеет знание закономерностей смачивания их свинцом и его сплавами в жидкой фазе, а также висмутом. В последнее время разработаны новые высоконикелевые (марок ЭК–173, ЭП–753) и ферритно-мартенситные (марок ЭК–181, ЭП–450) стали. На рисунке 7 показана температурная зависимость угла смачивания подложек из этих реакторных сталей жидким свинцом, а на рисунке 8 – висмутом.

Из рисунка 7 видно, что смачивание ($\theta < \pi/2$) стали марки ЭП–753, прошедшей стадию отжига (кривая 2) начинается при температурах $T \geq 823$ К. Сталь той же марки после старения хуже смачивается свинцовым расплавом (кривая 4), но при $T > 973$ К $\theta < \pi/2$.

Как видно из рисунка 7, стали марки ЭК–181 (с максимальным содержанием кремния – 0,37 мас.%), марки ЭП–450 (с высоким содержанием кремния – 0,20 мас.%) и марки ЭК–173 (с максимальным содержанием алюминия – 1,2 мас.%) не смачиваются свинцом до 973–1023 К. Также плохо эти стали смачиваются висмутом до 923–973 К (рисунок 8).

Это объясняется тем, что примеси Al и Si за счет поверхностной и зернограничной сегрегации накапливаются на межфазных границах, где образуют защитные оксидные пленки. Таким образом,

стали марок ЭП–450 и ЭК–173 более устойчивы к растворению в расплавленных свинце и висмуте при высоких температурах.

На рисунке 9 представлены результаты измерений углов смачивания расплавами Pb–Li стали 12X18H9T. Из рисунка 9 видно, что политермы углов смачивания расплавами Pb–Li стали 12X18H9T линейны. С увеличением температуры углы смачивания понижаются. С увеличением концентрации Li в расплавах так же наблюдается понижение значений углов смачивания. Результаты аппроксимации зависимости угла смачивания от температуры полиномами первой степени приводятся в таблице 3.

Данные по политермам углов смачивания расплавами Pb–Li могут использоваться при разработке новых припоев на основе свинца, теплоносителей для атомных и термоядерных реакторов.

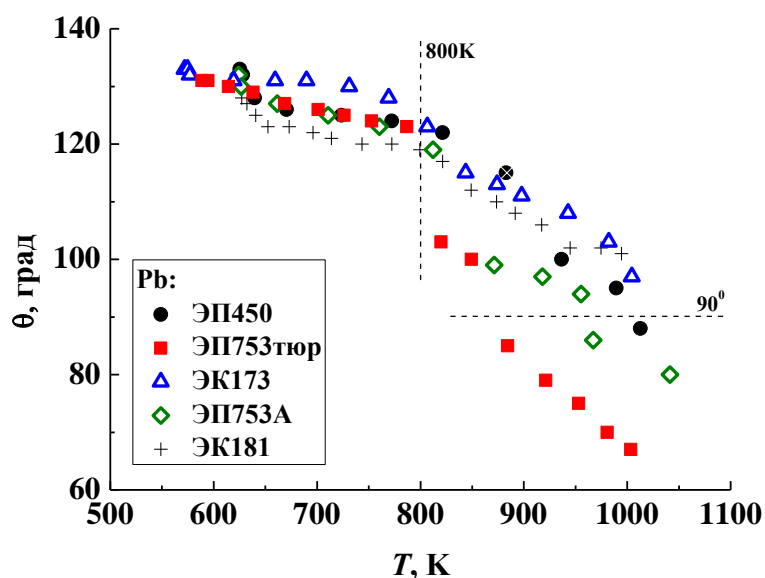


Рисунок 7 – Угол смачивания реакторных сталей жидким свинцом

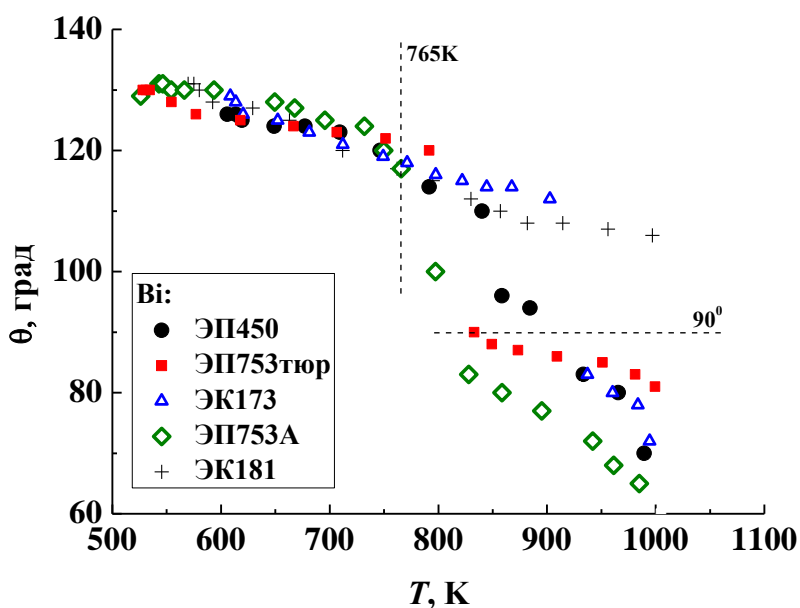


Рисунок 8 – Угол смачивания реакторных сталей жидким висмутом

Таблица 3 – Коэффициенты аппроксимирующего уравнения $\theta = C - D T$ для углов смачивания расплавами Pb–Li стали 12X18H9T

Вещество	C , град	D , град/К
Pb–0,03 ат. % Li	133,7	0,008
Pb–0,10 ат. % Li	146,3	0,022
Pb–0,30 ат. % Li	128,8	0,011
Pb–0,50 ат. % Li	136,1	0,023

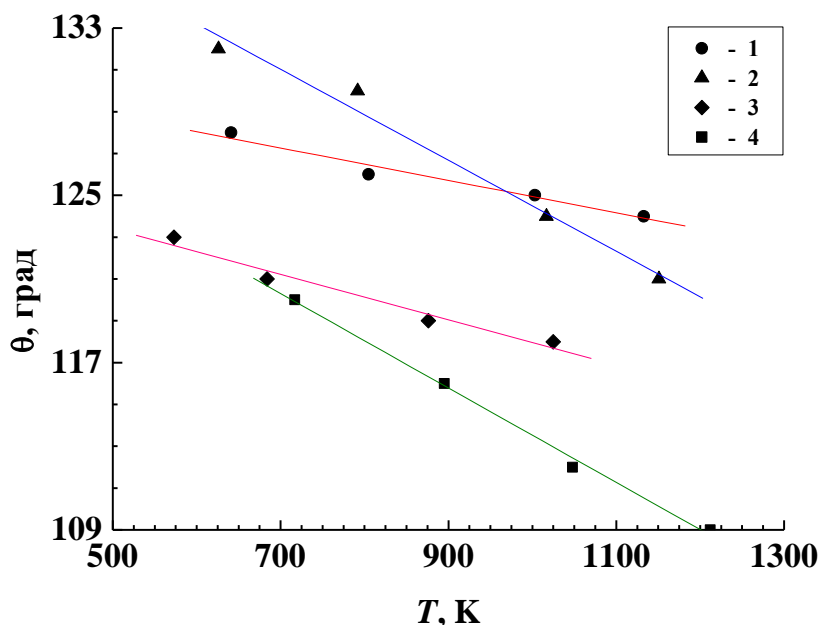


Рисунок 9 – Политермы углов смачивания расплавов Pb–Li: 1 – 0,03 ат.% Li; 2 – 0,1 ат.% Li; 3 – 0,3 ат.% Li; 4 – 0,5 ат.% Li

В заключительной части третьей главы исследован процесс движения проводящей жидкости по капилляру, находящемуся под воздействием внешнего магнитного поля. В основу модели положена задача Коши для нелинейного дифференциального уравнения второго порядка, вопрос разрешимости которой исследован аналитическими методами, что позволяет проводить сравнительный анализ и сопоставлять полученные результаты с экспериментальными.

Решая нелинейное уравнение

$$\frac{d^2}{d\tau^2}(x^2) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d}{d\tau}(x^2) + \frac{2}{\varepsilon} x = \frac{2}{\varepsilon} \left[1 - \beta \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_\theta}\right) \right] \quad (1)$$

с начальными условиями

$$x|_{\tau=0} = 0, \quad \left. \frac{dx}{d\tau} \right|_{\tau=0} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon, \beta, \tau_0$ – заданные числа, τ, x – безразмерные значения времени и перемещения жидкости внутри капилляра, можно получить выражение для кинетики капиллярного впитывания проводящей жидкости в магнитном поле в виде:

$$x(\tau) = 1 - e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(c_n^{(1)} \cdot e^{\frac{\sqrt{D_n} \tau}{2\varepsilon}} - c_n^{(2)} \cdot e^{-\frac{\sqrt{D_n} \tau}{2\varepsilon}} \right) - \beta e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{n(n+1)} \quad (3)$$

$$u_n(\tau) = \frac{1}{n(n+1)} + e^{-\frac{\tau}{2\varepsilon}} A_n \sin(w_n \tau + \varphi_n) - \frac{\beta B_n}{n(n+1)} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}, \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (4)$$

где

$$A_n = \sqrt{(c_n^{(3)})^2 + (c_n^{(4)})^2}, \quad \varphi = \arctg \left[c_n^{(3)} / c_n^{(4)} \right], \quad w_n = \sqrt{-D_n} / (2\varepsilon),$$

$$c_n^{(3)} = b_n^{(1)}, \quad c_n^{(4)} = \frac{1}{w_n} \left[\frac{1}{2\varepsilon} b_n^{(1)} - b_n^{(2)} \right], \quad B_n = \frac{2\tau_0^2}{2\tau_0^2 - \gamma_n \tau_0 + \varepsilon \gamma_n},$$

$$D_n = 1 - \frac{8\varepsilon}{\gamma_n}.$$

Расчеты, проведенные на основе полученных решений (3) и (4) показывают, что они адекватно описывают наиболее характерные режимы протекания моделируемого процесса. Анализ полученных решений позволяет утверждать, что при значениях параметра системы $0,075 < \varepsilon \leq 0,125$ имеет место неустановившийся переходный режим капиллярного впитывания, а с увеличением напряженности внешнего магнитного поля кинетика капиллярного впитывания в рассмотренных случаях замедляется. Такое движение можно интерпретировать как движение жидкости с эффективной вязкостью $\eta_e = \eta(1 + Ha^2 / 8)$, где Ha – число Гартмана, η – вязкость жидкости в отсутствии поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

1. Построены экспериментальные политермы плотности и ПН жидких сплавов на основе Pb с малыми добавками Ag, Bi, Ni, Ca. Показано, что политермы ПН сплавов систем Pb–Ni, Pb–Ag, Pb–Ca нелинейны.
2. С использованием автоматизированного программного комплекса уточнены данные по политермам плотности и ПН Pb, Bi и Pb–Bi эвтектики. Найденные значения температурных коэффициентов ПН ($d\sigma/dT$) и плотности (dp/dT) согласуются с литературными и

рекомендуемыми значениями. Для сплава (Pb–Bi)_{ЭВТ} получено значение $d\sigma/dT = -0,071$ мН/(м·К).

3. Исследованы политермы углов смачивания θ стали 12Х18Н9Т расплавами Pb–Bi и Pb–Li. Получено, что с увеличением концентрации примесей и температуры θ уменьшаются. Установлены уравнения, описывающие линейную зависимость $\theta(T)$.
4. Исследованы политермы угла смачивания новых реакторных сталей жидкими Pb и Bi. Обнаружены пороги смачивания, обусловленные наличием оксидных пленок. Показано, что стали марки ЭК–181 и ЭП–450, содержащие Si и марки ЭК–173, содержащие Al (1,2 мас.%) не смачиваются Pb до 973–1023 К. и плохо смачиваются Bi до 923–973 К. Это связано с тем, что за счет поверхностной и зернограничной сегрегации примеси Al и Si накапливаются на межфазных границах, образуя защитные оксидные пленки. Таким образом, стали марок ЭП–450 и ЭК–173 более устойчивы к растворению в расплавленных Pb и Bi при высоких температурах.
5. Показано отсутствие межфазного взаимодействия между чистыми свинцом и графитом ($\theta > 140^\circ$) в широком интервале температур, что давало основание использовать графитовые чашечки для изучения ПН сплавов на основе Pb.
6. Получено выражение для кинетики капиллярного впитывания проводящей жидкости в магнитном поле. Показано, что с увеличением напряженности магнитного поля скорость капиллярного впитывания в рассмотренных случаях снижается.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В дальнейшем планируется перейти к изучению поверхностных свойств тройных сплавов Pb–Bi–Li, Pb–Bi–Na. Особое внимание будет уделено политермам ПН и плотности эвтектик этих систем, а также углов смачивания ими новых реакторных сталей. В методику измерений поверхностных свойств тяжелых теплоносителей будут внедряться новые информационные технологии.

Цитируемая литература

- [1]. Александров, Б. Н. Растворимость щелочных и щелочноземельных металлов в переходных металлах / Б. Н. Александров, Н. В. Далакова, М. В. Москалец // *Металлы*. – 1987. – №3. – С. 198–206.
- [2]. Joud, J. C. Determination de la tension superficielle des alliages Ag–Pb et Cu–Pb par la methode de la goutte posee / J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, P. Desre // *J. Chim Phys. et Phys.-Chim. Biol.* – 1973. – V. 70. – P. 1290–1294.
- [3]. Thermophysical and Electric Properties / in “Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies”. OECD 2007. NEA No. 6195. ISBN 978-92-64-99002-9. 2007. 693 p.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Кашежев, А. З. Смачивание стали 12X18H9T свинец–висмутовой эвтектикой / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов**, А. Х. Шерметов // *Вестник Академии наук Чеченской Республики. – Грозный, 2015. – № 4 (29). – С. 22–25.* (из списка ВАК).
2. Кашежев, А. З. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // *Известия РАН. Серия Физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 881–883* (из списка ВАК).
3. Кашежев, А. З. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленными свинцом и висмутом / А. З. Кашежев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Г. Мозговой, **А. И. Хасанов** // *Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48. – № 5. – С. 793–796* (из списка ВАК).
4. Губжоков, М. М. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Б. Созаева, **А. И. Хасанов** // *Расплавы. – 2006. – № 3. – С. – 76–79* (из списка ВАК).
5. И. Хасанов, **А. И. Хасанов**, Д. З. Элимханов, Д. К-С. Батаев, Х. Н. Мажиев, С. А. Бекузарова. Патент на изобретение «Способ изготовления термопары». №2539999. МПК G01K 7/02 (2006.01). Опубл. 27.01.2015.

в других изданиях:

6. Ибрагимов, Х. И. Установка для изучения кинетики растекания металлических расплавов по поверхности твердого тела в электромагнитном поле / Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Труды Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». – Махачкала, 2001. – С. 44–46.
7. Канчукоев, В. З. Кинетика капиллярного впитывания в электромагнитном поле / В. З. Канчукоев, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Материалы регион. науч.-прак. конференции «Вузовская наука – народному хозяйству». – Грозный, 2002. – С. 29–31.
8. Губжоков, М. М. Температурная зависимость поверхностного натяжения свинца с малыми добавками никеля / М. М. Губжоков,

- Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Б. Созаева, **А. И. Хасанов** // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МИШР–11)». – Екатеринбург, 2004. – С. 68–71.
9. Ибрагимов, Х. И. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец–серебро / Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Б. Созаева, **А. И. Хасанов** // Вестник КБГУ. – Нальчик, 2004. Серия физ. науки. – Вып. 9. – С. 19–20.
10. Губжоков, М. М. Политермы поверхностного натяжения свинца с малыми добавками лития / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, А. Б. Созаева, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Труды XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 63–65.
11. Губжоков, М. М. Поверхностное натяжение, плотность свинцово–литиевых расплавов и смачивание ими стали 12Х18Н9Т / М. М. Губжоков, Х. И. Ибрагимов, В. З. Канчукоев, М. Х. Понежев, А. Б. Созаева, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Вестник КБГУ. – Нальчик, 2005. Серия физ. науки. – Вып. 10. – С. 8–11.
12. Кашежев, А. З. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей / А. З. Кашежев, А. Г. Мозговой, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Вестник КБГУ. – Нальчик, 2008. Серия физ. науки. – Вып. 11. – С. 7–8.
13. Кашежев, А. З. Смачивание конструкционных материалов ядерных реакторов на быстрых нейтронах тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями при высоких температурах / А. З. Кашежев, А. Г. Мозговой, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Труды науч. конф. «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». – Иваново–Плес, 2010. – С. 38–42.
14. Кашежев, А. З. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец–кальций / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Труды XIII Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (МИШР–13). – Екатеринбург, 2011. – С. 65–66.
15. Кашежев, А. З. Плотность и поверхностное натяжение свинец–висмутовой эвтектики / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Тезисы докладов науч.-техн. конф. «Теплофизические экспериментальные и расчетно-

теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика–2011). – Обнинск, 2011 С. 83–84.

16. Камболов, Д. А. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками металлов и свинец–висмутовой эвтектики / Д. А. Камболов, А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Материалы международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП–2013). – Ростов-на-Дону–Туапсе, 2013. – С. 79–94.
17. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства свинца с малыми добавками никеля / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, **А. И. Хасанов** // Сборник трудов 19-го международного, междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ОДРО–19). – Ростов-на-Дону–Туапсе (п. Южный), 2016. – С. 320–323.

Подписано в печать 01.03.2017 г. Формат 60x90 1/16.

Бумага писчая. Печать-ризография.

Усл. п.л. 0.9. Заказ № 15/07. Тираж 100 экз.

Издательство Чеченского государственного университета
Адрес: 364037, ЧР, г. Грозный, ул. Киевская, 33

