

УДК 532.61.08; 532.612

PACS: 68.08.Bc; 68.47.Gh; 68.35.Rh

Измерение краевого угла смачивания свинцом поверхности оксида железа и реакторной стали ЭИ-852

А. М. Кармоков, А. Х. Дышекова, О. О. Молоканова

В работе исследована зависимость краевого угла смачивания расплавом свинца окисленного чистого железа и реакторной стали ЭИ-852. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания при температурах фазового перехода в оксиде железа. Результаты исследования могут быть использованы в разработке режимов работы реакторов со свинцовым теплоносителем для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура, покрытой слоем оксидов железа.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, оксид железа, фазовый переход, реакторная сталь ЭИ-852.

Введение

Межфазное взаимодействие на границы раздела жидкого свинца и сплавов на его основе со сталью циркуляционного контура оказывает существенное влияние на долговечность эксплуатации атомных реакторов с тяжелыми теплоносителями [1]. В результате взаимодействия жидкого теплоносителя с материалом циркуляционного контура могут произойти структурные изменения и эрозия корпуса. Изменение свойств оксидной пленки на рабочей поверхности, контактирующей с жидким теплоносителем, может оказать существенное влияние на процессы нагрева и охлаждения.

Циркуляционный контур и отдельные узлы реакторов, контактирующие с теплоносителем, обычно изготавливаются из специальных сталей на основе железа, хрома и других элементов, например, из стали Т91, ЭП-753, ЭК-173 и других. Поэтому исследование характера межфазного взаимодействия свинца с этими материалами и железом является важной практической задачей.

Межфазное взаимодействие указанных сталей со свинцом и сплавами свинца с висмутом исследовались ранее в работах [2–4], в которых выявлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания θ с повышением температуры. Однако

по-прежнему остаются недостаточно выясненными причины этих скачков краевых углов смачивания на кривых соответствующих температурных зависимостей.

Целью данной работы являлось исследование зависимостей краевого угла смачивания расплавом свинца окисленного чистого железа и реакторной стали ЭИ-852.

Методика эксперимента

В настоящей работе методом лежащей капли [5, 6] исследовано влияние фазового перехода в пленках оксидов железа и оксидного слоя стали ЭИ-852 на краевой угол смачивания расплавом свинца, получена температурная зависимость краевого угла смачивания и сделано сравнение с результатами других работ.

Для изучения влияния оксидной пленки на краевой угол смачивания железа и стали ЭИ-852 с расплавом свинца образцы для исследования предварительно отжигали в среде кислорода при температуре 873 К. Выдержка образца железа при этой температуре в течение более 20 минут приводит к отслоению оксидной пленки от подложки, но от поверхности стали ЭИ-852 окисел не отслаивается.

Рентгенофазовый анализ исследованных окисленных образцов, проведенных на установке ДРОН-6, показал, что поверхность чистого железа содержит оксидные фазы Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , причем содержание последней приблизительно в 2,5 раза меньше, чем Fe_2O_3 . Фазовый анализ окисленных образцов из стали ЭИ-852 показал содержание только одной фазы Fe_2O_3 .

Процесс окисления Fe происходит последовательно [7]. Первоначально на поверхности Fe

Кармоков Ахмед Мацевич, профессор, д.ф.-м.н.
Дышекова Аминат Хусеновна, старший преподаватель.
Молоканова Ольга Олеговна, старший преподаватель.
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова.
Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. 8 (903) 426-95-69. E-mail: aminatdh@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 мая 2017 г.

© Кармоков А. М., Дышекова А. Х., Молоканова О. О., 2017

образуется окисная пленка FeO при температурах до 450 К, затем, по мере увеличения температуры, на поверхности FeO формируется пленка Fe₃O₄ (при температурах 423–873 К). На образование оксидной пленки и восстановление поверхности Fe оказывает влияние атмосфера, в которой выдерживается образец. При температурах 723–873 К в среде кислорода Fe₃O₄ доокисляется и образуется Fe₂O₃. Железо восстанавливается в среде водорода при температуре 1273 К, а в СО – при 973 К.

Соединение Fe₃O₄ имеет $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовый переход при температуре 900 К, который протекает без изменения энтальпии ($\Delta H = 0$), но при этом кубическая решетка с параметром $a = 0,841$ нм перестраивается в орторомбическую с параметрами решетки $a = 0,5912$; $b = 0,5945$; $c = 0,8388$ нм. Модификация Fe₂O₃ имеет два фазовых перехода: первый фазовый переход ($\alpha \rightarrow \beta$) протекает при 950 К с изменением энтальпии на величину $\Delta H = 0,67$ кДж/моль. При этом ромбоэдрическая кристаллическая решетка α с параметрами $a = b = 0,5028$; $c = 1,373$ нм перестраивается в кубическую β с $a = 0,9393$ нм. Второй фазовый переход $\beta \rightarrow \gamma$ происходит при 1040–1050 К без изменения энтальпии, и кристаллическая решетка в обеих фазах имеет кубическую сингонию с параметрами 0,9393 и 0,835 нм соответственно для β и γ [8, 9]. Фаза FeO имеет кубическую решетку с параметром 0,4301 нм.

Таким образом, в процессе нагрева и окисления структура оксидной пленки на поверхности железа и стали несколько раз меняется, причем

меняется в зависимости от характера атмосферы, в которой проводится исследование. Реконструкция поверхности образца сопровождается изменением ретикулярной плотности, следствием чего является изменение поверхностной энергии и межмолекулярных сил взаимодействия подложки с жидкой каплей. Поэтому, согласно уравнению Юнга $\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cos \theta$ (σ_s , σ_{sl} и σ_l – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ), на графиках зависимостей краевого угла смачивания эти особенности изменения структуры подложки должны отражаться в виде скачков. Подобные исследования краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности кварца проведено ранее в нашей работе [6], где обнаружено скачкообразное изменение краевого угла при температуре фазового перехода твердой подложки.

Обсуждение результатов

В работе [2] получены температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности чистого железа в трех различных гелиевых средах: Не технической чистоты, очищенный Не и смесь Не+8 об. % Н₂. На рис. 1 приведены эти данные, а также (для сопоставления) результаты наших измерений краевого угла смачивания окисленной поверхности железа чистым свинцом (99,92 % Pb) в среде аргона высокой чистоты при давлении в камере 2×10^{-1} мм рт.ст. и в вакууме 2×10^{-5} мм рт.ст.

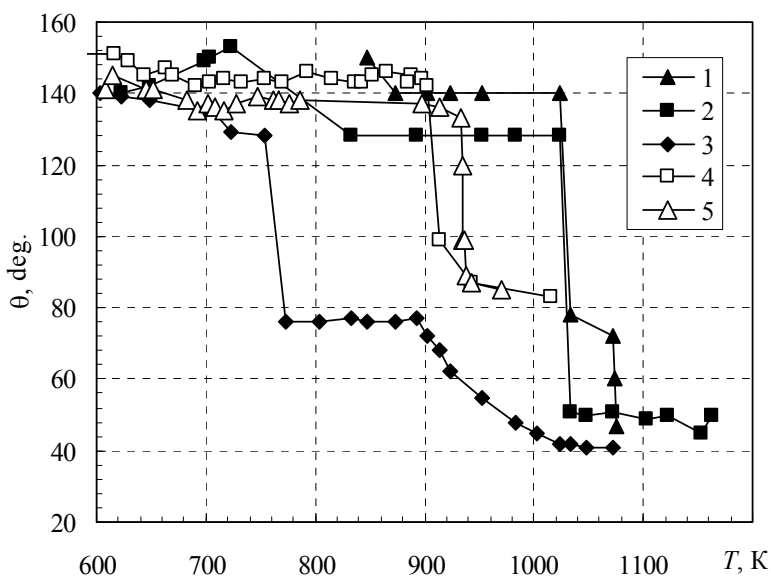


Рис. 1. Зависимости краевых углов смачивания расплавом свинца (по данным [2]) чистого железа в различных гелиевых средах: 1 – Не технической чистоты; 2 – Не очищенный; 3 – смеси Не-Н₂; то же для оксидов железа по данным авторов данной статьи: 4 – в аргоне; 5 – в вакууме.

Как видно из зависимостей рис. 1, значения краевого угла смачивания свинцом поверхности

окисленного железа, полученные нами, в вакууме меньше, чем в атмосфере аргона, на 5–8 градусов.

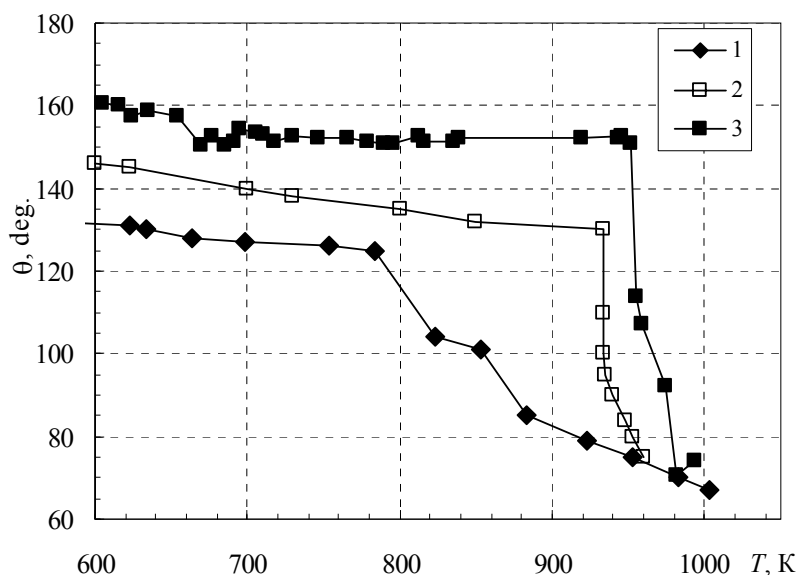
Сравнение этих результатов с результатами работы [2] показывает, что в низкотемпературной области они имеют близкие значения. С повышением температуры кривые расходятся в зависимости от характера атмосферы в рабочей камере. Отметим, что зависимости 1 и 2 претерпевают скачек при температуре, близкой к температуре фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ Fe_2O_3 , т.е. при 1040–1050 К. Следует ожидать, что на поверхности железа в указанных атмосферах образуются оксид железа. Ход кривой, полученной в смеси гелия с водородом (кривая 3) отличается от первых двух. Наиболее значимый участок кривой по температуре совпадает с температурой доокисления Fe_3O_4 в среде кислорода до Fe_2O_3 (723–873 К). Кроме того, оче-

видно, что присутствие водорода способствует восстановлению жидкого свинца.

Результаты исследования температурной зависимости краевого угла смачивания жидким свинцом окисленной поверхности железа, полученные нами в среде аргона и в вакууме, показывают совпадение хода кривых до температуры ~ 900–950 К. При этих температурах наблюдаются фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в соединениях Fe_3O_4 (900 К) и Fe_2O_3 (950 К).

Результаты аналогичных исследований для реакторных сталей представлены на рис. 2, где отображены данные из работ [3, 4] для стали марок ЭК-173 и ЭП-753 соответственно, а также данные наших измерений для стали ЭИ-852.

Рис. 2. Температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности реакторных сталей: 1 – ЭП-753 [4], 2 – ЭК-173 [3] и 3 – ЭИ-852 (результаты авторов).



Заметим, что температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали ЭП-753 жидким свинцом (кривая 1) получена в вакууме 0,01 Па [4]. Авторы отмечают, что, как и в [2], ход кривой определяется образованием в процессе нагрева пленки хрома на поверхности стали. Поэтому характер изменения угла смачивания отличается от сплавов на основе железа. На кривой 2 температура, при которой происходит резкое уменьшение краевых углов смачивания, близка к температуре фазового перехода оксида железа Fe_2O_3 , который может образоваться на поверхности стали ЭК-173 в процессе нагрева. В наших экспериментах, проводимых на специально окисленной поверхности стали ЭИ-852 с содержанием на поверхности Fe_2O_3 , наблюдался скачок краевого угла смачивания при температуре 950 К, соответствующий фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ этого оксида.

Заключение

Проведенные исследования, результаты которых сопоставлены с другими имеющимися данными, показывают, что краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей железа или реакторной стали становится меньше 90 градусов при температурах выше температур фазовых переходов оксидов. Из этого следует важный вывод, что в процессе эксплуатации реактора для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура, покрытой слоем оксидов железа, следует ограничивать температуру теплоносителя, не допуская уменьшения краевого угла смачивания ниже 90 градусов (порог смачивания).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воеводин В. Н. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2007. № 2. С. 10.

2. Protsenko P., Eustathopolos N. // Journal of Materials Science, 2005. Vol. 40. P. 2383

3. Алчагиров Б. Б., Дышекова Ф. Ф., Афаунова Л. Х., Алчагирова Л. Г., Тебуева А. Р. / Межотраслевой семинар «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах». Обнинск. 2010. С. 79.

4. Кашежев А. З., Мозговой А. Г., Понежев М. Х., Созаев В. А., Хасанов А. И. // Вестник КБГУ. Серия физические науки. Нальчик. 2008. №.11. С. 8.

5. Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензометрия. — СПб: Химия, 1994. .

6. Дышекова А. Х., Кармоков А. М. // Письма в ЖТФ, 2011. Т. 37. № 21. С. 1.

7. Химическая энциклопедия. Т. 2. — М.: Советская энциклопедия, 1990.

8. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. — Л.: Химия. 1977.

9. Ежегодная книга по стандартам ASTM 82.

PACS: 68.08.Bc; 68.47.Gh; 68.35.Rh

Measurements of the contact angle of lead for surfaces of the iron oxide and reactor steel EI-852

A. M. Karmokov, A. H. Dyshekova, and O. O. Molokanova

Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevskogo str., Nalchik, 360004, Russia
E-mail: aminatdh@mail.ru

Received May 13, 2017

The contact angles of lead for surfaces of the iron oxide and reactor steel EI-852 have been measured. The stepwise changes in contact angle with the phase transition temperatures in the iron oxide have been determine. The results can be used to develop reactors operating modes with lead cooling to prevent erosion of the circulation circuit surface coated with iron oxides.

Keywords: wetting angle, iron oxide, phase transition, reactor steel EI-852.

REFERECES

1. V. N. Voyevodin, Problems of atomic science and technology. Series: Physics of radiation damages and radiation materials science. No. 2, 10 (2007).
2. P. Protsenko and N. Eustathopolos, Journal of Materials Science **40**, 2383 (2005).
3. B. B. Alchagirov, F. F. Dyshekova, L. H. Afaunov, et al., in *Proc. Interdisciplinary Seminar "Heavy liquid metal coolants in fast reactors"* (Obninsk, 2010). P. 79.
4. A. Z. Kaliev, A. G. Brain, M. H. Ponies, V. A. Sozaev, and A. I. Khasanov, Vestnik KBGU, No. 11, 8 (2008).
5. A. I. Rusanov and V. A. Prokhorov, *Interfacial Stress Measurement*. (SPb, Chemistry, 1994) [in Russian].
6. A. H. Dyshekova and A. M. Karmokov, Lett. Tech, Phys, **37** (21), 1 (2011).
7. *Chemical Encyclopedia* (Moscow, Soviet Encyclopedia, 1990) [in Russian].
8. V. A. Ryabin, M. A. Ostroumov, and T. F. Svit, *Thermodynamic Properties of Substances. Handbook*. (L. Chemistry, 1977) [in Russian].
9. *Annual Book of ASTM Standards 82*.