УДК 534.221+546.815

© 2011 г. А. В. Борисенко¹, Д. А. Ягодин, В. В. Филиппов, П. С. Попель, А. Г. Мозговой

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА В ЖИДКИХ ВИСМУТЕ, СВИНЦЕ И ИХ СПЛАВАХ

Представлены результаты измерения температурных зависимостей скорости ультразвука a в расплавах Pb—Bi импульсно-фазовым методом. Измерения проводились в интервале температур T между ликвидусом и 1400 K, как правило, в ходе охлаждения образца. По найденным экспериментально температурным зависимостям скорости ультразвука рассчитаны политермы адиабатической сжимаемости указанных расплавов и построены изотермы скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости. Особое внимание обращено на неоднородность скорости ультразвука в расплавах по вертикальной координате. Указанная неоднородность объясняется с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности расплавов.

Ключевые слова: расплавы свинец–висмут, скорость ультразвука, коэффициент поглощения, адиабатическая сжимаемость, микрогетерогенность.

введение

В соответствии с разрабатываемыми положениями Росатома РФ о концепциях развития атомной энергетики России на первую половину XXI века ядерным реакторам на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями в первичном контуре отводится важная роль в структуре энергетики страны [1].

Расплавы системы свинец-висмут — перспективные теплоносители для ядерных энергетических установок нового поколения на быстрых нейтронах. Привлекательными особенностями этих сплавов являются высокая плотность, позволяющая усилить естественным образом защиту окружающей среды от радиоактивных излучений, и более высокая химическая инертность, по сравнению с натриевым теплоносителем. Многие теплофизические характеристики расплавов свинец-висмут хорошо изучены. Однако информация об акустических свойствах данной системы противоречива и ограничена сравнительно узкими температурным и концентрационным интервалами.

В то же время данные об этих свойствах необходимы для проектирования реакторов и для определения допустимых условий их эксплуатации. От скорости ультразвука зависит скорость распространения возмущений в теплоносителе. В частности, при разгерметизации первичного контура с этой скоростью распространяется волна разрежения, способная вызвать разрушение реактора и, прежде всего, его активной зоны. Знание скорости ультразвука и плотности позволяет рассчитать одну из важнейших термодинамических характеристик теплоносителя — его адиабатическую сжимаемость.

Первые измерения скорости ультразвука в расплавах Pb и Bi с погрешностью до 2% были проведены Клеппой [2] в начале 50-х годов. В конце 50-х годов появились работы [3, 4], в которых сообщалось об измерениях скорости распространения звука в жидком свинце уже с погрешностью порядка 0.01%, а позже ее измеряли в [5–11]. Скорость ультразвука в жидком висмуте исследовали в основном те же группы ученых [7, 10, 12–16]. Новые данные по скорости звука в расплаве свинец–висмутовой эвтектики приведены в работе [17] и в недавних наших публикациях [18].

¹712988@mail.ru.



Рис. 1. Блок-схема установки (*a*) и конструкция измерительной ячейки (*б*). *1* – генератор импульсных сигналов; *2* – генератор синусоидальных сигналов; *3* и *8* – пьезоэлементы; *4* и *7* – звукопроводы; *5* – эталонная жидкость; *6* – контейнер для эталонной жидкости (ячейка сравнения); *9* – контейнер для исследуемого образца (измерительная ячейка); *10* – исследуемый образец; *11* – селективный усилитель; *12* – осциллограф; *13* – частотомер; *14* – цифровой микрометр; *15* – компьютер.

В настоящей работе приводятся результаты прецизионных измерений температурных зависимостей скорости *a* и коэффициента поглощения α ультразвука в расплавах свинца, висмута и их сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость распространения ультразвука в исследуемых расплавах *а* измерялась импульсно-фазовым методом. Он основан на прямых измерениях длины волны λ и частоты *f* звука и последующем расчете скорости его распространения по формуле

$$a = \lambda f. \tag{1}$$

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Генератор типа Г5-72 вырабатывает прямоугольные электрические сигналы длительностью 1-5 мкс с частотой следования ~800 Гц, которые заполняются высокочастотным (f = 33.83 МГц) синусоидальным напряжением, поступающим от генератора типа Г4-151. Амплитуда импульсов плавно регулируется в пределах от 0 до 10 В. Импульсы поступают на нижние излучающие пьезоэлементы измерительной и эталонной ячеек, соединенных между собой параллельно. Рабочая ячейка предварительно заполняется исследуемым металлическим расплавом, а эталонная — дистиллированной водой.

После прохождения акустических импульсов через измерительную и эталонную ячейки они поступают на верхние приемные пьезоэлементы, где снова преобразовываются в электрические импульсы. Так как времена задержки акустических сигналов в обеих ячейках подбираются приблизительно одинаковыми, электрические импульсы на их выходе, передаваемые по соединительной цепи, интерферируют между собой. Результат этой интерференции усиливается в селективном приемнике и наблюдается на экране осциллографа типа C1-70.

Верхний волновод измерительной ячейки может перемещаться вдоль ее вертикальной оси. Его перемещение Δh измеряется цифровым микрометром с ценой деления 0.001 мм. При этом на осциллографе фиксируется последовательность экстремумов интерференционных сигналов, расстояния меду которыми равняются длине звуковой волны λ . Следовательно, в исследуемой жидкости она может быть рассчитана по формуле:

$$\lambda = \Delta h/n,\tag{2}$$

где n – число минимумов суммарного колебания, зафиксированных на экране осциллографа при перемещении верхнего волновода измерительной ячейки на Δh . Тогда, с учетом соотношений (1) и (2), скорость звука в исследуемой жидкости определится выражением:

$$a = (\Delta h/n)f. \tag{3}$$

Отличительной чертой данного метода акустических измерений является возможность измерения локальных значений скорости ультразвука на различных расстояниях от дна тигля h, позволяющая определять макроскопическую неоднородность расплава вдоль координаты h.

Несущая частота *f* акустических колебаний, равная 33.83 МГц, измерялась электронным частотомером с абсолютной погрешностью ±50 Гц, что составляет в относительных единицах около $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ %. Поэтому основной вклад в погрешность определения скорости ультразвука вносит погрешность измерения длины звуковой волны. Для повышения точности проводимых экспериментов необходимо увеличивать число фиксируемых минимумов звуковой волны, т.е. увеличивать акустическую базу этих измерений.

Приведенную на рис. 1 схему легко адаптировать к измерению амплитудного коэффициента поглощения ультразвука α . Для этого необходимо отключить от генераторов ячейку сравнения, и тогда на экране осциллографа будет наблюдаться сигнал, прошедший через исследуемый образец. Для определения коэффициента поглощения в компьютер 15 записывали значения амплитуды A сигнала с селективного вольтметра 11 в зависимости от толщины h поглощающего слоя расплава, измеряемой цифровым микрометром 14. Эту зависимость аппроксимировали методом наименьших квадратов выражением:

$$A(h) = A_0 e^{-\alpha h},\tag{4}$$

где *A*₀ – амплитуда сигнала при смыкании волноводов.

Исследуемые сплавы получали непосредственно в печи установки для ультразвуковых измерений из свинца, содержащего не менее 99.995 мас. % основного компонента, висмута чистотой не менее 99.996 мас. % и ранее выплавленного из этих же компонентов и аттестованного по химическому составу эвтектического сплава Pb—55.2 ат. % Bi.

Измерения скорости ультразвука проводили в режиме нагрева до 1400 К и последующего охлаждения до температуры ликвидуса. Каждая экспериментальная точка получена после изотермической выдержки образца в течение не менее 20 мин. при точности поддержания температуры ± 0.5 К. Соответствующее данной температуре значение скорости ультразвука представляет собой усредненный результат двадцати измерений при акустической базе 2–5 мм. Случайная погрешность определения среднего значения не превышает 0.3% при систематической погрешности около 0.03%.

Коэффициент поглощения α измеряли при частоте 33.83 МГц. Опыты показали, что систематическая ошибка его измерения пренебрежимо мала по сравнению со случайной, которая может доходить до 30%, поэтому измерения амплитуды ультразвукового сигнала при данном расстоянии h между волноводами при каждой температуре проводили не менее пяти раз.



Рис. 2. Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах Pb–Bi. *Сплошные линии* – результат аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведены измерения скорости *а* и коэффициента поглощения α ультразвука в зависимости от температуры для чистых свинца, висмута и их сплавов, содержащих 10, 20, 30, 40, 55.2 (эвтектическая концентрация), 70, 80 и 90 ат. % Ві.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости ультразвука в исследованных расплавах, полученные в режиме охлаждения. Для расплавов, обогащенных свинцом, температурные зависимости *a* с удовлетворительной точностью можно аппроксимировать линейным уравнением:

$$a(T) = a_{\rm L} - \beta(T - T_{\rm L}),\tag{5}$$

где $T_{\rm L}$ – температура ликвидуса; $\beta = da/dT$ – температурный коэффициент скорости ультразвука; $a_{\rm L}$ – скорость звука при температуре $T_{\rm L}$. Параметры этого уравнения, определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1, а соответствующие аппроксимирующие прямые – на рис. 2.

Таблица 1

Температурные зависимости скорости ультразвука в исследованных расплавах Pb—Bi и соответствующие температурные интервалы измерений

х _{Ві} , ат. %	Параметры уравнения (5)				
	<i>а</i> _L , м/с	β, м/(с · К)	<i>Т</i> _L , К	$\Delta T, \mathbf{K}$	
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	



Рис. 3. Изотермы скорости ультразвука в расплавах висмут-свинец. *Сплошные линии* – результат аппроксимации концентрационных зависимостей эмпирическим уравнением Кудрявцева (7).

Установлено, что в расплавах Pb—Bi, содержащих более 50 ат. % второго компонента, линейная зависимость скорости ультразвука от температуры (5) наблюдается только при высоких температурах. При понижении температуры в них обнаружено аномальное отклонение кривых a(T) от зависимости (5), нарастающее по мере увеличения содержания Bi. Подобная аномалия скорости ультразвука в жидком висмуте отмечалась и ранее [9, 10, 16], однако для его сплавов со свинцом она обнаружена, по-видимому, впервые.

В табл. 1 приведены значения скорости ультразвука и ее температурного коэффициента β в исследованных расплавах, полученные методом наименьших квадратов экспериментальных кривых a(T), с использованием рассчитанных значений β . Построенные по ним концентрационные зависимости скорости ультразвука и ее температурного коэффициента изображены на рис. 3 и 4.

Экспериментальные зависимости амплитуды ультразвукового сигнала от расстояния *h* аппроксимировали уравнением (4). По его параметрам были найдены значения амплитудного коэффициента поглощения ультразвуковой волны в этом расплаве в зависимости от температуры в ходе нагрева образца после плавления компонентов в течение приблизительно 12 ч и при последующем охлаждении в том же темпе. Результаты представлены на рис. 5. Обращает внимание существенное (приблизительно в 5 раз) необратимое уменьшение коэффициента поглощения поглощения при охлаждении расплава после его нагрева до 1400 К.

В этом же эксперименте в режиме нагрева измерены зависимости скорости ультразвука от вертикальной координаты h. Обнаружена неоднородность a(h), превышающая систематическую ошибку определения скорости ультразвука. Данная неоднородность сохраняется приблизительно до 850 К. Полученные зависимости аппроксимировали методом наименьших квадратов линейными уравнениями:

$$a(h) = kh + b. \tag{6}$$

Коэффициенты *k* и *b*, а также случайные ошибки δk и δb приведены в табл. 2. Кривые a(h) свидетельствуют о крупномасштабной неоднородности расплава по высоте. Температуру исчезновения этой неоднородности определяли при экстраполяции температурной зависимости разницы в скоростях ультразвука $\Delta a(T) = a(h_2, T) - a(h_1, T)$, измеренных на расстояниях $h_2 = 7$ мм (вблизи дна тигля) и $h_1 = 23$ мм (вблизи поверхности расплава), к нулевому значению.



Рис. 4. Концентрационная зависимость температурного коэффициента скорости ультразвука в расплавах висмут-свинец.



Рис. 5. 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.

На рис. 6 приведен график зависимости $\Delta a(T)$, который был построен по точкам, рассчитанным в табл. 2. Видно, что температура исчезновения крупномасштабной неоднородности по высоте расплава составляет (950 ± 30) К, что в пределах ошибки измерения коэффициента поглощения ультразвука, совпадает с точкой ветвления его температур-

Таблица 2

пости и о уравнения (о) и погрешности их определ	слепия
--	--------

Т, К	k	δk	b	δb	Δa
	м/(с · мм)		M/c		
582	-2.99	0.13	1764	2	47.8
681	-2.64	0.17	1740	3	42.3
722	-1.74	0.13	1716	2	27.9
773	-1.51	0.11	1698	2	24.1
822	-1.03	0.10	1679	2	16.5
876	-0.31	0.08	1656	1	4.9
919	-0.27	0.11	1643	2	4.3
975	0.11	0.09	1621	1	-1.8

ной зависимости, которая была получена при нагреве образца после плавления и при последующем его охлаждении (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определенный теоретический интерес представляет сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных значений скорости ультразвука для бинарной системы Pb—Bi с данными, рассчитанными по эмпирической формуле Кудрявцева [19], выведенной на основе предположения об аддитивности внутренней энергии:

$$a_{\rm Pb-Bi}^2 = w_{\rm Pb}a_{\rm Pb}^2 + w_{\rm Bi}a_{\rm Bi}^2,$$
(7)

где $w_{\rm Pb}$ и $w_{\rm Bi}$ — массовые доли свинца и висмута в сплаве, $a_{\rm Pb}$ и $a_{\rm Bi}$ — экспериментальные значения скорости ультразвука в чистом свинце и висмуте.



Рис. 6. Зависимость разницы скорости ультразвука вблизи дна ячейки и вблизи поверхности расплава от температуры, построенная по данным табл. 2.



Рис. 7. Температурные зависимости адиабатической сжимаемости исследованных расплавов Рb-Вi.

Рассчитанные по этой формуле концентрационные зависимости скорости ультразвука в расплавах свинец—висмут представлены на рис. 3 (*сплошные линии*). Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных значений скорости ультразвука с экспериментальными.

Адиабатическая сжимаемость β_s исследованных расплавов определена по известному выражению

$$\beta_{\rm s}\left(T\right) = \frac{1}{d\left(T\right)a^2\left(T\right)}.\tag{8}$$

Значения плотности жидких свинца, висмута и их эвтектического сплава (55.2 ат. % Bi), измеренные прецизионным методом проникающего гамма-излучения с погрешностью порядка 0.1%, приведены в [20]. Согласно [20], отклонения плотности эвтектического сплава от аддитивных значений не превышает 0.3%, что близко к погрешности ее измерения в данной работе. Можно считать расплавы Pb—Bi идеальными и концентрационные зависимости их молярного объема V аппроксимировать линейными функциями:

$$V_{\rm Pb-Bi} = xV_{\rm Bi} + (1-x)V_{\rm Pb},$$
(9)

где *х* – атомная доля висмута в растворе.

Температурные зависимости адиабатической сжимаемости исследованных расплавов, рассчитанные по уравнению (8), представлены на рис. 7. Оказалось, что для большинства сплавов эти зависимости можно с хорошей точностью аппроксимировать линейными функциями:

$$\beta_{\rm s}(T) = b + cT. \tag{10}$$

Коэффициенты этой аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3. По результатам аппроксимации (10) построили изотермы адиабатической сжимаемости сплавов Pb—Bi (рис. 8).

Существенные отклонения рассчитанных значений адиабатической сжимаемости от линейных температурных зависимостей (10) отмечены только для сплавов, богатых висмутом, в области низких температур, т.е. в концентрационно-температурной области, в которой зафиксированы отклонения скорости звука от линейной температурной зависимости. Характерно, что на политермах сжимаемости эти аномалии проявляются ярче,



Рис. 8. Изотермы адиабатической сжимаемости расплавов Pb–Bi. *Прямые линии* – расчет по правилу аддитивности.

чем на политермах скорости ультразвука. Следуя [15], мы связываем этот эффект с образованием группировок с направленными ковалентными связями между атомами висмута. По-видимому, увеличение температуры и разбавление расплава свинцом приводит к разрушению данных группировок.

выводы

Импульсно-фазовым методом измерены температурные зависимости скорости ультразвука *a* и амплитудного коэффициента поглощения α для жидких свинца, висмута и их сплавов, содержащих 10, 20, 30, 40, 55.2 (эвтектическая концентрация), 70, 80 и 90 ат. % Ві. Установлено, что в сплавах, богатых висмутом, в области низких температур наблюдается отклонение этих зависимостей от линейных. Отмечено необратимое уменьшение коэффициента поглощения ультразвука в расплаве эвтектической концентрации при повышении температуры, которое авторы связывают с разрушением его ме-

Таблица З

х от %	Параметры уравнения (10)					
<i>x</i> _{Bi} , al. <i>7</i> 0	$c, 10^{-14} (\mathrm{K} \cdot \mathrm{\Pi a})^{-1}$	$\delta c, 10^{-16} (\mathrm{K} \cdot \mathrm{\Pi a})^{-1}$	$b, 10^{-11} \Pi a^{-1}$	$\delta b, 10^{-13} \Pi a^{-1}$	ΔT , K	
0	1.539	1.121	1.903	1.048	607-1378	
10	1.576	1.522	1.941	1.466	575-1383	
20	1.636	2.057	2.003	2.005	548-1374	
30	1.633	2.084	2.094	1.905	497-1373	
40	1.649	2.891	2.172	2.611	454-1378	
55.2	1.718	1.748	2.235	1.67	506-1404	
70	1.716	4.126	2.358	3.497	464-1374	
80	1.844	4.212	2.318	3.929	599-1381	
90	1.939	3.977	2.324	4.178	698-1381	
100	1.967	1.691	2.391	1.804	780-1376	

Параметры уравнения (10) и температурные интервалы ΔT для исследованных сплавов Pb-Bi

тастабильного микрогетерогенного состояния. По полученным данным рассчитаны температурные и концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости изученных расплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики. – Атомная энергия, 2002, 92, № 1, с. 31–42.

2. Kleppa. O.I. Ultrasonic velocities of sound in some liquid metals. Adiabatic and isotermal compressibilities of liquid metals at their melting points. – J. Chem. Phys., 1950, **18**, p. 1331–1336.

3. Gordon R. B. Propagation of sound in liquid metals. The velocity of lead and tin. – Acta Met., 1959, 7, N_2 1, p. 1–7.

4. Gordon R. B. Velocity of sound in liquid lead-tin alloys. – Phys. Chem. Proc. Metall., 1958, 1, N_{2} 7, p. 461–468.

5. Полоцкий И.Г., Таборов В.Ф., Ходов З.П. Установка для измерения скорости ультразвука в жидких металлах. – Акуст. ж., 1958, **5**, № 2, с. 202–205.

6. Ходов 3. Л. Скорость ультразвука в расплавах двойных металлических систем эвтектического типа. – Физ. металлов и металловедение, 1960, **10**, № 5, с. 772–779.

7. Пронин Л.А., Филиппов С.И. Состояние жидких металлов на основе акустических данных. – Изв. вузов ЧМ, 1963, **5**, с. 10–18.

8. Plass K.G. Ultraschallmessungen in Metallen im geschmolzenen Zustand und beim erstarren. – Akusts. Beihefte, 1963, 13, N_{2} 1, p. 240–241.

9. Гитис М.Б., Михайлов И.Г. Скорость звука и сжимаемость некоторых жидких металлов. – Акуст. ж., 1965, **11**, № 4, с. 434–437.

10. Гитис М.Б., Михайлов И.Г. Распространение звука в жидких металлах. – Акуст. ж., 1966, **12**, вып. 2, с. 145–159.

11. Глазов В.М., Ким С.Г. Осцилляции скорости ультразвука в электронных расплавах при их нагревании. – Докл. АН СССР, 1983, **273**, № 2, с. 371–374.

12. Smith R.T., Webber I.M.B., Young E.L. Sound propagation in liquid metals. – Adv. Phys., 1967, **16**, N° 63, p. 515–522.

13. H ill J.E., R u off A.L. Temperature Dependence of the Velocity of Sound in Some Liquid Metals and Eutectic Alloys. – Chem. Phys., 1965, **34**, N° 6, p. 2150–2151.

14. Пашук Е.Г., Пашаев Б.П. Исследование скорости ультразвука в металлических расплавах в широком интервале температур. – ТВТ, 1980, **18**, № 2, с. 312–316.

15. Глазов В. М., Ким С. Г. Осцилляции скорости ультразвука в электронных расплавах при их нагревании. – Докл. АН СССР, 1983, **273**, № 2, с. 371–374.

16. Ким Сен Гук. Молекулярная акустика жидких полуметаллов и полупроводников. Дис. ... докт. хим. наук. – М: Моск. ин-т электронной техники, 1991. – 455 с.

17. Kazys R., Voleisis A., Sliteris R. et al. Development of ultrasonic sensors for operation in a heavy liquid metal. – IEEE Sensors J., 2006, 6, N_{2} 5, p. 1134–1143.

18. Гузачев М.А., Константинова Н.Ю., Борисенко А.В. и др. Температурные зависимости кинематической вязкости и скорости ультразвука жидких висмута, свинца и их сплавов. — Тезисы докладов межотраслевого семинара "Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах", 2010, 20–22 октября, Обнинск. — Обнинск: Физико-энерг. ин-т им. Лейпунского, 2010, с. 64–66.

19. Кудрявцев Б.Б.О расчете скоростей звука в бинарных смесях. – В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. – М.: МОПИ, 1971, с. 147–180.

20. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г. и др. Плотность и термическое расширение тяжелых металлических теплоносителей в конденсированном состоянии. – Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 2008, 7–10 октября, Москва. – М.: Интерконтакт Наука, 2008, с. 27–28.

Уральский государственный педагогический университет Екатеринбург Поступила в редакцию 22 февраля 2011 г.