

УДК 536.7

РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИТИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Li–Pb–La¹

В.П. Красин

Поиск новых путей повышения служебных характеристик современных материалов и эффективных методов управления процессами, в которых используются жидкие металлы, в значительной степени связан с изучением физико-химических свойств металлических расплавов. На основе уравнений координационно-кластерной модели для четырехкомпонентных систем были получены величины коэффициентов термодинамической активности неметаллического компонента (трипия) во всем интервале концентраций лития и свинца в расплавах Li–Pb–La–T. Проведена сравнительная оценка эффективности добавок лантана и иттрия с точки зрения снижения термодинамической активности трипия.

Ключевые слова: координационно-кластерная модель, первая координационная сфера, коэффициент термодинамической активности.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TRITIUM IN Li–Pb–La MELTS

V.P. Krasin

The coordination-cluster model was used to estimate the influence of small lanthanum admixtures on the thermodynamic activity of tritium in the whole range of lithium and lead concentrations in Li–Pb–La–T melts at 400–800°C. As follows from the calculation results that lanthanum shifts the boundary between melts with negative and positive deviations from ideality toward higher lead concentrations. It is shown that the derived equations are useful to provide understanding of a relationship between thermodynamic properties and local ordering in the Li–Pb–La–T melt. The effectiveness of lanthanum admixtures was compared with that of similar yttrium admixtures studied earlier.

Keywords: coordination-cluster model, the first coordination sphere, thermodynamic activity coefficient.

Введение

Наиболее чистым источником энергии, реально доступным человечеству в ближайшем будущем, может быть термоядерная энергетика. Помимо решения проблем, связанных с получением высокотемпературной плазмы, характеризующейся определенным набором фи-

зических параметров, перед разработчиками стоит целый комплекс задач технологического характера. Моделирование физико-химических процессов, протекающих в жидкометаллическом бланкете² перспективных проектов термоядерного реактора, является актуальным с точки зрения развития современных методов

¹ Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «МГИУ» (код проекта 3094).

² Бланкет термоядерного реактора – одна из основных частей термоядерного реактора, специальная оболочка, окружающая плазму, в которой происходят термоядерные реакции и которая служит для утилизации энергии термоядерных нейтронов.

удаления трития [1–3], который будет образовываться из лития в результате ядерной реакции в энергетическом термоядерном реакторе.

В работе [4] экспериментально изучена зависимость равновесного давления изотопов водорода над жидкой фазой от состава двойных расплавов системы Li–Pb в диапазоне температур 773–1173 К.

Однако для более сложных систем, когда в расплаве Li–Pb кроме водорода (трития) присутствует четвертый компонент, термодинамические данные, встречающиеся в литературе, очень ограничены. Расплавы на основе двойной системы Li–Pb представляют и чисто теоретический интерес, так как они принадлежат к классу расплавов, проявляющих частично ионное поведение [5]. Как следует из теоретических оценок [14], проведенных для систем Li–Al–T; Li–Mg–T; Li–Si–T; Li–Y–T; Li–La–T, только иттрий и лантан заметно снижают термодинамическую активность трития в жидком литии.

Задачей настоящей работы является расчетное определение термодинамических свойств трития в расплавах системы Li–Pb–La–T при низких (< 1%) содержаниях³ лантана.

Термодинамическая модель

В более ранних публикациях [7, 8] показано, что распространение координационно-кластерной модели, предложенной Бландером [9] для трехкомпонентных систем, на системы из четырех компонентов приводит к теоретическим оценкам, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Координационно-кластерная модель позволяет на основании термодинамических данных для бинарных систем рассчитывать термодинамические характеристики растворенного неметаллического компонента в четырехкомпонентной системе. Поскольку экспериментальные данные для расплавов металл-тритий достаточно ограничены, для использования данных, полученных для водорода, в расчетах термодинамических свойств систем, содержащих тритий, использовалось следующее выражение:

$$\gamma_{T(Me)} = \sqrt{3} \cdot \gamma_{H(Me)},$$

где $\gamma_{T(Me)}$ и $\gamma_{H(Me)}$ – коэффициенты термодинамической активности трития и водорода в бинарных системах Me–T и Me–H соответственно.

В работе [4] было показано, что расплавы системы Li–Pb–T удовлетворяют основным допущениям координационно-кластерной модели:

1) концентрация трития в расплавах должна быть достаточно низкой, чтобы выполнялся закон Сивертса;

2) из данных о коэффициентах диффузии трития в металлических расплавах следует, что атомы трития занимают позиции внедрения в квазирешетке;

3) в расплаве имеет место биномиальное распределение кластеров, состоящих из центрального атома трития, который окружен атомами металлов трех видов.

В настоящей работе всем величинам, относящимся к тритию, будет присваиваться индекс 4, а компонентам, входящим в состав расплава, будут соответствовать в качестве индексов 1 для Li, 2 для Pb и 3 для La. Предполагается, что атомы трития в расплаве трех металлов Li, Pb и La занимают позиции внедрения с координационным числом z . Каждый атом трития в расплаве в качестве ближайших соседей имеет j атомов Li, k атомов Pb и l атомов La ($l = z - j - k$). Расплав содержит $(z+1)(z+2)/2$ видов таких конфигураций, которые называются кластерами и обозначаются $T(Li_jPb_kLa_l)$. Термодинамические свойства трития в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров различного состава и зависят также от термодинамических параметров растворителя.

Для расчета коэффициента термодинамической активности трития в расплавах системы Li–Pb–La–T использовалось следующее уравнение, полученное ранее [7]:

$$\gamma_4^{-1} = \sum_{j=0}^z \sum_{k=0}^{z-j} C_z^j C_{z-j}^k \left[\frac{x_1 \gamma'_{1(1-2)}}{\gamma_{4(1)}^{1/z}} \right]^j \cdot \left[\frac{x_2 \gamma'_{2(1-2)}}{\gamma_{4(2)}^{1/z}} \right]^k \cdot \left[\frac{x_3 \gamma'_{3(1-2-3)}}{\gamma_{4(3)}^{1/z}} \right]^l \cdot \exp \left[- \frac{(jkh_{12} + klh_{23} + jlh_{13})}{2RT} \right], \quad (1)$$

где $\gamma_{4(1)}$, $\gamma_{4(2)}$, $\gamma_{4(3)}$ – коэффициенты термодинамической активности трития в двойных системах Li–T, Pb–T и La–T соответственно; $\gamma'_{1(1-2)}$, $\gamma'_{2(1-2)}$ и $\gamma'_{3(1-2-3)}$ – коэффициенты активности Li, Pb и La в системах Li–Pb и Li–Pb–La; C_z^j – число сочетаний по j элементов из z ; x_1 , x_2 и x_3 – мольные доли Li, Pb и La в расплаве Li–Pb–La–T; t – параметр, учитывающий относительное ослабление прочности металлической связи для атомов, находящихся в первой координацион-

³ В данной работе содержание компонента в расплаве приводится в атомных процентах (%) или в мольных долях.

ной сфере вокруг атома трития; h_{12} , h_{23} и h_{13} – энергетические параметры, которые являются константами для тройных систем Li–Pb–T, Pb–La–T и Li–La–T при данной температуре; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Дополнительную информацию можно получить, изучая влияние четвертого компонента La на некоторую вспомогательную характеристику DK , которая определяется следующим соотношением:

$$DK = \ln \gamma_4 - x_1 \ln \gamma_{4(1)} - x_2 \ln \gamma_{4(2)} - x_3 \ln \gamma_{4(3)}, \quad (2)$$

где γ_4 – коэффициент активности трития в системе Li–Pb–La–T.

По знаку DK можно сделать вывод о характере отклонения расплава от идеального (положительное или отрицательное).

Поскольку достоверные данные о коэффициентах активности La в жидких бинарных системах Li–La и Pb–La в литературе отсутствуют, для их расчета использовались уравнения полуэмпирической модели Миедемы [10]. Расчет $\gamma_{3(1-2-3)}$ проводился по следующему уравнению модели регулярного раствора для трехкомпонентных систем:

$$\gamma_{3(1-2-3)} = \exp \left(\frac{x_1^2 E_{13} + x_2^2 E_{23} + x_1 x_2 \Delta E}{RT} \right), \quad (3)$$

$$\Delta E = E_{23} + E_{13} - E_{12},$$

где E_{12} , E_{23} и E_{13} – энергии взаимного обмена для соответствующих пар атомов в бинарных системах.

Методы оценки энергий взаимного обмена подробно изложены, например, в работе [11].

В работе [4] сообщалось, что хорошее согласие между результатами расчета и экспериментальными данными для системы Li–Pb–H наблюдалось при $z = 4$, $t = 0,25$ и $h_{12} = 4697$ Дж/моль. Эти же значения использовались в настоящей работе. Поскольку практически отсутствует информация о термодинамических свойствах систем Li–La–H и Pb–La–H, в расчетах использовалось нулевое приближение

$$h_{23} = h_{13} = 0.$$

Используя уравнения (1)–(3), были проведены расчеты термодинамических свойств трития в системе Li–Pb–La–T в диапазоне температур 400–800°C. Расчеты проводились при $x_3 \leq 0,005$, чтобы не превысить предел растворимости лантана в расплавах Li–Pb–La. Исходные данные для расчета представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Параметры температурной зависимости $\gamma = \exp(A + B/T)$ коэффициентов активности элементов в разбавленных двойных расплавах

Элемент	Система	A	B , К	Источник
H	Li–H	8,81	–6180	[4]
H	Pb–H	10,93	1850	[4]
La	Li–La	3,12	910	[10]
La	Pb–La	8,89	–14240	[10]

Расчет по модели Миедемы [10]

Таблица 2

Энтальпии образования гидридов металлов при 298 К

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Источник
LiH	–90,1	[12]
LaH ₂	–189,4	[12]

Для расчета коэффициентов активности водорода в расплавах La–H использовалось приближенное соотношение

$$RT \ln \frac{\gamma_{H(Li)}}{\gamma_{H(La)}} = \Delta H_{298}^0 (LiH) - \frac{1}{2} \Delta H_{298}^0 (LaH_2),$$

где $\Delta H_{298}^0 (LiH)$ и $\Delta H_{298}^0 (LaH_2)$ – энтальпии образования гидридов металлов.

Величины $\gamma_{Li(Li-Pb)}$ и $\gamma_{Pb(Li-Pb)}$ как функции состава расплава были взяты из работы [5].

Анализ результатов

Результаты расчетов (рис. 1 и 2) показали, что добавка лантана к расплавам Li–Pb снижает термодинамическую активность трития во всем концентрационном диапазоне системы Li–Pb. Отрицательные отклонения от идеального, имеющие место при высоких содержаниях лития в расплавах, по-видимому, обусловлены сильным химическим взаимодействием между атомами Li и T в жидкой фазе. Небольшие количества лантана смещают концентрационную границу, разделяющую расплавы с отрицательными и положительными отклонениями от идеального (рис. 2), потому что лантан обладает большим сродством к тритию, чем свинец и литий. Из расчетов параметра взаимодействия первого порядка ϵ_T^{La} , проведенных для различных содержаний свинца в расплавах системы Li–Pb–La–T, следует (рис. 3), что добавка лантана в максимальной степени снижает коэффициент

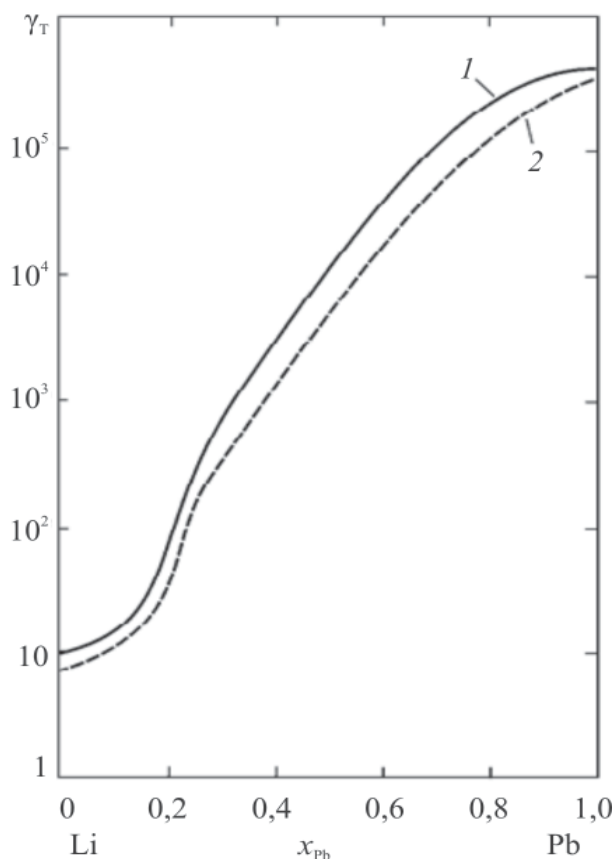


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности трития от содержания свинца в двойной системе Li-Pb (1) и в расплавах Li-Pb, содержащих 0,5% лантана (2) при 659°C

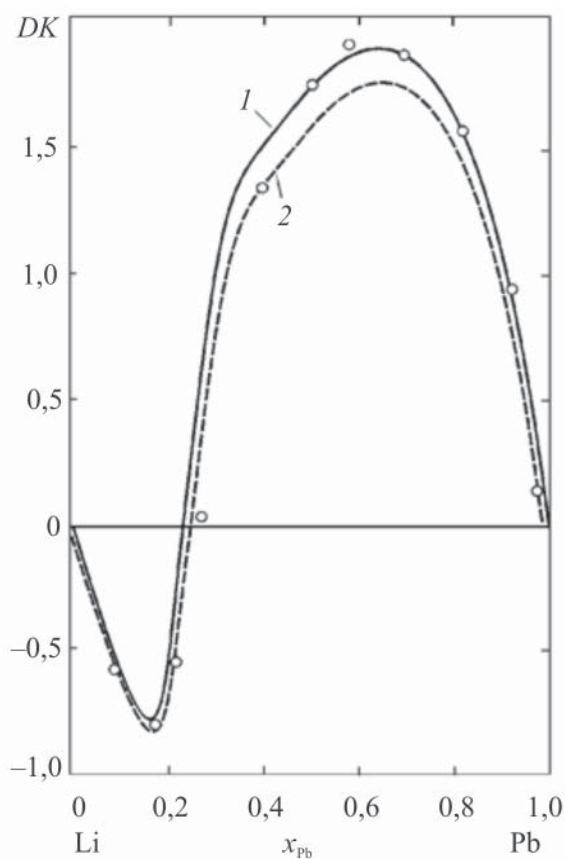


Рис. 2. Влияние содержания свинца на величину DK в двойной системе Li-Pb (1) и в расплавах Li-Pb, содержащих 0,5% лантана (2) при 659°C: 1 и 2 – расчет по уравнениям (1) и (2); $\circ$ – экспериментальные данные для двойной системы Li-Pb [4]

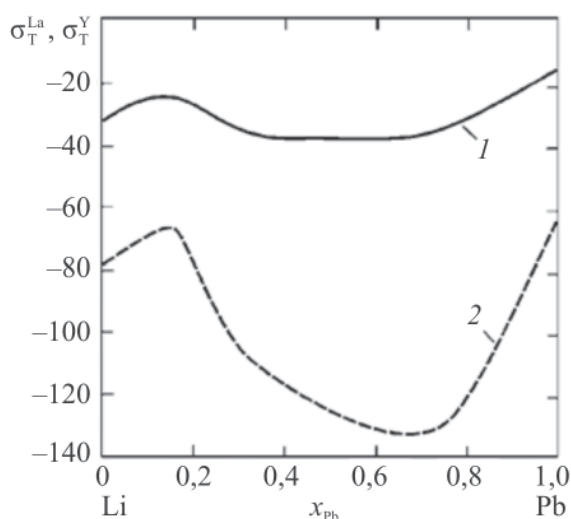


Рис. 3. Зависимость удельных параметров взаимодействия первого порядка:
 $\sigma_T^{La} = (\partial \ln \gamma_T / \partial x_{La})_{x_{La} \rightarrow 0}$ (1)
и $\sigma_T^Y = (\partial \ln \gamma_T / \partial x_Y)_{x_Y \rightarrow 0}$ (2) [13]
от содержания свинца в расплавах Li-Pb-La-T и Li-Pb-Y-T при 659°C

термодинамической активности трития в расплавах, для которых $0,3 < x_{Pb} < 0,7$.

Дополнительная информация о характере межатомных взаимодействий в расплавах может быть получена из распределения атомов трития по кластерам типа $T(Li_j Pb_k La_l)$ различного состава. Координационно-кластерная модель позволяет рассчитать долю атомов трития c_i , находящихся в кластерах определенной конфигурации. Очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

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

где $N = (z+1)(z+2)/2$ представляет собой общее количество типов кластеров.

Анализируя распределение атомов трития по кластерам различного состава (рис. 4), можно заключить, что в расплаве Pb-17% Li-0,5% La доля межатомных связей литий-третий увеличивается при снижении температуры расплава. Представляет интерес сравнение результатов

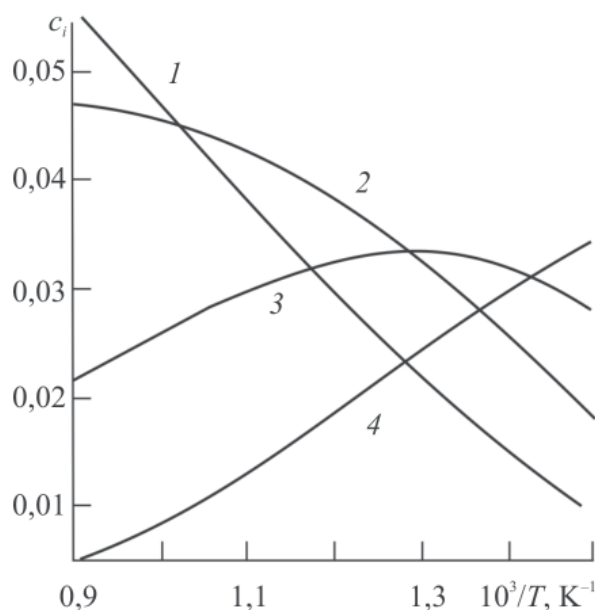


Рис. 4. Температурная зависимость доли атомов трития c_i , находящихся в конфигурации $T(Li_jPb_kLa_l)$, для расплава Pb–17% Li–0,5% La, насыщенного тритием:

1 – $T(Li_0Pb_3La_1)$; 2 – $T(Li_1Pb_2La_1)$;
3 – $T(Li_2Pb_1La_1)$; 4 – $T(Li_3Pb_0La_1)$

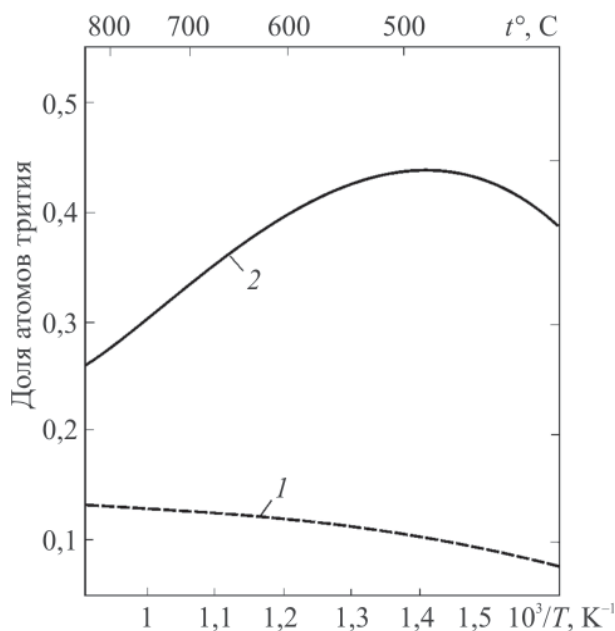


Рис. 5. Зависимость доли атомов трития, находящихся в кластерах всех типов с атомами лантана (1) и иттрия (2) [13], от температуры в расплавах Pb–17% Li–0,1% La и Pb–17% Li–0,1% Y, насыщенных тритием

расчета для расплавов системы Li–Pb–La–T с аналогичными величинами для системы Li–Pb–Y–T. В работах [13, 14] показано, что добавки иттрия должны значительно снижать термодинамическую активность трития как в чистом литии, так и в расплавах системы Li–Pb.

Из расчетов, проведенных в настоящей работе (рис. 3), следует, что добавка иттрия эффективнее с точки зрения снижения термодинамической активности трития, чем добавка лантана. Расчеты для расплава Pb–17% Li–0,1% La, насыщенного тритием, показывают, что доля атомов трития, находящихся в кластерах, содержащих лантан, увеличивается с повышением температуры (рис. 5). В расплаве Pb–17% Li–0,1% Y, насыщенном тритием, доля атомов трития в кластерах всех типов, содержащих иттрий, значительно превосходит аналогичную величину для кластеров с лантаном в расплаве Pb–17% Li–0,1% La.

Кроме этого, необходимо отметить, что на этом графике (см. рис. 5) для расплава, содержащего иттрий, наблюдается максимум примерно при 450°C. Из анализа кластерного состава [13, 14] следует, что при температурах ниже 450°C велика доля кластеров, содержащих три или четыре атома лития (и не содержащих атомов иттрия), а при более высоких температурах возрастает доля кластеров, где атомы трития в качестве ближайших соседей имеют только атомы свинца.

Таким образом, уравнения, полученные на основе координационно-кластерной модели четырехкомпонентных расплавов, позволяют не только находить величины коэффициентов термодинамической активности неметаллического компонента (трита), но и определять положение критических точек, где расплав меняет характер отклонения от идеального, а также точек, где реакция растворения элемента внедрения из экзотермической становится эндотермической. Модель позволяет связать изменение термодинамических свойств расплава с концентрацией кластеров разного состава.

Заключение

1. Разработан метод оценки влияния небольших (менее 0,5%) добавок металлических компонентов на термодинамическую активность трития в жидком литии и расплавах системы литий–свинец.

2. Показано, что небольшие (менее 0,5%) добавки лантана в расплав системы свинец–литий

смещают концентрационную границу, разделяющую расплавы с отрицательными и положительными отклонениями от идеальности в область более высоких содержаний свинца.

3. Показано, что добавка лантана (менее 0,5%) в расплавы системы свинец-литий-третий в максимальной степени снижает коэффициент термодинамической активности трития в расплавах, для которых $0,3 < x_{\text{Pb}} < 0,7$.

Список литературы

1. *Moriyama H., Tanaka S., Sze D.K.* Tritium recovery from liquid metals // *Fusion Engineering and Design*. 1995. Vol. 28. P. 226–239.
2. *Aiello A., Benamati G., Chini M.* Hydrogen permeation through tritium permeation barrier in Pb–17Li // *Fusion Engineering and Design*. 2001. Vol. 58–59. P. 737–742.
3. *Люблинский И.Е., Калинин Б. А., Чернов И.И., Красин В.П.* Требования к фазовому составу хромоникелевой аустенитной стали как материалу первой стенки и blankets ТЯР с литием в качестве теплоносителя и размножителя трития // *Физика и химия обработки материалов*. 1987. № 1. С. 107–110.
4. *Chan Y.C., Veleckis E.* Thermodynamic investigation of dilute solutions of hydrogen in liquid Li–Pb alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 1984. Vol. 122–123. P. 935–940.
5. *Saboungi M.-L., Marr J., Blander M.* Thermodynamic properties of quasi-ionic alloy from electromotive force measurements: the Li–Pb system // *The Journal of Chemical Physics*. 1978. Vol. 68. P. 1375–1384.
6. *Krasin V.P., Soyustova S.I.* Comparison of liquid metal solution model prediction with compatibility data of niobium with liquid sodium // *Journal of nuclear materials*. 2014. Vol. 451. P. 24–27.
7. *Красин В.П., Союстова С.И., Люблинский И.Е.* Координационно-кластерная модель для расчета константы Сиверта растворов водорода в расплавах системы Pb–Bi–Li // *Перспективные материалы*. 2010. № 3. С. 38–43.
8. *Красин В.П., Союстова С.И.* Анализ взаимодействий в расплавах Na–Nb–O с помощью координационно-кластерной модели // *Перспективные материалы*. 2013. № 8. С. 40–44.
9. *Blander M., Saboungi M.L., Cerisier P.* A statistical mechanical theory for activity coefficients of a dilute solute in a binary solvent // *Metallurgical Transactions B*. 1979. Vol. 10. P. 613–622.
10. *Boom R., de Boer F.R., Miedema A.R.* On the heat of mixing of liquid alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1976. Vol. 46. P. 271–284.
11. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
12. *Кубашевский О., Олкок К.Б.* Металлургическая термохимия. Перевод с англ. М.: Металлургия, 1982. – 393 с.
13. *Krasin V.P., Lyublinski I.E.* Influence of the fourth component on tritium behavior in Li–Pb melts // *Fusion Science and Technology*. 2002. Vol. 41. P. 382–385.
14. *Lyublinski I.E., Evtikhin V.A., Krassine V.P.* Effect of solutes on thermodynamic activity of tritium in liquid lithium blanket of fusion reactor // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1223–1226.

Материал поступил в редакцию 15.11.14

**КРАСИН
Валерий Павлович**

E-mail: vkrasin@rambler.ru
Тел.: (495) 276-34-05

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов: материаловедение ядерных энергетических установок. Автор 90 научных трудов.