

Анализ взаимодействий в расплавах Na – Nb – O с помощью координационно-кластерной модели

В. П. Красин, С. И. Союстова

Получены уравнения для расчета температурной и концентрационной зависимости растворимости ниобия в натрии с различным содержанием примеси кислорода, используя математический аппарат координационно-кластерной модели расплавов. Модель позволяет связать изменение термодинамических свойств расплава при изменении температуры и содержания кислорода в жидкой фазе с концентрацией кластеров разного состава. Сравнение результатов расчета с известными из литературы экспериментальными данными по измерению растворимости ниобия в натрии позволило обосновать коррозионный механизм, основанный на значительном увеличении растворимости ниобия в натрии в присутствии примеси кислорода.

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

The effect of oxygen in sodium on the compatibility between niobium and sodium must be discussed in terms of two processes: (1) oxygen level increases the solubility of niobium in liquid sodium, and (2) oxygen enhanced dissolution by liquid sodium has been explained by hypothesizing the formation of ternary oxide of the alkali metal and niobium. The coordination-cluster model was used to examine of corrosion process on the basis of solution mechanism. A comparison of the results of calculations with the experimental concentration dependence of solubility of niobium in liquid sodium shows that there is satisfactory agreement between those data.

Key words: coordination-cluster model, the first coordination sphere, concentration, thermodynamic activity, the Gibbs – Duhem equation.

Введение

Уникальное сочетание хороших теплофизических и ядерных свойств позволили жидким щелочным металлам занять главенствующее место среди других теплопередающих сред в современных реакторах на быстрых нейтронах. В то же время, нельзя не отметить все возрастающий интерес к применению этих металлов, а также расплавов на их основе в качестве теплоносителей и брідерных материалов в современных проектах энергетических термоядерных установок. Жидкий литий и эвтектический расплав Pb – Li рассматривают в качестве перспективных тритийвоспроизводящих сред в материаловедческих программах, которые будут реализованы в рамках международного исследовательского проекта ITER [1].

Известно, что неметаллические примеси в жидких щелочных металлах (Na, Li, K) увеличивают растворимость и массоперенос большинства метал-

лических компонентов конструкционных материалов, однако до сих пор исследователи не выработали единого мнения о механизмах этого явления. По данным одних авторов [2, 3], роль неметаллических примесей в интенсификации массопереноса сводится к увеличению растворимости твердого металла в жидком. Другие исследователи [4, 5] определяющими считают процессы на границе раздела твердой и жидкой фаз. В частности, в ряде случаев определяющую роль может играть процесс образования тройных соединений с участием щелочного металла и неметаллического элемента.

Цель настоящей работы — ответить на следующие вопросы: а) можно ли, используя координационно-кластерную модель расплавов, термодинамически обосновать коррозионный механизм, основанный на значительном увеличении растворимости ниобия в натрии в присутствии примеси кислорода; б) получить температурные зависимости

растворимости ниобия в натрии для разных концентраций кислорода в щелочном металле в температурном диапазоне, представляющем практический интерес, и сравнить результаты расчета с имеющимися экспериментальными данными.

Для расчетов использовали координационно-кластерная модель растворов [6, 7], которая послужила основой для получения уравнений, описывающих температурные зависимости растворимости ниобия в натрии.

Термодинамическая модель

Приступая к рассмотрению разбавленных растворов кислорода и ниобия в жидком натрии, необходимо отметить, что все энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения атома кислорода в расплаве, можно отнести к трем типам:

1. связанные с взаимодействием растворенного атома кислорода с соседними атомами растворителя (Na или Nb);

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

3. 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 (то есть вне первой координационной сферы вокруг атома металлоида).

В дальнейшем условимся, что атомы кислорода O в жидком разбавленном растворе двух металлов Na и Nb занимают “квазimeждоузлия” с координационным числом z . Каждый атом O в растворе в качестве ближайших соседей имеет i атомов Nb, и $(z - i)$ атомов Na, где i изменяется от 0 до z . В растворе существует $(z + 1)$ вид таких конфигураций, которые называют кластерами и обозначают $O[(Na)_{z-i}(Nb)_i]$. При этом надо учитывать, что в расплаве атомы находятся в непрерывном движении, так что имеет смысл говорить об усредненной в течение некоторого времени t конфигурации атомов. Для кластеров разумная оценка времени усреднения лежит в диапазоне $\tau_0 \ll t \ll \tau_D$ (τ_0 — период колебаний атома в положении равновесия; τ_D — время “оседлой жизни” атома [8]).

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 координа-

ционным числом $z = 6$. Термодинамические свойства кислорода в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров различного состава и зависят также от термодинамических параметров растворителя.

Используя математический аппарат координационно-кластерной модели [6], для нахождения коэффициента активности кислорода γ_O в расплавах системы Na – Nb – O можно воспользоваться следующим уравнением:

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

где $\gamma_{O(Nb)}$ и $\gamma_{O(Na)}$ — коэффициенты активности кислорода в двойных системах Nb – O и Na – O при данной температуре, соответственно; $\gamma_{Nb(Na-Nb)}$ и $\gamma_{Na(Na-Nb)}$ — коэффициенты активности Nb и Na в системе Na – Nb при данной температуре; x_{Nb} и x_{Na} — мольные доли Nb и Na в расплаве Na – Nb – O; t — параметр, учитывающий относительное ослабление прочности металлической связи для атомов, находящихся в первой координационной сфере вокруг атома кислорода (для кислорода $t = 0,33$ [7]); h_B — энергетический параметр; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для системы Na – Nb в данной работе h_B был принят равным 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 с использованием координационно-кластерной модели с экспериментом.

Полагая, что натрий не образует твердых растворов с ниобием, активность ниобия в растворе можно считать равной активности чистого твердого ниобия, то есть равной единице, тогда

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

где $x_{Nb(Na-Nb)}$ — предельная концентрация ниобия в системе Na – Nb при данной температуре (мольные доли).

Для получения математической зависимости растворимости ниобия в жидком натрии в зависимости от содержания кислорода при данной темпе-

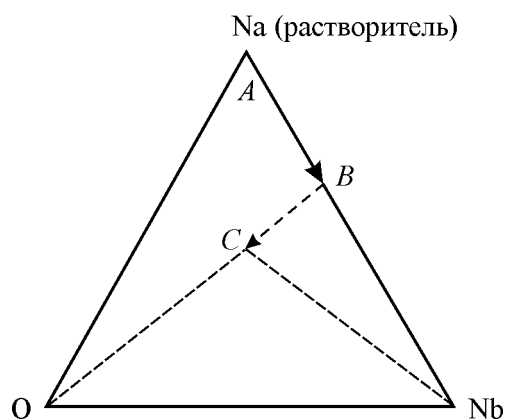


Рис. 1. Изотермическая диаграмма состояния тройной системы применительно к интегрированию уравнения Гиббса-Дюгема (путь интегрирования AB → BC): AB – от $y_O = 0$, $y_{Nb} = 0$ к $y_O = 0$, $y_{Nb} = y_{Nb}^*$; BC: от $y_O = 0$, $y_{Nb} = y_{Nb}^*$ к $y_O = y_O$, $y_{Nb} = y_{Nb}^*$.

ратуре, в настоящей работе, использовали алгоритм, предложенный в [9]. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема проводили вдоль пути ABC (рис. 1)

$$\ln \gamma_{Nb(Na-Nb-O)} = \ln \gamma_{Nb(Na-Nb)} + \left[\int_0^{y_{Nb}} \frac{\partial \ln \gamma_{Nb}}{\partial y_{Nb}} dy_{Nb} \right]_{y_O=0} + \left[\int_0^{y_O} \frac{\partial \ln \gamma_{Nb}}{\partial y_O} dy_O \right]_{y_{Nb}=y_{Nb}^*}, \quad (3)$$

где $\gamma_{Nb(Na-Nb-O)}$ — коэффициент термодинамической активности ниобия в Na – Nb – O как функция температуры и содержания кислорода в натрии; $\gamma_{Nb(Na-Nb)}$ — коэффициент термодинамической активности ниобия в натрии. Чтобы процедура, описываемая уравнением (3) была корректной необходимо перейти от мольных долей к концентрациям компонентов расплава, выраженных следующим образом:

$$y_{Na} = 1; \quad y_{Nb} = \frac{x_{Nb}}{1 - x_{Nb} - x_O}; \quad y_O = \frac{x_O}{1 - x_{Nb} - x_O}. \quad (4)$$

В дальнейшем, учитывая низкие значения x_{Nb} (менее $5 \cdot 10^{-3}$ мольных долей), можно принять

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Nb}}{\partial y_{Nb}} \approx 0 \text{ и первым интегралом в правой части (3)}$$

пренебречь. Если мы находимся в области жидкого раствора системы, то справедливо следующее соотношение:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_{Nb}}{\partial y_O} \right]_{y_{Nb}} = \left[\frac{\partial \ln \gamma_O}{\partial y_{Nb}} \right]_{y_O}. \quad (5)$$

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

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

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

Исходные термодинамические данные для расчета приведены таблице.

Таблица

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

Элемент	Система	A	B · 10 ⁻³ , К	Источник
Nb	Na – Nb	0,259	9,16	[10]
O	Na – O	14,850	-44,07	[11]
O	Nb – O	12,980	-48,69	[11]

Обсуждение результатов

Результаты расчета равновесной концентрации ниобия в жидком натрии с различным содержанием кислорода можно сравнить с полученными в [10] величинами, измеренными экспериментально (рис. 2). Таким образом, можно констатировать удовлетворительное согласие результатов расчета с данными опыта.

Рассчитанные с помощью уравнений (1) – (5) значения коэффициента термодинамической активности ниобия в натрии использовали для получения температурных зависимостей растворимости ниобия в натрии с различным содержанием кислорода (рис. 3). Результаты расчетов показали, что присутст-

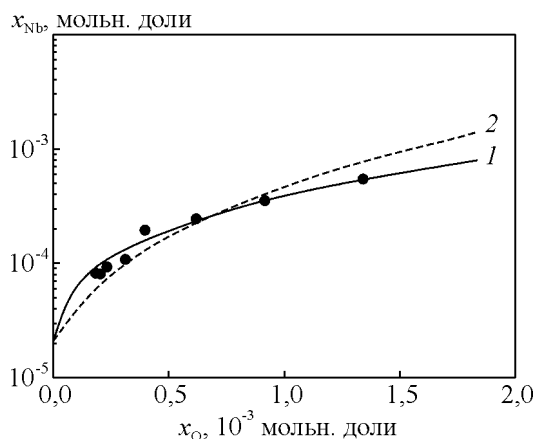


Рис. 2. Влияние содержания кислорода на растворимость ниобия в натрии при 600 °С: 1 — эксперимент по данным работы [10], 2 — расчет по уравнениям координационно-кластерной модели.

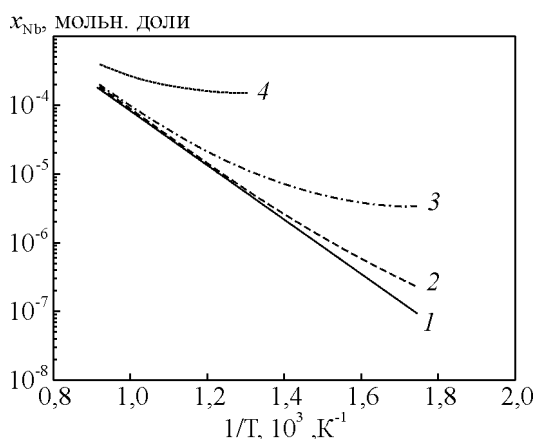


Рис. 3. Температурная зависимость растворимости ниобия в натрии с различным содержанием кислорода: 1 — менее $1 \cdot 10^{-6}$ мол. долей кислорода (эксперимент) по данным [10]; 2 — $5 \cdot 10^{-6}$ мол. долей кислорода (расчет); 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ мол. долей кислорода (расчет); 4 — $5 \cdot 10^{-4}$ мол. долей кислорода (расчет).

вующий в натрии кислород существенно повышает величины равновесной концентрации ниобия в расплаве. Влияние кислорода на растворимость ниобия в большей степени проявляется в области более низких температур (рис. 3), что представляется логичным с точки зрения фундаментальных 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 $O[(Na)_z - i(Nb)_i]$. Принимая во внимание низкие значения растворимости ниобия в натрии, наиболее иллюстративным показателем, характеризующим тенденцию к образованию связей между атомами кислорода и ниобия, является относительная доля кластеров, содержащих один атом 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 различным содержанием кислорода показали, что относительная доля кластеров с одним атомом ниобия в первой координационной сфере атома кислорода, возрастает с понижением температуры расплава.

Анализируя обширный экспериментальный материал, относящийся к системе Na – Nb – O, обращает внимание то, 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. Авторы работы [12] отмечают существенное увеличение содержания кислорода в твердом ниобии после испытаний, а также констатируют определяющую роль процесса образования соединения Na_3NbO_4 на поверхности ниобия.

Ранее была предпринята попытка экспериментального определения равновесного содержания ниобия в жидком натрии в присутствии 1 ат. % кислорода при 900 °С с использованием методики абсорбционного рентгеноспектрального анализа, отработанной для измерения растворимости твердых металлов в литии [13]. Проведенный эксперимент показал, что на начальной стадии (первые 30 мин) отмечалось возрастание содержания ниобия в жидком натрии до ~ 0,05 ат. %, а в течение последующих 20 мин концентрация ниобия снижалась на один порядок. Причиной такого результата, с достаточно большой степенью вероятности, можно считать переход растворенного кислорода из жидкой фазы в твердую.

*Расчеты показывают, что относительная доля кластеров, содержащих уже два атома ниобия в первой координационной сфере атома кислорода, принимает значение примерно в 10^4 меньше и, таким образом, этот параметр почти не влияет на величину растворимости Nb в Na.

Заключение

Используя математический аппарат координационно-кластерной модели расплавов, получены уравнения для расчета температурной и концентрационной зависимости растворимости ниобия в натрии с различным содержанием примеси кислорода.

Сравнение результатов расчета с данными эксперимента позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне температур 600 – 900 °С на начальной стадии процесса взаимодействия ниобия с натрием, содержащим примесь кислорода, определяющую роль играет коррозионный 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) коррозия в основном управляется процессами, связанными с образованием тройного соединения Na_3NbO_4 на поверхности твердого металла и диффузией кислорода в ниобий.

Статья подготовлена в рамках реализации проекта № 2.464.2011 Государственного задания ФГБОУ ВПО “МГИУ”.

Литература

1. Wong C.P.C., Abdou M. et al. An overview of the US DCLL ITER-TBM program. *Fusion Engineering and Design*, 2010, v. 85, p. 1129 – 1132.
2. Polley M.V., Skyrme G. An analysis of the corrosion of pure iron in sodium loop systems. *Journal of Nuclear Materials*, 1977, v. 66, no. 3, p. 221 – 235.
3. Плеханов Г.А., Федорцов-Лутиков Г.П. Коррозия 12%-ных хромистых талей в неизотермическом потоке лития. *Атомная энергия*, 1978, т. 45, вып. 2, с. 140 – 143.
4. Barker M.G., Lees J.A., Sample T. Corrosion of type 316L stainless steel in Pb – 17Li. *Journal of Nuclear Materials*, 1991, v. 179 – 181, Part A, p. 599 – 602.
5. 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.
6. Saboungi M.-L., Caveny D., Bloom I. et al. The coordination cluster theory: Extension to multicomponent systems. *Metallurgical Transactions A*. 1987, v. 18A, p. 1779 – 1783.
7. 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.
8. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988, 304 с.
9. Schuhmann R. Solute interactions in multicomponent solutions. *Metallurgical Transactions B*, 1985, v. 16, no. 12, p. 807 – 813.
10. Kluch R.L. Effect of oxygen on niobium-sodium compatibility. *Corrosion (USA)*, 1971, v. 27, no. 8, p. 342 – 346.
11. Natesan K. Influence of nonmetallic elements on the compatibility of structural materials with liquid alkali metals. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, v. 115, no. 3, p. 251 – 262.
12. 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, Dalton Transactions*, 1972, issue 1, p. 13 – 16.
13. 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*. М.: Атомиздат, 1980, вып. 14, с. 135 – 147.

Статья поступила в редакцию 13.09.2012 г.

Красин Валерий Павлович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный индустриальный университет (ФГБОУ ВПО МГИУ) (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области материаловедения ядерных энергетических установок. E-mail: vkrasin@rambler.ru.

Союстова Светлана Игоревна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный индустриальный университет (ФГБОУ ВПО МГИУ) (г. Москва), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области материаловедения ядерных энергетических установок. E-mail: ssi2@mail.msiu.ru.