

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ СИСТЕМЫ «ТВЕРДЫЙ НИОБИЙ – ЖИДКИЙ НАТРИЙ» В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА*

В.П. Красин, С.И. Союстова

С помощью координационно-кластерной модели получены уравнения для расчета растворимости тугоплавкого металла в жидком натрии в присутствии неметаллической примеси. В интервале температур 300–800 °С предложены уравнения для расчета растворимости ниобия в натрии в присутствии примеси кислорода и расчета пороговой концентрации кислорода, необходимой для образования тройного оксида Na_3NbO_4 на границе раздела фаз системы «твердый металл – расплав». Проведено сравнение полученных результатов с известными из литературных источников экспериментальными данными, которое позволило обосновать коррозионный механизм, связанный с наличием кислорода в натриевом теплоносителе.

Ключевые слова: координационно-кластерная модель, первая координационная сфера, концентрация, термодинамическая активность, уравнение Гиббса –Дюгема.

Введение

Жидкие щелочные металлы занимают главенствующее положение среди других теплопередающих сред в современных реакторах на быстрых нейтронах. В то же время нельзя не отметить возрастающий интерес к литию и расплавам на его основе в качестве теплоносителей и брідерных материалов в современных энергетических термоядерных установках.

При рассмотрении возможности применения жидкого металла или расплава в качестве теплоносителя основным критерием его совместимости с конструкционным материалом может быть растворимость последнего в жидкой фазе. Большая часть экспериментальных данных [1, 2] показывает, что на растворение и процессы переноса массы тугоплавких металлов в натрии и калии наиболее нежелательное влияние оказывает примесь кислорода, однако исследователи пока не пришли к единому мнению о механизме этого явления. По данным, представленным в работах [3, 4], роль неметаллических примесей в интенсификации массопереноса сводится к увеличению растворимости твердого металла в жидком, а по данным, представленным в ра-

ботах [5, 6], определяющими считают процессы на границе раздела твердой и жидкой фаз. В частности, в ряде случаев решающую роль может играть процесс образования тройных соединений с участием щелочного металла и неметаллического элемента.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы определить, возможно ли, используя координационно-кластерную модель расплавов, термодинамически обосновать механизм переноса массы, основанный на значительном увеличении растворимости ниобия в натрии в присутствии примеси кислорода и получить температурные зависимости растворимости ниобия в натрии при различных содержаниях кислорода в щелочном металле в температурном диапазоне, представляющем практический интерес.

Термодинамическая модель

Для расчетов использовали координационно-кластерную модель растворов [7, 8], которая послужила основой для получения уравнений, описывающих температурные зави-

* Статья подготовлена в рамках реализации проекта № 2.464.2011 Государственного задания ФГБОУ ВПО «МГИУ».

симости растворимости ниобия в натрии.

Приступая к изучению разбавленных растворов кислорода и ниобия в жидком натрии, необходимо отметить, что энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения кислорода в расплаве, можно разделить на три типа:

- эффекты, связанные с взаимодействием растворенного атома кислорода с соседними атомами растворителя (Na или Nb);

- эффекты, обусловленные взаимодействием между соседними атомами растворителя, находящимися в первой координационной сфере вокруг атома кислорода;

- эффекты, связанные с неэквивалентностью энергетических состояний атомов растворителя (Na или Nb), находящихся в первой координационной сфере вокруг атома неметалла, и атомов этого же элемента, находящихся в «объеме» расплава (т. е. вне первой координационной сферы вокруг атома металлоида).

В дальнейшем условимся о том, что атомы кислорода в жидком разбавленном растворе двух металлов Na и Nb занимают «квази-междоузлия» с координационным числом z . Каждый атом кислорода в растворе в качестве ближайших соседей имеет i атомов Nb и $(z-i)$ атомов Na, где i изменяется от 0 до z . В растворе существуют виды таких конфигураций в количестве $(z+1)$, которые называются кластерами и обозначаются $O[(Na)_{z-i}(Nb)_i]$. При этом необходимо учитывать, что в расплаве атомы находятся в непрерывном движении, поэтому имеет смысл говорить об усредненной в течение некоторого времени τ конфигурации атомов. Для кластеров разумная оценка времени усреднения лежит в диапазоне $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_D$ (τ_0 – период колебаний атома в положении равновесия; τ_D – время «оседлой жизни» атома [9]).

С учетом соотношения атомных радиусов элементов рассматриваемой системы и на основании анализа, проведенного для других расплавов, содержащих кислород, в настоящей работе будем полагать, что атомы кислорода занимают в «квазирешетке» жидкого металла октаэдрические пустоты с $z = 6$. Термодинамические свойства кислорода в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров различного состава и зависят от термодинамических параметров растворителя.

Используя математический аппарат координационно-кластерной модели, для нахождения коэффициента активности кислорода

γ_O в расплавах системы Na–Nb–O можно воспользоваться следующим уравнением [7]:

$$\gamma_O^{-1} = \sum_{i=0}^z \frac{z!}{i!(z-i)!} \left(\frac{x_{Nb} \gamma'_{Nb(Na-Nb)}}{\gamma_{O(Nb)}^{1/z}} \right)^i \left(\frac{x_{Na} \gamma'_{Na(Na-Nb)}}{\gamma_{O(Na)}^{1/z}} \right)^{z-i} \times \exp \left[\frac{i(z-i)h_B}{2RT} \right], \quad (1)$$

где $\gamma_{O(Nb)}$ и $\gamma_{O(Na)}$ – коэффициенты активности кислорода в двойных системах Nb–O и Na–O при данной температуре; $\gamma_{Nb(Na-Nb)}$ и $\gamma_{Na(Na-Nb)}$ – коэффициенты активности Nb и Na в системе Na–Nb при данной температуре; x_{Nb} и x_{Na} – молярные доли Nb и Na в расплаве Nb–Na–O; t – параметр, учитывающий относительное ослабление прочности металлической связи для атомов, находящихся в первой координационной сфере вокруг атома кислорода (для кислорода $t=0,33$ [8]); h_B – энергетический параметр, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – термодинамическая температура, К.

В данной работе для системы Na–Nb параметр h_B составляет 7150 Дж/моль. При этом значении наблюдается наилучшее соответствие предельного значения параметра взаимодействия

$$\varepsilon_{Nb}^O = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Nb(Na-Nb-O)}}{\partial x_O} \right)_{x_{Na} \rightarrow 1},$$

полученного с помощью теоретических оценок при использовании координационно-кластерной модели, экспериментальному (x_O – молярная доля кислорода в натрии).

Полагая, с достаточным основанием, что натрий не образует твердых растворов с ниобием, активность ниобия в растворе можно считать равной активности чистого твердого ниобия, т. е. равной единице:

$$x_{Nb(Na-Nb)} = 1/\gamma_{Nb(Na-Nb)}, \quad (2)$$

где $x_{Nb(Na-Nb)}$ – предельная молярная доля ниобия в системе Na–Nb при данной температуре.

Для получения математической зависимости растворимости ниобия в жидком натрии от содержания кислорода при данной температуре использовали алгоритм, предложенный в работе [10]. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема проводили вдоль пути ABC (рис. 1).

Чтобы расчетная процедура была корректной, необходимо перейти от молярных долей

компонентов в расплаве к величинам, представляющим собой отношение молярной доли растворенного компонента к молярной доле растворителя. Тогда основное уравнение записывается в таком виде:

$$\ln \gamma_{\text{Nb(Na-Nb-O)}} = \ln \gamma_{\text{Nb(Na-Nb)}} + \left(\int_0^{y_{\text{Nb}}} \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Nb}}}{\partial y_{\text{Nb}}} dy_{\text{Nb}} \right)_{y_{\text{O}}=0} + \left(\int_0^{y_{\text{O}}} \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Nb}}}{\partial y_{\text{O}}} dy_{\text{O}} \right)_{y_{\text{Nb}}=y_{\text{Nb}}^*}; \quad (3)$$

$$y_{\text{Na}}=1; y_{\text{Nb}}=x_{\text{Nb}}/(1-x_{\text{Nb}}-x_{\text{O}}); y_{\text{O}}=x_{\text{O}}/(1-x_{\text{Nb}}-x_{\text{O}}), \quad (4)$$

где $\gamma_{\text{Nb(Na-Nb-O)}}$ – коэффициент активности ниобия в системе Na-Nb-O; $\gamma_{\text{Nb(Na-Nb)}}^*$ – коэффициент активности ниобия в натрии; y_{Nb}^* – предельная величина.

В дальнейшем, учитывая низкие значения x_{Nb} (менее $5 \cdot 10^{-3}$), можно принять $\partial \ln \gamma_{\text{Nb}} / \partial y_{\text{Nb}} \approx 0$ и первым интегралом в правой части уравнения (3) пренебречь. Если рассматривать область жидкого раствора системы, то справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Nb}}}{\partial y_{\text{O}}} \right)_{y_{\text{Nb}}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{O}}}{\partial y_{\text{Nb}}} \right)_{y_{\text{O}}}. \quad (5)$$

В результате численного дифференцирования уравнения (1) по y_{Nb} с учетом выражений (4) и соотношения (5), при каждом значении T получаем $\partial \ln \gamma_{\text{O}} / \partial y_{\text{Nb}}$ как функцию от содержания кислорода в расплаве Na-Nb-O. Таким образом, уравнение (3) позволяет находить значения $\gamma_{\text{Nb(Na-Nb-O)}}$ при обязательном условии, что рассматриваемый состав при данной температуре соответствует составу в области жидкого раствора.

Если ограничиться рассмотрением системы в промежутки времени, относящиеся к начальной стадии взаимодействия твердого ниобия с жидким натрием (к стадии, когда образованием Na_3NbO_4 можно пренебречь), то для вычисления растворимости ниобия в жидком натрии с заданным содержанием кислорода можно воспользоваться уравнением

пользоваться уравнением

$$x_{\text{Nb(Na-Nb-O)}} = 1/\gamma_{\text{Nb(Na-Nb-O)}}. \quad (6)$$

Исходные данные для расчета приведены в таблице.

Определение пороговой концентрации кислорода, необходимой для образования Na_3NbO_4

Растворенный в жидком натрии кислород вызывает не только увеличение растворимости твердых металлов в жидкой фазе, но и в определенных диапазонах концентраций и температур приводит к образованию тройных оксидов металлов. По данным работы [1], в системе Na-Nb-O установлено образование тройного оксида Na_3NbO_4 . В работе [12] определена энергия Гиббса для образования оксида Na_3NbO_4 , с помощью которой можно рассчитывать пороговые молярные доли кислорода для образования этого соединения в натрии.

Рассмотрим реакцию, в результате которой на границе раздела фаз системы «твердый металл – расплав» будет образовываться сложный оксид ниобия и натрия:

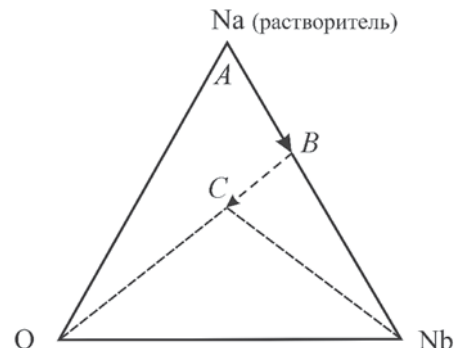
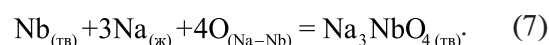


Рис. 1. Изотермическая диаграмма состояния тройной системы применительно к интегрированию уравнения Гиббса – Дюгема (путь интегрирования $AB \rightarrow BC$):

AB – от $y_{\text{O}} = 0, y_{\text{Nb}} = 0$ к $y_{\text{O}} = 0, y_{\text{Nb}} = y_{\text{Nb}}^*$;
 BC – от $y_{\text{O}} = 0, y_{\text{Nb}} = y_{\text{Nb}}^*$ к $y_{\text{O}} = y_{\text{O}}^*, y_{\text{Nb}} = y_{\text{Nb}}^*$

Параметры температурной зависимости коэффициентов активности

элементов в разбавленных двойных расплавах $\gamma = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$

Элемент	Система	A	$B \cdot 10^{-3}, \text{K}$	Литературный источник
Nb	Na – Nb	0,259	9,16	[11]
O	Na – O	14,850	– 44,07	[2]
O	Nb – O	12,980	– 48,69	[2]

В равновесии энергия Гиббса ΔG° этой реакции равна нулю, тогда

$$\Delta G^\circ (\text{Na}_3\text{NbO}_4) = RT \ln (a_{\text{Na}}^3 a_{\text{Nb}} a_{\text{O(Na-Nb)}}^4), \quad (8)$$

или

$$\Delta G^\circ (\text{Na}_3\text{NbO}_4) = 3RT \ln a_{\text{Na}} + RT \ln a_{\text{Nb}} + 4RT \ln (\gamma_{\text{O(Na-Nb)}} x_{\text{O}}), \quad (9)$$

где a_{Na} и $a_{\text{O(Na-Nb)}}$ – активность натрия и активность кислорода в системе Na–Nb; a_{Nb} – активность ниобия в твердой фазе; $\gamma_{\text{O(Na-Nb)}}$ – коэффициент активности кислорода.

От формулы (9) нетрудно перейти к следующему выражению для пороговой молярной доли кислорода, соответствующей образованию тройного оксида Na_3NbO_4 :

$$\ln x_{\text{O}} = \frac{\Delta G^\circ (\text{Na}_3\text{NbO}_4)}{4RT} - \ln \gamma_{\text{O(Na-Nb)}} - \frac{\ln a_{\text{Nb}}}{4} - \frac{3 \ln a_{\text{Na}}}{4}, \quad (10)$$

где $\Delta G^\circ (\text{Na}_3\text{NbO}_4) = -1\,813\,345 + 420,92\,T$ (в Дж/моль) [12].

Принимаем $a_{\text{Na}} = 1$, $a_{\text{Nb}} = 1$, $\gamma_{\text{O(Na-Nb)}} \approx \gamma_{\text{O(Na)}}$, поскольку молярная доля ниобия очень низкая.

Отсюда температурная зависимость пороговой молярной доли кислорода, необходимой для образования сложного оксида ниобия и натрия Na_3NbO_4 ($x_{\text{O}} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ при $T = 873$ К), будет иметь вид

$$\ln x_{\text{O}}(T) = -2,18 - \frac{10\,486}{T}. \quad (11)$$

Значения пороговых молярных долей кислорода, полученных из уравнения (11) для различ-

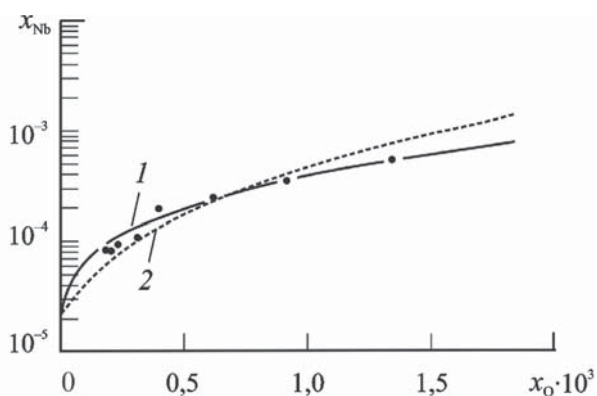


Рис. 2. Влияние молярной доли кислорода на растворимость ниобия в натрии при $T = 873$ К:

1 – по экспериментальным данным работы [11];
2 – по расчетным данным, полученным с использованием уравнения координационно-кластерной модели

ных температур, сравнивали с экспериментальными данными, приведенными в работе [13]. Сопоставление этих данных с результатами расчета, проведенного в настоящей работе, свидетельствует о том, что уравнение (11) может быть рекомендовано для практического использования при выборе допустимых уровней кислорода в натриевом теплоносителе.

Обсуждение результатов

Результаты расчета равновесной молярной доли ниобия в жидком натрии с различными значениями содержания кислорода сопоставляли с экспериментальными значениями из работы [11]. Сравнение экспериментальной и теоретической кривых, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что имеет место удовлетворительное соответствие результатов расчета опытным данным.

Рассчитанные с помощью уравнения (3) коэффициенты активности ниобия в натрии использовали для получения температурных зависимостей растворимости (предельной молярной доли) ниобия в натрии при различных значениях молярной доли кислорода (рис. 3).

Результаты расчетов показали, что присутствующий в натрии кислород существенно увеличивает равновесную концентрацию ниобия в расплаве. Влияние кислорода на растворимость ниобия в большей степени проявляется в области более низких температур (см. рис. 3), что представляется логичным с точки зрения фунда-

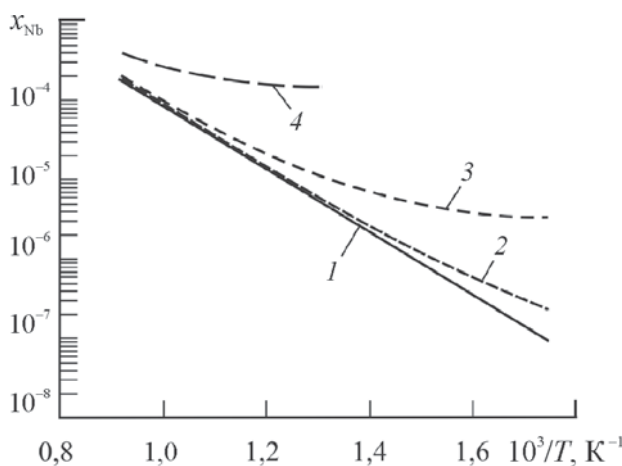


Рис. 3. Температурная зависимость растворимости ниобия в натрии:

1 – при $x_{\text{O}} < 1 \cdot 10^{-6}$ по данным работы [11]; 2 – при $x_{\text{O}} = 5 \cdot 10^{-6}$; 3 – при $x_{\text{O}} = 5 \cdot 10^{-5}$; 4 – при $x_{\text{O}} = 5 \cdot 10^{-4}$;
— — эксперимент; - - - - - расчет

ментальных термодинамических закономерностей. Как известно, с учетом роли энтропийного фактора в большинстве термодинамических систем с повышением температуры тенденция к упорядочению ослабевает.

С помощью уравнений координационно-кластерной модели можно проанализировать влияние температуры на характер межатомных взаимодействий в расплавах Na-Nb-O. Модель позволяет оценивать долю атомов кислорода c_i , находящихся в кластерах определенного состава $O[(Na)_{z-1}(Nb)_i]$. С учетом того, что значения растворимости ниобия в натрии низкие, наиболее иллюстративным показателем, характеризующим тенденцию к образованию связей между атомами кислорода и ниобия, является относительная доля кластеров, содержащих один или два атома ниобия в первой координационной сфере атома кислорода*.

Очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^N c_i = 1,$$

где $N=(z+1)$ – количество различных видов кластеров.

Расчеты, проведенные для нескольких расплавов с различными содержаниями кислорода, показали, что в том случае, когда количество ниобия в расплаве увеличивается с увеличением молярной доли кислорода, протекают два

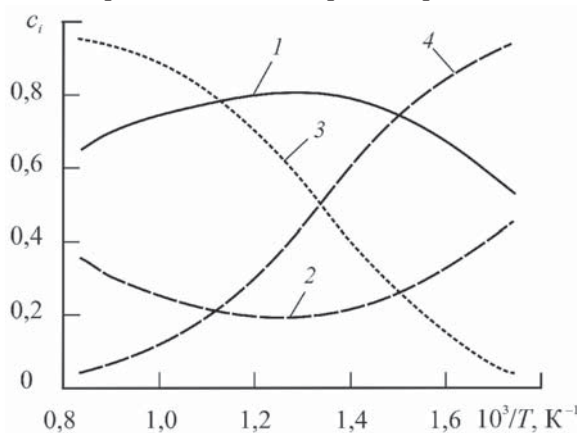


Рис. 4. Вероятность кластеров, не содержащих атомов ниобия (кривые 1, 3); вероятность кластеров, содержащих один и два атома ниобия (кривые 2, 4): 1, 2 – при постоянной активности $a_{Nb} = 1$; 3, 4 – при фиксированных значениях $x_{Nb} = 35 \cdot 10^{-6}$; $x_O = 50 \cdot 10^{-6}$ в расплаве

конкурирующих процесса (рис. 4). С возрастанием температуры взаимодействие между атомами ниобия и кислорода ослабляется, однако растворимость кислорода, а следовательно, и ниобия при этом увеличивается. С увеличением молярной доли ниобия в расплаве увеличивается количество атомов кислорода, содержащих в своей первой координационной сфере один и два атома ниобия. В случае, когда количество ниобия в расплаве фиксированно (см. рис. 4), с увеличением температуры ослабляется взаимодействие кислорода с ниобием и тенденция к увеличению кластеров без ниобия возрастает.

При анализе обширного экспериментального материала, относящегося к системе Na-Nb-O, обращает на себя внимание тот факт, что многие исследователи среди механизмов коррозионных процессов на первый план выдвигают те, которые происходят не в объеме жидкого металла, а на границе раздела твердой и жидкой фаз. В работе [13] отмечают существенное увеличение содержания кислорода в твердом ниобии после испытаний, а также констатируют определяющую роль процесса образования соединения Na_3NbO_4 на поверхности ниобия.

Несколько лет тому назад одним из авторов данной работы была предпринята попытка экспериментального определения равновесной концентрации ниобия в жидком натрии в присутствии 1 % кислорода при температуре 900 °C. При этом использовалась методика абсорбционного рентгеноспектрального анализа, отработанная для измерения растворимости твердых металлов в литии [14]. Проведенный эксперимент показал, что на начальной стадии (первые 30 мин) содержание ниобия в жидком натрии возрастало примерно до 0,05 %, а в течение последующих 20 мин снижалось на порядок. Причиной такого результата, с достаточно большой степенью вероятности, можно считать переход растворенного кислорода из жидкой фазы системы в твердую.

Закключение

При использовании математического аппарата координационно-кластерной модели расплавов получены уравнения для расчета температурной и концентрационной зависимостей растворимости ниобия в натрии с различными

* Расчеты показывают, что относительная доля кластеров, содержащих уже два атома ниобия в первой координационной сфере атома кислорода, принимает значение, примерно в 10^4 раз меньшее по сравнению с долей кластеров, содержащих один атом кислорода. Таким образом, этот параметр почти не влияет на растворимость Nb в Na.

значениями молярной доли примеси кислорода.

Сравнение результатов расчета с данными эксперимента позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне температур 873–1173 К на начальной стадии процесса взаимодействия ниобия с натрием, содержащим примесь кислорода, определяющую роль играет механизм, основанный на значительном увеличении растворимости ниобия в натрии в присутствии примеси кислорода. Однако на следующей стадии (временной интервал по данным многих исследователей сильно зависит от условий испытаний) основными на границе раздела фаз системы «твердый металл – жидкий натрий» являются процессы образования тройного оксида Na_3NbO_4 на поверхности твердого металла и диффузия кислорода в ниобий.

Список литературы

1. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
2. Natesan K. Influence of nonmetallic elements on the compatibility of structural materials with liquid alkali metals // Journal of Nuclear Materials. 1983. Vol. 115. No. 3. P. 251–262.
3. Polley M.V., Skyrme G. An analysis of the corrosion of pure iron in sodium loop systems // Journal of Nuclear Materials. 1977. Vol. 66. No. 3. P. 221–235.
4. Плеханов Г.А., Федорцов-Лутиков Г.П. Коррозия 12 %-ных хромистых сталей в неизотермическом потоке лития // Атомная энергия. 1978. Т. 45. Вып. 2. С. 140–143.
5. Barker M.G., Lees J.A., Sample T. Corrosion of type 316L stainless steel in Pb-17Li // Journal of Nuclear Materials. 1991. Vol. 179–181. Part A. P. 599–602.
6. Kolster B.H., v.d. Veer J., Bos. L. The deposition behaviour of Fe, Cr, Ni, Co and Mn in stainless steel sodium loops: Material behavior and physical chemistry in liquid metal systems. – N.Y.: Plenum Press, 1982. P. 37–48.
7. Saboungi M.-L., Caveny D., Bloom I. et al. The coordination cluster theory: Extension to multicomponent systems // Metallurgical Transactions A. 1987. Vol. 18A. P. 1779–1783.
8. Krasin V.P. Application of Solution Models for the Prediction of Corrosion Phenomena in Liquid Metals // Liquid Metal Systems: Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2. – N.Y.: Plenum, 1995. P. 305–308.
9. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 304 с.
10. Schuhmann R. Solute interactions in multicomponent solutions // Metallurgical Transactions B. 1985. Vol. 16. No. 12. P. 807–813.
11. Kluch R.L. Effect of oxygen on niobium-sodium compatibility // Corrosion (USA). 1971. Vol. 27. No. 8. P. 342–346.
12. Lindemer T.B., Besmann T.M., Johnson C.E. Thermodynamic review and calculations – alkali metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials // Journal of Nuclear Materials. 1981. Vol. 100. P. 178–226.
13. Addison C.C., Barker M.G. The role of dissolved oxygen in the corrosion of niobium and tantalum by liquid sodium // Journal of the Chemical Society of Dalton. 1972. P. 13–16.
14. Бескорвайный Н.М., Васильев В.К., Люблинский И.Е. Определение растворимости железа, никеля и хрома в литии методом рентгеноспектрального анализа // Металлургия и материаловедение чистых металлов. 1980. Вып. 14. С. 135–147.

Материал поступил в редакцию 07.10.2012

КРАСИН Валерий Павлович

E-mail: vkrasin@rambler.ru
Тел.: (495) 620-39-32

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов – материаловедение ядерных энергетических установок. Автор 85 научных трудов.

СОЮСТОВА Светлана Игоревна

E-mail: ssi2@mail.msiu.ru
Тел.: (495) 620-39-32

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов – материаловедение ядерных энергетических установок. Автор 13 научных трудов.