

На правах рукописи

СОЮСТОВА Светлана Игоревна

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО РАСПЛАВА
Pb-Bi-Li КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ
ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2011 г.

Работа выполнена в Московском государственном индустриальном университете (ГОУ МГИУ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор В.П. Красин

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
В.В. Алексеев
доктор физико-математических наук,
профессор С.В. Симаков

Ведущая организация НИЯУ МИФИ г. Москва

Защита состоится «23» июня 2011 г. в 14 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.060.01
Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова
справки по телефону (499) 135-44-91

Автореферат разослан «21» мая 2011 г.

Просим принять участие в работе диссертационного совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации, по адресу ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Успех в создании энергетического термоядерного реактора и на первом этапе демонстрационного реактора типа ДЕМО во многом определяется оптимальным выбором материалов для его систем, узлов и элементов.

Из существующих концепций тритийвоспроизводящего blankets (с твердым и жидким бридером) перспективной является концепция жидкометаллического самоохлаждаемого blankets, в котором литийсодержащий расплав одновременно выполняет функции теплоносителя и тритийвоспроизводящего материала.

В качестве жидких сред, которые могут воспроизводить тритий в термоядерных установках, обычно рассматриваются жидкие металлы, водные растворы литиевых солей и расплавленную смесь солей - флайб (LiF-BeF_2). Каждая из этих сред имеет свои недостатки и преимущества.

Решение задач, связанных с выбором конструкционного материала и прогнозированием его совместимости с жидкометаллическим теплоносителем, требует нахождения различных термодинамических параметров, среди которых, активности, растворимости, парциальные давления, параметры взаимодействия между компонентами.

Низкая температура плавления ($125\text{ }^\circ\text{C}$) и высокая температура кипения ($1670\text{ }^\circ\text{C}$) двухкомпонентного свинцово-висмутового сплава эвтектического состава явились теми факторами, которые привлекали внимание исследователей к рассмотрению трехкомпонентных сплавов Pb-Bi-Li в качестве теплоносителя и одновременно тритийвоспроизводящего материала в перспективных проектах термоядерного реактора. В частности, представляет интерес сплав Pb-Bi-Li, в котором отношение $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Bi}}$ - остается тем же, что и в двойном эвтектическом сплаве $\text{Pb}_{44,5}\text{Bi}_{55,5}$, а содержание Li не превышает 1 % (масс.).

Предварительные термодинамические оценки показали, что по своим физико-химическим характеристикам расплав Pb-Bi-Li указанного состава

близок к двойному эвтектическому расплаву $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$. Низкие значения растворимости трития в эвтектическом расплаве свинец-литий и в тройном сплаве Pb-Bi-Li , делают исследуемый в настоящей работе материал более перспективным с точки зрения радиационной безопасности по сравнению с литиевым теплоносителем. Более высокое давление над эвтектическим расплавом $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ и тройным сплавом Pb-Bi-Li , позволяет использовать метод проницаемых мембран для извлечения трития из теплоносителя.

В качестве еще одного преимущества тройного расплава Pb-Bi-Li перед чистым литием, следует отметить его большую химическую инертность при контакте с водой, что делает этот сплав менее пожароопасным. По такому важному параметру, как температура плавления, сплав Pb-Bi-Li , в котором отношение $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Bi}}$ - остается тем же, что и в двойном эвтектическом сплаве $\text{Pb}_{44,5}\text{Bi}_{55,5}$, а содержание Li не превышает 1 % (масс.) может считаться более перспективным, чем хорошо изученные теплопередающие среды, такие как чистый литий и $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.

В настоящее время исследования расплава Pb-Bi-Li , указанного выше состава, ограничиваются измерениями температуры ликвидуса и серией опытов по взаимодействию расплава с водой. В тоже время решение вопроса о возможности использования расплава Pb-Bi-Li в качестве бриддерного материала и теплоносителя невозможно без детального исследования термодинамических параметров растворов кислорода и изотопов водорода в этом расплаве.

В связи с вышеизложенным актуальной является задача получения таких термодинамических характеристик трехкомпонентного расплава Pb-Bi-Li , как константа Сивертса растворов водорода, пороговые концентрации образования оксидов металлов, а также величины растворимостей компонентов конструкционных материалов. Знание вышеперечисленных физико-химических параметров необходимо для обоснования выбора метода извлечения трития и прогнозирования коррозионных процессов при взаимодействии конструкционных материалов с расплавом.

Цель работы

Целью работы явилось прогнозирование термодинамических свойств расплава свинец-висмут-литий, рассматриваемого в качестве нового бриддерного материала и теплоносителя перспективных термоядерных установок, с использованием координационно-кластерной модели металлических расплавов.

В соответствии с целью работы были сформулированы конкретные **задачи исследования:**

- Проведение расчетно-теоретической оценки влияния небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций.
- Проведение сравнительного анализа теоретических модельных оценок таких характеристик, как константа Сивертса, равновесные давления образования гидроксида лития, растворимости водорода с экспериментальными данными для системы Pb-Li-H.
- Развитие координационно-кластерной модели для расчета константы Сивертса растворов водорода в расплавах системы Pb-Bi-Li.
- Разработка методики расчета пороговых концентраций кислорода, необходимых для образования оксидов компонентов конструкционных материалов, а также оксидов иттрия и лантана.
- Расчет температурных зависимостей растворимостей основных компонентов конструкционных материалов в трехкомпонентном расплаве Pb-Bi-Li на основе экспериментальных данных для бинарных систем.

Научная новизна работы

- Впервые получены температурные зависимости константы Сивертса растворов водорода в расплавах системы Pb-Bi-Li.
- Определена пороговая концентрация лития в тройном расплаве, при которой реакция растворения водорода из эндотермической становится экзотермической.

- Разработан метод расчета пороговых концентраций кислорода, необходимых для образования оксидов компонентов конструкционных материалов, а также иттрия и лантана.
- Впервые получены температурные зависимости величин равновесного коэффициента распределения кислорода в системе твердый металл - $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$, который характеризует процесс перераспределения кислорода и степень его развития в данной системе.
- Показано, что тройной расплав $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ будет восстанавливать оксидные пленки на поверхности конструкционных материалов. Способ защиты от коррозии методом образования пассивирующих пленок для данного теплоносителя не применим, как и в случае эвтектики $Li_{17}Pb_{83}$.
- Впервые получены температурные зависимости растворимостей основных компонентов конструкционных материалов в трехкомпонентном расплаве Pb-Bi-Li.

Практическая значимость работы

Результаты расчетно-теоретического исследования термодинамики растворов изотопов водорода в расплавах систем Pb-Li и Pb-Bi-Li могут быть использованы для совершенствования методов контроля содержания трития в бланкете и оптимизации процессов извлечения трития из жидкометаллического бланкета в разрабатываемых прототипах энергетического термоядерного реактора.

Практически важными, являются данные о величинах растворимостей основных компонентов конструкционных материалов в трехкомпонентном расплаве Pb-Bi-Li, позволяющие определять области температур и составов жидкой фазы, где конструкционный материал и расплав совместимы друг с другом.

Основные положения, выносимые на защиту

- Результаты расчетно-теоретической оценки влияния небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций.

- Полученные температурные и концентрационные зависимости постоянной Сивертса растворов водорода в расплавах системы Pb-Bi-Li.
- Метод расчета пороговых концентраций кислорода в расплавах Pb-Bi-Li, необходимых для образования оксидов компонентов конструкционных материалов, а также оксидов иттрия и лантана.
- Результаты расчета равновесного коэффициента распределения кислорода между твердой фазой и трехкомпонентным металлическим расплавом, учитывающие зависимость коэффициента распределения от всех парных энергий обмена между компонентами четверной системы.
- Результаты расчета температурных зависимостей растворимостей основных компонентов конструкционных материалов в трехкомпонентном расплаве Pb-Bi-Li.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность научных положений и выводов подтверждена согласованностью полученных данных с результатами других исследований, установленных с помощью других методик, и признанием их на Российских конференциях.

Личный вклад соискателя

Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении и постановке задачи. Все расчетные процедуры с применением компьютерных программ проведены соискателем. Анализ полученных результатов и подготовка публикаций выполнена с соавторами.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 45 рисунков, 19 таблиц и список цитируемой литературы (суммарно 115 пунктов).

Апробация работы

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных семинарах и конференциях: научные сессии МИФИ-2009 (Москва, 2009 г.), МИФИ-2010 (Москва, 2010 г.); межведомственный семинар «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» Теплофизика-2009 (Обнинск, 2009 г.); межотраслевой семинар «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» Теплофизика-2010 (Обнинск, 2010 г.); международная школа-семинар «Физика в системе высшего и среднего образования России» (Москва, 2010 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 9 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций и семинаров, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассмотрения трехкомпонентных сплавов Pb-Bi-Li в качестве теплоносителя и одновременно тритийвоспроизводящего материала в перспективных проектах термоядерного реактора. Также обоснована необходимость получения таких термодинамических характеристик трехкомпонентного расплава Pb-Bi-Li, как константа Сиверта растворов водорода, давление, пороговые концентрации образования оксидов металлов, а также величины растворимостей компонентов конструкционных материалов. Знание вышеперечисленных физико-химических параметров позволит выбрать оптимальный метод извлечения трития из расплава и прогнозировать коррозионные процессы при взаимодействии конструкционных материалов с теплоносителем.

Сформулирована цель работы, указаны ее новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 проведен сравнительный анализ физических и физико-химических свойств теплоносителей и бридерных материалов потенциально возможных для использования в перспективных проектах реакторов

управляемого термоядерного синтеза, проанализированы факторы, определяющие коррозию конструкционных материалов в бинарных расплавах легкоплавких металлов и солевых расплавах. Далее проанализированы различные варианты термодинамического описания бинарных и многокомпонентных металлических растворов с помощью кластерных моделей жидкого состояния.

На основании проведенного аналитического обзора сделан вывод о том, что задача совершенствования методов расчета физико-химических характеристик растворов неметаллов в трехкомпонентных жидкометаллических системах с целью применения этих методов к прогнозированию термодинамических свойств новых бриджерных материалов является актуальной.

В главе 2 приведен аналитический вывод зависимости изменения температуры двойной эвтектики от концентрации третьего компонента, а также проведена оценка влияния небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций лития.

В большинстве испытательных термоядерных установок, которые можно рассматривать как прототипы энергетического термоядерного реактора (ТЯР), предполагается использовать дейтерий-третиевый топливный цикл. Тритий необходимо извлекать из blankets, не допуская его потерь, что обусловлено не только экономическими соображениями, но и сильным отрицательным его действием на человеческий организм.

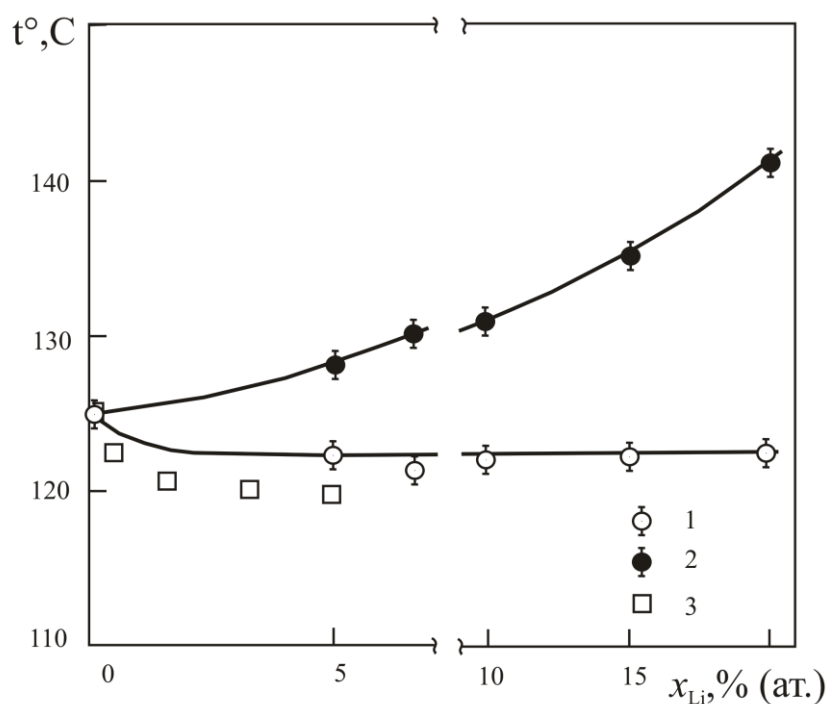
Для долговременной безопасной эксплуатации жидкометаллической системы ТЯР необходимо решить несколько серьезных проблем: извлечение трития из литийсодержащих материалов; предотвращение утечек трития; проблему совместимости жидкого лития или литийсодержащего расплава с конструкционными материалами; снижение магнитогидродинамического сопротивления при прокачке жидких металлов и другие.

На протяжении последних тридцати лет проводятся интенсивные исследования по поиску новых бланкетных материалов, обладающих целым комплексом необходимых свойств. Позиции, которые необходимо учитывать при выборе того или иного тритийвоспроизводящего материала, следующие: теплофизические свойства; ядерно-физические свойства; физико-химические свойства; коррозионные свойства; теплопередающие свойства; особенности технологии теплоносителя; бридерные свойства и особенности технической реализации вывода трития; магнитогидродинамические проявления; вопросы безопасности и экологии.

На рис. 1 приведены линии ликвидуса и солидуса для расплавов Pb-Vi-Li, для которых сохраняется отношение $x_{Pb}:x_{Vi}=0,773$ (то же самое, что и в двойной эвтектике Pb-Vi). Характер изменения температуры ликвидуса и солидуса, в частности, достаточно быстрое увеличение температуры с ростом содержания лития указывает на то, что состав тройной эвтектики соответствует точке на тройной диаграмме, лежащей в диапазоне от 1 до 6 % (ат.) лития.

Расчеты по нашей методике позволяют проанализировать положение линии двойной эвтектики только до момента достижения температуры тройной эвтектики. Поэтому расчеты, проводившиеся в настоящей работе, ограничивались диапазоном концентраций лития от 0 до 6 % (ат.). Сравнение результатов расчета с экспериментально определенными точками кривой солидуса свидетельствуют о качественном соответствии между результатом расчета и экспериментальными данными.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура ликвидуса для трехкомпонентного расплава $x_{Pb}=34$ % (ат.), $x_{Vi}=43$ % (ат.) и $x_{Li}=23$ % (ат.) повышается на 20 °С, а солидуса снижается примерно на 5 °С по сравнению с двойным эвтектическим расплавом Pb_{44,5}Vi_{55,5}. Это связано с тем, что состав $x_{Pb}=34$ % (ат.), $x_{Vi}=43$ % (ат.) и $x_{Li}=23$ % (ат.) не лежит на линии двойной эвтектики.



*Рис. 1. Влияние добавок лития на температуру ликвидуса и солидуса в тройной системе Pb-Bi-Li при $x_{Pb}:x_{Bi}=44,5:55,5$: 1 - солидус; 2 - ликвидус; 3 - линия двойной эвтектики в тройной системе (расчет)
1 и 2 - эксперимент по данным работы Rogers A.G., Benedict B.L., Clemmer R.G. - Proc. 9th symposium on engineering problems of fusion research, Chicago, IL, USA, 26 Oct 1981*

Определение положения точки тройной эвтектики на концентрационном треугольнике в системе Pb-Bi-Li расчетными методами является чрезвычайно сложной задачей, т.к. это потребовало бы анализа «конкуренции» более четырех фаз.

В главе 3 проведено сравнение теоретических модельных оценок термодинамических свойств водорода в расплаве системы Pb-Li-H с экспериментальными наблюдениями, а также показана возможность распространения координационно-кластерной модели для бинарного раствора на систему из трех металлических компонентов и водорода.

Координационно-кластерная модель позволяет на основании термодинамических данных для бинарных систем рассчитывать термодинамические характеристики растворенного неметаллического компонента (водорода) в четырехкомпонентной системе. Предполагается, что атомы водорода в расплаве трех металлов Pb, Bi и Li занимают позиции внедрения с

координационным числом z . Каждый атом водорода в расплаве в качестве ближайших соседей имеет j атомов Pb, k атомов Bi и l атомов Li ($l=z-j-k$). Расплав содержит $(z+1)(z+2)/2=15$ видов таких конфигураций¹, которые называются кластерами и обозначаются $H \left[\text{Pb}_j \text{Bi}_k \text{Li}_l \right]$. Термодинамические свойства водорода в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров различного состава и зависят также от термодинамических параметров растворителя.

Для проверки применимости уравнений координационно-кластерной модели к расчету термодинамических характеристик растворов водорода в расплавах Pb-Li-Bi, было необходимо выбрать систему, для которой имеются достаточно надежные экспериментальные данные, описывающие зависимость константы Сивертса растворов водорода в жидкометаллическом расплаве от температуры и парциального давления водорода как функцию его содержания в расплаве. В качестве системы, для которой необходимые измерения были проведены в широком диапазоне концентраций металлических компонентов, была выбрана система Pb-Li-H.

Константа Сивертса является ключевым параметром, которым необходимо руководствоваться при выборе оптимального метода извлечения трития из расплава.

Известно, что водород растворяется в жидких металлах в атомарной форме, и его разбавленные растворы подчиняются закону Сивертса

$$p_{\text{H}_2}^{1/2} = K_S \cdot x_{\text{H}}, \quad (1)$$

где K_S - постоянная Сивертса, измеряемая в $[(\text{Па})^{1/2} / \text{мольная доля}]$.

Согласно координационно-кластерной модели коэффициент активности водорода в двойном расплаве выражается уравнением

$$\gamma_{\text{H}}^{-1} = \sum_{j=0}^z \frac{z!}{j!(z-j)!} \left[\frac{x_{\text{Pb}} \gamma_{\text{Pb(Pb-Li)}}^t}{\gamma_{\text{H(Pb)}}^{1/z}} \right]^j \cdot \left[\frac{x_{\text{Li}} \gamma_{\text{Li(Pb-Li)}}^t}{\gamma_{\text{H(Li)}}^{1/z}} \right]^l \cdot \exp\left(-\frac{j(z-j)h_B}{2RT}\right), \quad (2)$$

¹ В случае растворов водорода координационное число для атомов водорода $z=4$.

где j , $l=(z-j)$ - число атомов свинца и лития в первой координационной сфере атома водорода соответственно; z - число ближайших соседей атома водорода ($z=4$); $\gamma_{\text{H(Pb)}}$ и $\gamma_{\text{H(Li)}}$ - коэффициенты активности водорода в двойных системах Pb-H и Li-H соответственно; $\gamma_{\text{Pb(Pb-Li)}}$ и $\gamma_{\text{Li(Pb-Li)}}$ - коэффициенты активности Pb и Li в системе Pb-Li; x_{Pb} и x_{Li} - мольные доли Pb и Li в расплаве Pb-Li-H; t - параметр, учитывающий относительное ослабление прочности металлической связи для атомов, находящихся в первой координационной сфере вокруг атома водорода ($t = 0,25$); h_B - энергетический параметр, который является константой при данной температуре (для системы Pb-Li рекомендуется $h_B = 4697$ Дж/моль, при этом значении наблюдается наилучшее соответствие теоретических оценок с помощью координационно-кластерной модели с экспериментом); R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Для разбавленных растворов (в этом случае γ не зависит от концентрации) выполняется соотношение

$$\gamma_{\text{H},M} = \frac{K_{\text{H},M}}{f_{\text{H}}^0}, \quad (3)$$

где индекс M соответствует одному из металлических компонентов (Pb или Li) и f_{H}^0 - фугитивность² водорода при температуре T и давлении p .

Комбинируя формулы (1) и (2), исключаем фугитивность f_{H}^0 и выражаем константу Сиверта для раствора водорода в системе Pb-Li через термодинамические данные для бинарных систем

$$K_{\text{H}}^{-1} = \sum_{j=0}^z \frac{z!}{j!(z-j)!} \left[\frac{x_{\text{Pb}} \gamma_{\text{Pb(Pb-Li)}}^t}{K_{\text{H(Pb)}}^{1/z}} \right]^j \cdot \left[\frac{x_{\text{Li}} \gamma_{\text{Li(Pb-Li)}}^t}{K_{\text{H(Li)}}^{1/z}} \right]^l \cdot \exp\left(-\frac{j(z-j)h_B}{2RT}\right), \quad (4)$$

где $K_{\text{H(Pb)}}$ и $K_{\text{H(Li)}}$ - константы Сиверта водорода в двойных системах Pb-H и Li-H соответственно.

² Фугитивность f данного газа (компонента газовой смеси) - такая функция давления p и температуры T , подстановка которой вместо давления (парциального давления) в термодинамические уравнения для идеального газа делает их справедливыми и для реального газа при рассматриваемых условиях.

На рис. 2 представлена экспериментальная и расчетная температурная зависимость константы Сивертса для растворов водорода в расплаве $Li_{17}Pb_{83}$. Следует отметить, что наблюдаемое в этой системе уменьшение константы Сивертса с ростом температуры также характерно для растворов водорода в чистом свинце (рис. 3). В тоже время для растворов водорода в чистом литии, характер изменения этого параметра принципиально иной (рис. 3) - константа Сивертса увеличивается с ростом температуры.

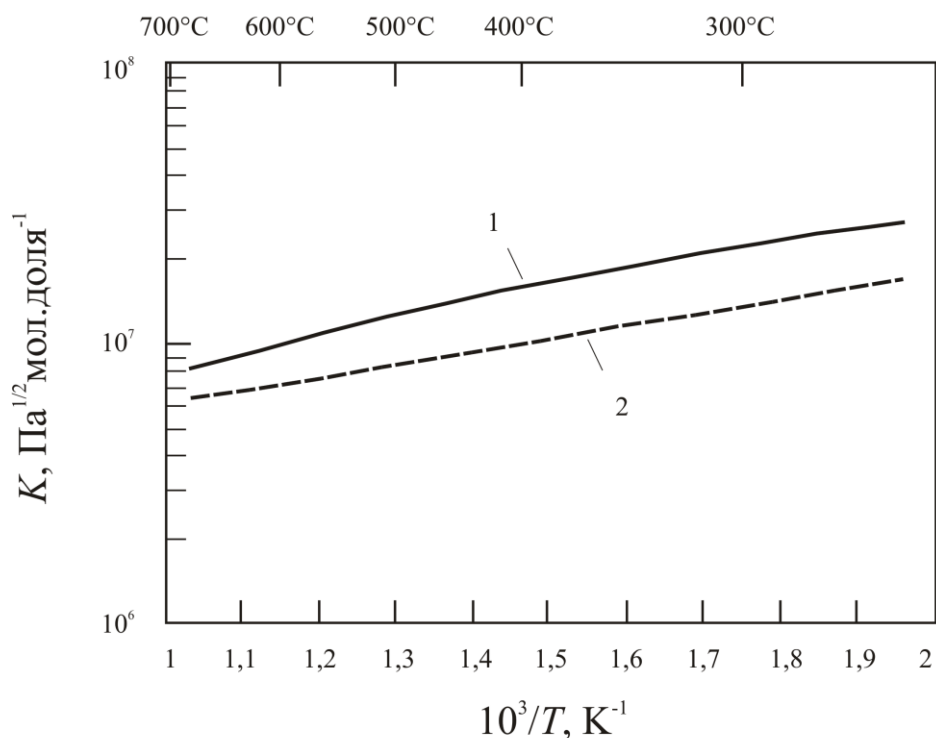


Рис. 2. Температурная зависимость константы Сивертса растворов водорода в расплаве $Li_{17}Pb_{83}$ (1 - расчет, 2 - эксперимент по данным работы Chan Y.C., Veleckis E. - J. Nucl. Mater. - 1984. - v. 122 - 123. - p. 935-940)

В данной работе также было проведено сравнение результатов расчета концентрационной зависимости константы Сивертса от содержания лития и изменения характера реакции растворения водорода с экспериментальными данными.

Для растворов водорода в тройных расплавах системы Pb-Bi-Li термодинамические данные в литературе не найдены.

Для константы Сивертса водорода в разбавленном растворе из трех металлических компонентов получено следующее уравнение

$$K_{\text{H}}^{-1} = \sum_{j=0}^z \sum_{k=0}^{z-j} C_z^j C_{z-j}^k \left[\frac{x_{\text{Pb}} \gamma_{\text{Pb(Pb-Bi-Li)}}^f}{K_{\text{H(Pb)}}^{1/z}} \right]^j \cdot \left[\frac{x_{\text{Bi}} \gamma_{\text{Bi(Pb-Bi-Li)}}^f}{K_{\text{H(Bi)}}^{1/z}} \right]^k \cdot \left[\frac{x_{\text{Li}} \gamma_{\text{Li(Pb-Bi-Li)}}^f}{K_{\text{H(Li)}}^{1/z}} \right]^l \cdot \exp \left[-\frac{jkh_{\text{Pb-Bi}} + klh_{\text{Bi-Li}} + jlh_{\text{Pb-Li}}}{2RT} \right], \quad (5)$$

где k - число атомов висмута в первой координационной сфере атома водорода соответственно; $K_{\text{H(Bi)}}$ - константа Сивертса водорода в двойной системе Bi-H; $\gamma_{\text{Pb(Pb-Bi-Li)}}$, $\gamma_{\text{Li(Pb-Bi-Li)}}$ и $\gamma_{\text{Bi(Pb-Bi-Li)}}$ - коэффициенты активности Pb, Li и Bi в системе Pb-Bi-Li соответственно; x_{Bi} - мольная доля Bi в расплаве Pb-Li-Bi-H; C_z^j - сочетания из z элементов по j ; $h_{\text{Pb-Bi}}$, $h_{\text{Bi-Li}}$ и $h_{\text{Pb-Li}}$ - энергетические параметры, которые являются константами для тройных систем Pb-Bi-O, Bi-Li-O и Pb-Li-O.

Используя данные по константам Сивертса водорода в системах Li-H, Pb-H, Bi-H и уравнения координационно-кластерной модели, была получена температурная зависимость константы Сивертса водорода в тройном расплаве Pb-Bi-Li (рис. 3).

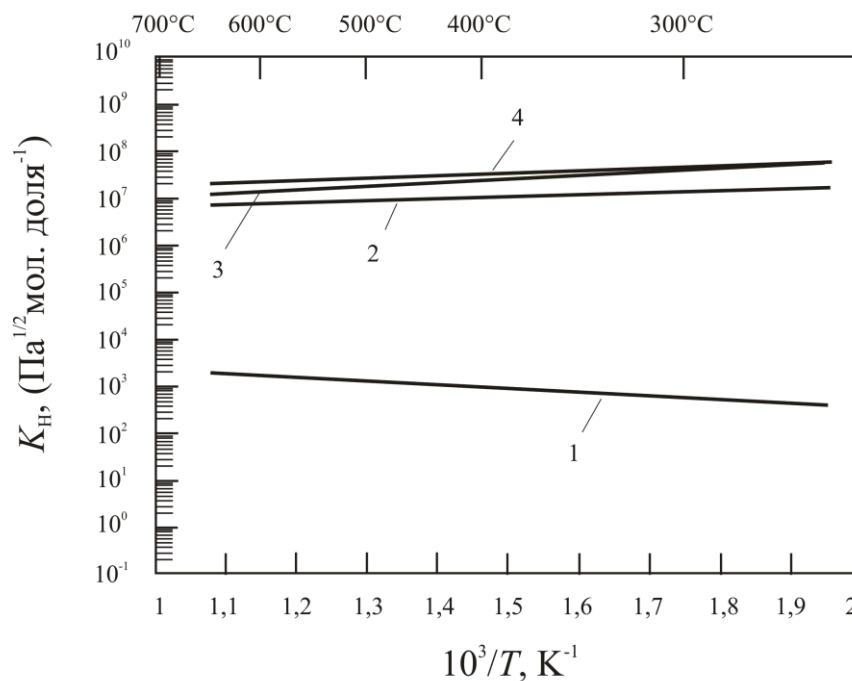


Рис. 3. Влияние температуры на константу Сивертса водорода в расплавах: 1 - литий; 2 - $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ (эксперимент по данным работы Chan Y.C., Veleckis E. - J. Nucl. Mat. - 1984. - v. 122 - 123. - p. 935-940); 3 - свинец; 4 - $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ (расчет)

Следует отметить, что наблюдаемое в тройной системе уменьшение константы Сивертса с ростом температуры также характерно для двойной эвтектики $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.

Как следует из приведенных графиков, константа Сивертса в тройном расплаве примерно на 5 порядков превышает соответствующие величины для растворов водорода в чистом Li. В то же время, константа Сивертса для растворов водорода в чистом свинце, в эвтектике Li-Pb и в тройном расплаве Pb-Bi-Li принимает близкие значения.

В настоящей работе предполагалось, что в нашей тройной системе также как и в системе Pb-Li (рис. 4) существует двухфазная область, и выпадение гидрида начинается, когда концентрация водорода α -фазе достигнет максимума.

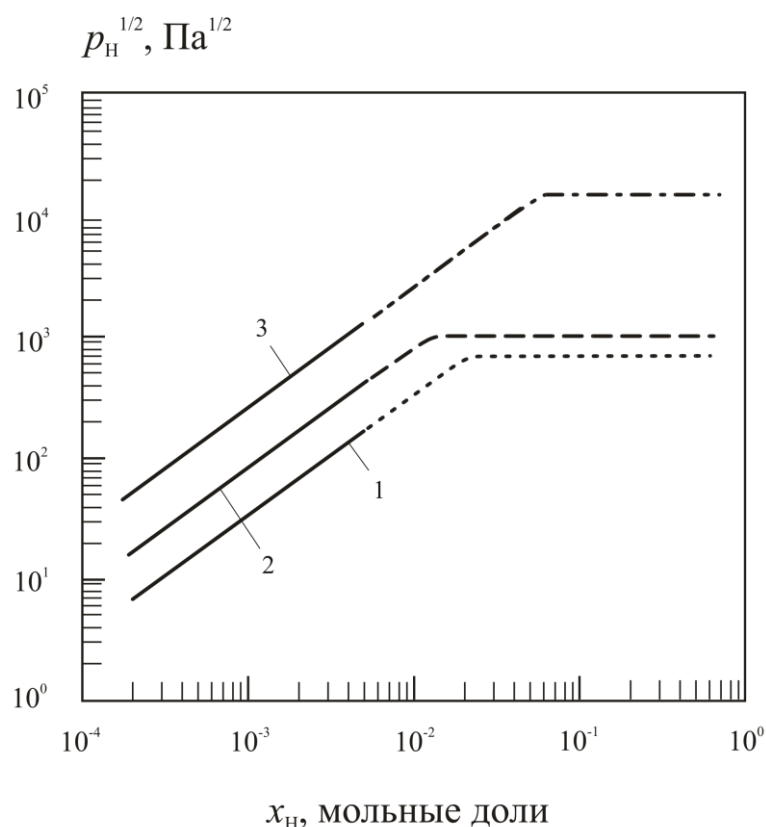


Рис. 4. Зависимость парциального давления водорода над расплавами при 794 К от содержания водорода:

1 - $\text{Li}_{59}\text{Pb}_{41}$ (расчет), 2 - $\text{Li}_{59}\text{Pb}_{41}$ (эксперимент по данным работы Schumacher R., Weiss A. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* - 1990. - v. 94. p. 684-691); 3 - $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ (расчет)

Исходя из энергии Гиббса образования гидридов лития, свинца и висмута, было сделано предположение, что в тройном расплаве при достижении предельной концентрации водорода, также как и в эвтектике Li-Pb, будет выпадать гидрид лития. По уравнениям координационно-кластерной модели расчетным путем была получена зависимость парциального давления водорода над расплавом Pb-Bi-Li от концентрации водорода. При каждой температуре изменение давления водорода при увеличении его концентрации в расплаве ограничено величиной равновесного давления образования гидрида лития. Также как и для двойной эвтектики $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, при переходе в двухфазную область, давление водорода перестает расти с увеличением его содержания в системе (рис. 5).

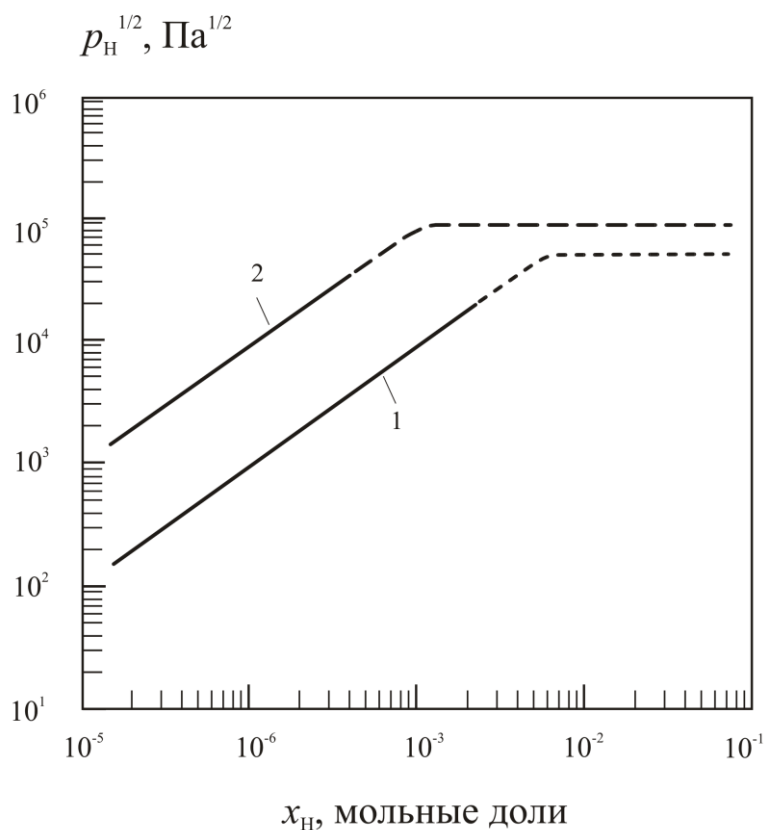


Рис. 5. Зависимость парциального давления водорода над расплавом от содержания водорода (расчет) при 794 К:
 1 - $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$; 2 - $\text{Pb}_{38}\text{Bi}_{47}\text{Li}_{15}$

Расчет равновесного давления образования гидрида лития над раствором водорода в расплаве Pb-Bi-Li проводился по следующему уравнению:

$$\frac{1}{2} \ln(p_{\text{H(Pb-Bi-Li)}}) = \frac{1}{2} \ln(p_{\text{H(Li)}}) - \ln(x_{\text{Li}} \cdot \gamma_{\text{Li(Pb-Bi-Li)}}), \quad (6)$$

где $p_{\text{H(Pb-Bi-Li)}}$ - равновесное давление образования гидрида лития над раствором водорода в расплаве Pb-Bi-Li; $p_{\text{H(Li)}}$ - равновесное давление образования гидрида лития над раствором водорода в чистом Li; x_{Li} - концентрация лития в металлическом расплаве Li-Pb; $\gamma_{\text{Li(Pb-Bi-Li)}}$ - коэффициент термодинамической активности Li в расплаве Pb-Bi-Li.

На основании полученных данных о величине равновесного давления образования гидрида лития в тройной системе, можно сделать предположение, что данное давление не будет достижимо в реальных условиях.

На рис. 6 представлены температурные зависимости растворимости водорода в жидкометаллических расплавах, полученные по уравнениям координационно-кластерной модели для тройной системы и эвтектики Pb-Li при давлении в 1 атм.

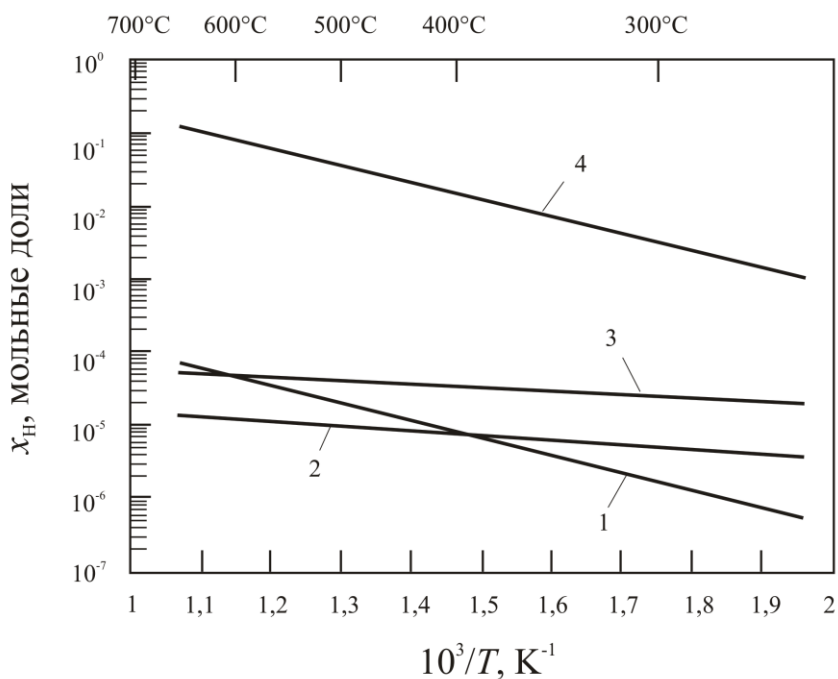


Рис. 6. Температурная зависимость растворимости водорода в металлических расплавах: 1 - свинец; 2 - тройной сплав $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ (расчет); 3 - эвтектический сплав $Li_{17}Pb_{83}$ (расчет); 4 - литий

В главе 4 координационно-кластерная модель была применена к расчетам термодинамических свойств растворов кислорода в расплавах системы Pb-Bi-Li.

Известно, что коррозия конструкционных материалов в расплавах, содержащих свинец, в значительной степени управляется процессами образования и разрушения оксидных пленок на поверхности этих материалов. В случае разрушения оксидных пленок, примесь кислорода может усиливать коррозионное воздействие жидкого металла как за счет увеличения концентрации насыщения основных компонентов конструкционного материала, так и в результате активизации процессов, ускоряющих переход атомов (этих компонентов) через приграничный слой жидкого металла.

Основываясь на экспериментальных данных по исследованию влияния неметаллических примесей на коррозию конструкционных материалов в двойной эвтектике $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, было сделано предположение о том, что наиболее коррозионно-активной в тройном расплаве Pb-Bi-Li ($x_{\text{Pb}}=34\%$ (ат.), $x_{\text{Bi}}=43\%$ (ат.) и $x_{\text{Li}}=23\%$ (ат.)) должна быть примесь кислорода.

В настоящей работе было сделано предположение, что величина предельной концентрации кислорода в тройном расплаве при данной температуре будет определяться началом выпадения из жидкой фазы оксида Li_2O , т.к. из трех оксидов Li_2O , Bi_2O_3 и PbO наиболее отрицательным значением энергии Гиббса на один моль кислорода характеризуется именно оксид лития.

По результатам расчетов был построен график температурной зависимости предельной концентрации кислорода в тройном расплаве $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ (рис. 7).

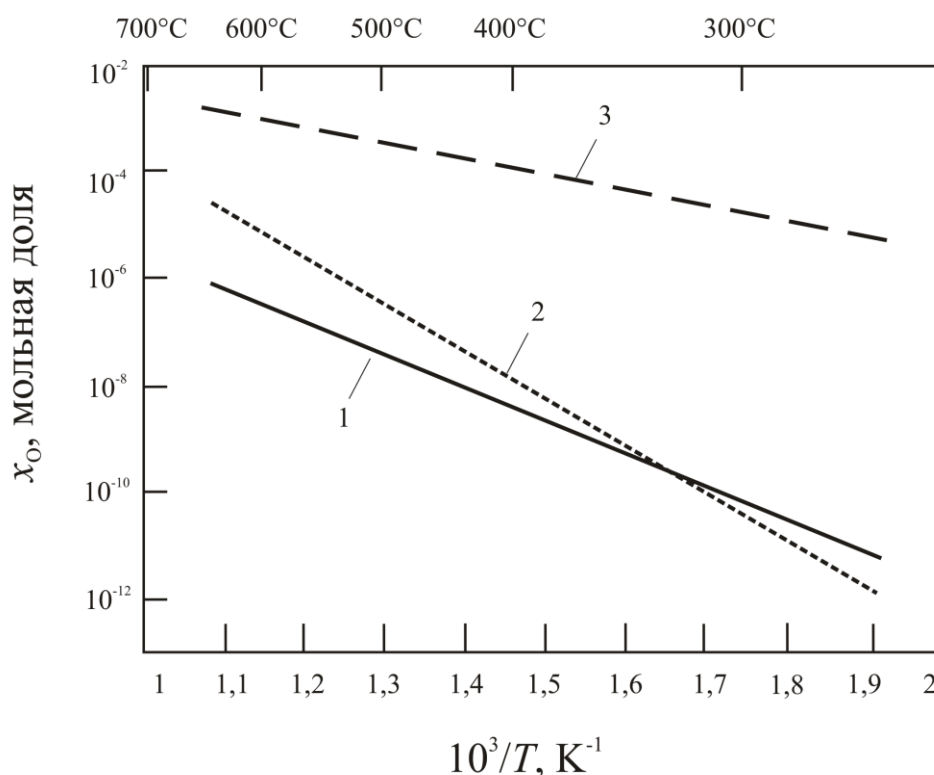


Рис. 7. Температурная зависимость растворимости кислорода в металлических расплавах: 1 - эвтектический сплав $Li_{17}Pb_{83}$ (эксперимент по данным работы Moriyama H., Tanaka S., Sze D.K. // *Fusion Eng. & Des.* - 1995. - v. 28. - p. 226-239); 2 - тройной сплав $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ (расчет); 3 - литий

Полученные данные по растворимости кислорода были использованы для оценки пороговых концентраций кислорода, необходимых для образования оксидов компонентов конструкционных материалов, а также иттрия и лантана.

Растворенный в жидкой фазе 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. Из литературных источников известно, что в эвтектике $Li_{17}Pb_{83}$ происходит образование таких тройных соединений, как $LiCrO_2$, Li_3NbO_4 , и др. В настоящей работе, используя значение энергии Гиббса образования Li_3NbO_4 , была получена температурная зависимость пороговой концентрации образования этого соединения в расплаве $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$.

Очевидно, что если значения пороговой концентрации образования оксида при данной температуре превышают величину растворимости ки-

слорода в расплаве, то данный оксид будет восстанавливаться, т.е. он не может находиться в равновесии с расплавом. И наоборот.

Таким образом, результаты расчета пороговых концентраций можно сравнить со значениями равновесной концентрации кислорода в тройном металлическом расплаве $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ при 500-1000 К (рис. 8). Из данных, приведенных на рис. 8, следует, что образование Li_3NbO_4 на поверхности чистого ниобия возможно только при температурах выше 650 К.

Расчеты показали, что термодинамическая стабильность двойных оксидов, таких как Fe_3O_4 , SiO_2 , NbO ниже чем у оксида лития, следовательно, данные соединения не могут существовать в равновесии с тройным расплавом. Образование двойных оксидов, таких как Ti_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и La_2O_3 происходит при концентрации кислорода, меньшей, чем та, которая необходима для образования Li_2O в рассматриваемом диапазоне температур.

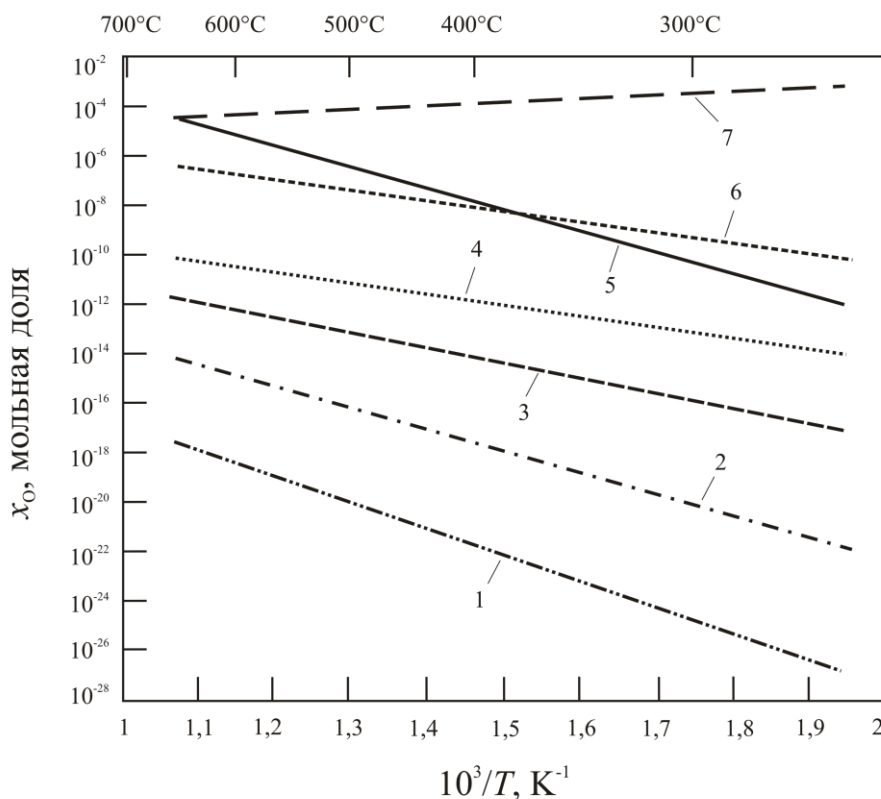


Рис. 8. Температурная зависимость минимальной концентрации кислорода x_O в расплаве $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$, необходимой для образования двойных и тройных оксидов; 1 - Y_2O_3 ; 2 - La_2O_3 ; 3 - ZrO_2 ; 4 - Ti_2O_3 ; 5 - концентрация насыщения кислорода в $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ (расчет); 6 - Li_3NbO_4 ; 7 - NbO

Известно, что одним из механизмов коррозии конструкционного материала, является растворение его компонентов в металлическом расплаве. Поэтому, для оценки совместимости конструкционного материала с тройным расплавом $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ в настоящей работе были получены данные по растворимости его компонентов в жидкой фазе.

Для проверки правомерности, используемого в настоящей работе теоретического подхода, были получены температурные зависимости растворимости железа, хрома и никеля в двухкомпонентных расплавах $Li_{17}Pb_{83}$ и $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$. Сравнение экспериментальных данных с полученными расчетным путем показало, что данные зависимости качественно хорошо согласуются друг с другом.

Показано, что по убыванию величины растворимостей основных компонентов хромоникелевой стали (Fe, Cr, Ni) расплавы расположились следующим образом: $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$, $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$, $Li_{17}Pb_{83}$. Величины растворимостей основных компонентов хромоникелевой стали в расплавах $Li_{17}Pb_{83}$ и $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ принимают близкие значения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе координационно-кластерной модели расплавов разработан метод расчета постоянной Сивертса растворов водорода в системах Pb-Li и Pb-Bi-Li в широком диапазоне концентраций и температур.
2. Проведена сравнительная оценка результатов расчета константы Сивертса водорода и величины равновесного давления образования гидрида лития в металлических расплавах с экспериментальными данными для всего диапазона концентраций металлических компонентов в системе Pb-Li-H. Имеет место удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментальными данными.
3. Проведенные расчеты показали, что термодинамические характеристики (константа Сивертса, предельная концентрация) растворов водорода в трехкомпонентном расплаве $Pb_{34}Bi_{43}Li_{23}$ близки к соответствующим характеристикам двойной эвтектики $Li_{17}Pb_{83}$.

4. При содержании лития, равном 50 % (ат.) в тройном расплаве ($x_{\text{Pb}}: x_{\text{Bi}}=44,5:55,5$) наблюдается изменение характера реакции растворения водорода. Реакция из эндотермической становится экзотермической с увеличением содержания лития.
5. Сравнение экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик растворов водорода в системах Pb-Li-H и Pb-Bi-Li-H позволяет сделать вывод о том, что в расплаве $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ при каждой температуре давление водорода при увеличении его концентрации в расплаве ограничено величиной равновесного давления образования гидроксида лития. При увеличении содержания лития в тройном расплаве Pb-Bi-Li значение равновесного давления образования гидроксида лития убывает.
6. По величине растворимости кислорода в жидкой фазе в диапазоне температур 300-750°C, расплавы можно расположить в порядке убывания: литий, висмут, свинец, $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$, $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$. При этом на основании имеющихся экспериментальных данных можно заключить, что уровень кислорода в расплавах $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ и $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ будет определяться началом выпадения оксида лития из расплава, как самого термодинамически устойчивого в этих условиях соединения.
7. Разработана методика расчета пороговых концентраций кислорода, необходимых для образования оксидов компонентов конструкционных материалов, а также оксидов иттрия и лантана. Расчеты по уравнениям координационно-кластерной модели показали, что среди двойных оксидов в равновесии с тройным расплавом $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ могут существовать следующие оксиды: Ti_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 и Li_3NbO_4 .
8. Тройной расплав $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ будет восстанавливать оксидные пленки на поверхности конструкционных материалов. Способ защиты от коррозии методом образования пассивирующих пленок для данного теплоносителя не применим, как и в случае эвтектики $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$.

9. Величины растворимостей основных компонентов хромоникелевой стали (Fe, Cr, Ni) в расплавах $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ и $\text{Pb}_{34}\text{Bi}_{43}\text{Li}_{23}$ в диапазоне температур 350-700°C принимают близкие значения.

Основные публикации по теме диссертации

1. Красин В.П., Союстова С.И. Использование параметров взаимодействия для анализа изотермического массопереноса в металлических расплавах // Машиностроение и инженерное образование. - 2008. - № 4. - с. 25-29.
2. Красин В.П., Союстова С.И. Анализ взаимодействий в расплавах Na-O-H с помощью координационно-кластерной модели // В сб. научных трудов «Научная сессия МИФИ-2009». В 6 т. Ядерная физика и энергетика. М.: НИЯУ МИФИ, 2009. - т. 2. - с. 209-212.
3. Союстова С.И., Красин В.П., Арнольдов М.Н. Влияние небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций // В сб. тезисов докладов на межведомственном семинаре «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» (Теплофизика-2009). Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, 2009. - с. 50-52.
4. Красин В.П., Союстова С.И. Координационно-кластерная модель для расчета константы Сиверта растворов водорода в расплавах системы Pb-Bi-Li // Перспективные материалы. - 2010. - № 3. - с. 38-43.
5. Красин В.П., Союстова С.И. Образовательный процесс и роль жидких металлов в энергетике будущего // В сб. тезисов докладов Международной школы-семинара «Физика в системе высшего и среднего образования России» / Под ред. проф. Г.Г. Спирина – М.: АПР, 2010. - с. 173-175.
6. Союстова С.И., Красин В.П., Арнольдов М.Н. Влияние небольших добавок лития на температуру ликвидуса системы свинец-висмут-литий в ограниченном диапазоне концентраций // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 2010. - № 2. - с. 151-155.
7. Красин В.П., Союстова С.И., Арнольдов М.Н. Прогнозирование термодинамических свойств разбавленных растворов кислорода в тройном

расплаве Pb-Bi-Li // В сб. тезисов докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Теплофизика-2010). Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, 2010. - с. 75-79.

8. Красин В.П., Союстова С.И. Использование координационно-кластерной модели для расчета константы Сивертса в разбавленных растворах системы Pb-Bi-Li-H // Ядерная физика и инжиниринг. - 2010. - т. 1. - № 2. - с. 123-129.

9. Красин В.П., Союстова С.И. Термодинамика разбавленных растворов кислорода в тройных расплавах Pb-Bi-Li // Известия МГИУ. - 2010. - № 3. - с. 6-10.