

О СОСТОЯНИИ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

В.А. Морозов, А.В. Морозов

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Выполнен анализ состояния примесей в щелочных металлах и свинце методом компенсационного эффекта. Показано, что компенсационный закон позволяет оценить форму существования растворенных веществ в расплавах и энтропийное различие растворителей. Компенсационная зависимость является следствием линейной обработки данных эксперимента для любых линейно представляемых характеристик.

Многочисленные работы по кинетическим явлениям и процессам в газах, жидкостях и твердых телах, таким как диффузия, перенос заряда, кинетика химических реакций, термическая инактивация бактерий и т.п. [1–5] посвящены странно, на первый взгляд, результату обработки данных с помощью уравнения Аррениуса, который назван компенсационным законом (эффектом) или правилом Мейера-Нелдела [1]. Эффект состоит в том, что коэффициенты уравнения Аррениуса A_0 (предэкспоненциальный множитель) и E (энергия активации) связаны между собой соотношением

$$\ln A_0 = \ln A_0^* + E / RT^*, \quad (1)$$

где A_0^* – константа; T^* – величина, называемая температурой компенсации, – характеристическая постоянная рассматриваемого процесса; R – газовая постоянная.

Анализ и обсуждения этого закона привели к выводу, что он является следствием линейной обработки экспериментальных данных [1]. Со своей стороны уточним: и следствием метода наименьших квадратов (МНК), и других методов линейной обработки данных.

Прежде всего отметим, что правило Мейера-Нелдела (1) подобно зависимости между коэффициентами линейного уравнения

$$y = a - bx, \quad (2)$$

возникающей при вращении этой линии относительно любой точки с координатами (x_0, y_0) . Тогда

$$\left. \begin{aligned} a &= y_0 + x_0 b \\ da/db &= x_0 \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

При обработке данных методом наименьших квадратов происходит практически то же самое. Линия МНК строится по двум точкам, расположенным близко друг к другу

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} ; \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (4)$$

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} ; \langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i}. \quad (5)$$

Для равномерного распределения n экспериментальных точек на оси абсцисс относительное расстояние между $\langle x \rangle$ и \bar{x} равно

$$\delta = \frac{\langle x \rangle - \bar{x}}{\Delta x(n-1)} = \frac{2}{1 + \frac{2x_1}{x_n - x_1}} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (i-1)^2}{n(n-1)^2} - \frac{1}{4} \right]. \quad (6)$$

Поскольку $\bar{x} = x_1 + \frac{\Delta x(n-1)}{2}$, то чем дальше координата первой точки x_1 от начала координат, чем меньше интервал $(x_n - x_1)$ и чем больше n , тем ближе друг к другу $\langle x \rangle$ и \bar{x} и тем больше разброс коэффициентов a и b при вариациях случайных отклонений y_i . При этом линия (2) вращается вокруг точки, близкой к (\bar{y}, \bar{x}) , производя компенсационную зависимость коэффициентов.

Наиболее ярко это демонстрирует линейный вариант бутстреп-метода порождения псевдоэкспериментальных точек, применяемый для увеличения статистической значимости ограниченных экспериментальных данных [6].

Для n точек методом МНК находится регрессионная зависимость, в каждой точке определяются отклонения от этой линии Δy_i , далее методом случайной выборки из таблицы отклонений для каждой точки назначаются новые отклонения и по новым ординатам y_i строится линия регрессии и т.д. В результате получается компенсационная зависимость $a(b)$ с плотным ядром наиболее вероятных значений коэффициентов a и b и интервалов их отклонений. При этом, как бы мы не переставляли Δy_i , $\sum_{i=1}^n y_i = \text{const}$, меняется только $\langle y \rangle$. Поэтому все аппроксимирующие линии вращаются около неподвижной точки (\bar{x}, \bar{y}) .

Компенсационный эффект при совместной обработке данных различных исследователей по результирующему наклону отличается от наклонов отдельных данных вследствие несовпадения интервалов исследования, положения средней точки на оси абсцисс и числа экспериментальных точек. Именно он нас будет интересовать в дальнейшем, а не наклон отдельных данных, который является просто эффектом обработки. Ниже мы рассматриваем растворимость элементов в жидких металлах.

Растворимость или линию ликвидуса принято представлять в следующем линейном виде

$$\ln x_i = \frac{\overline{\Delta S}_i}{R} - \frac{\overline{\Delta H}_i}{RT}, \quad (7)$$

где x_i – атомная доля растворяемого элемента (i) в растворе; $\overline{\Delta S}_i, \overline{\Delta H}_i$ – относительные парциальные избыточная энтропия и энтальпия растворения компонента (i).

Компенсационная зависимость данных, обработанных по уравнению (7), имеет вид:

$$\overline{\Delta S}_i = \overline{\Delta S}_{i0} + \frac{\overline{\Delta H}_i}{T_i^*}, \quad (8)$$

а при совместной обработке (m) групп данных

$$\sum_{j=1}^m \overline{\Delta S}_{ij} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \overline{\Delta S}_{ij}^0 + \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{\overline{\Delta H}_{ij}}{T_{ij}^*}. \quad (9)$$

Вследствие того, что наклон зависимости (9) для каждого растворяемого вещества может различаться по причине индивидуальности средних значений энтропии и энтальпии, мы полагаем, что этот наклон должен содержать в себе некоторую физическую сущность, а правило Мейера-Нелдела может быть использовано в качестве метода выявления ее. Для иллюстрации приведем компенсационный закон растворимости некоторых элементов в натрии (рис. 1). Исходные данные взяты из работ [7–9].

Чтобы получить компенсационную зависимость, надо иметь либо множество уравнений (7), что возможно в ограниченном числе случаев, например, для водорода и кислорода в натрии, либо знать экспериментальные значения функции, пусть даже в ограниченном объеме, и применить какой-либо специальный прием обработки для перехода от статистики экспериментальных точек к статистике коэффициентов уравнения (7). Для этого может быть использован метод последовательных пар точек (метод локальных уравнений), в котором по каждой паре точных координат экспериментальных значений измеряемой величины находятся локальные коэффициенты уравнения (7) в последовательности (1 – 2), (2 – 3), ..., (($n - 1$) – n). Такая обработка позволяет выявить возможную зависимость $\overline{\Delta H}_i(T)$. В расширенном методе локальных уравнений, когда уравнения находятся по любой паре точек из n , зависимость $\overline{\Delta H}_i(T)$ масштабируется.

Чем определяется наклон компенсационной зависимости коэффициентов уравнения растворимости (7) для каждого вещества? Опираясь на одно из определений энтропии [10],

$$S = k \cdot \ln \frac{\Delta p \cdot \Delta q}{(2\pi h)^s} \quad (10)$$

(где $\Delta p \cdot \Delta q$ – малый объем фазового пространства подсистемы (в нашем случае растворенного вещества), соответствующий значениям ее координат q_i и импульсов p_i , лежащим в интервалах Δq и Δp ; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; s – размерность фазового пространства), мы предположили, что наклон связан с молярной массой структурных единиц растворенного вещества в растворе (кластеров), из которых образуются и зародыши новой фазы на линии ликви-

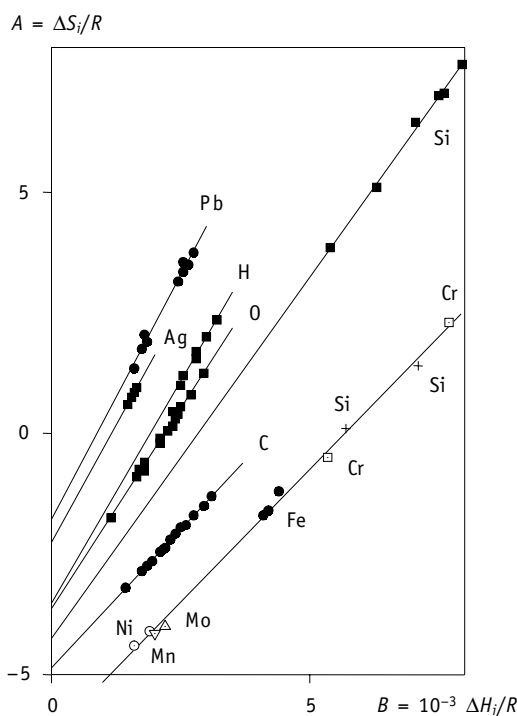


Рис.1. Компенсационный эффект растворимости некоторых элементов в натрии

са. Поскольку $\Delta p \sim M_i$, то энтропия растворения должна быть пропорциональна

$$\frac{\Delta S_i}{R} \propto n \ln M_i, \quad (11)$$

где M_i – средняя молярная масса структурной единицы растворенного вещества, ибо локально энтропия не определена; n – коэффициент.

Подобная эмпирическая зависимость энтропии твердых соединений от их массового числа приведена в [11].

Построив зависимости $10^3/T^* = f(\lg M)$ для растворов различных элементов в натрия (по данным [7–9]), литии ([12]), эвтектическом сплаве натрия–калий ([13]) и в свинце ([14–17]), получили данные, приведенные в табл. 1 и на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что эти зависимости для растворов примесей в щелочных металлах и в свинце представляют собой прямые, исходящие из начала координат, и отличаются лишь коэффициентом n при $\lg M$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Li, Na, NaK}_3 : \quad \frac{10^3}{T^*} = \lg M \\ \text{Pb} : \quad \frac{10^3}{T^*} = 0.5 \lg M \end{array} \right\} \quad (12)$$

В табл. 1 и на рис. 2 представлена выборка систем, обработанных методом компенсационного эффекта, однако и она позволяет выделить два момента:

- 1) во всех исследованных жидких металлах растворенные элементы могут находиться в двух состояниях – в форме соединений с растворителем, характерной для низкотемпературной области существования раствора, и в элементарной – преимущественно в высокотемпературной области;

2) щелочные металлы и свинец различаются по вкладу молекулярной массы растворенного вещества в энтропию растворения. Если сопоставить коэффициенты n при $\lg M$ с числом колебательных степеней свободы, разрешенных для растворенных веществ в расплавах, то для примесей в щелочных металлах возможны два типа колебаний: предположим, продольные и поперечные, $n = 1$; а для примесей свинца только одна мода ($n = 0.5$). Это позволяет сделать вывод, что щелочные металлы и свинец с микроскопической точки зрения представляют собой два разных типа растворителей.

Для теории и практики важно знать, в какой форме находятся примеси в расплавах. Компенсационный анализ дает основание предположить, что в низко-

$dA/dB = 10^3/T^*$

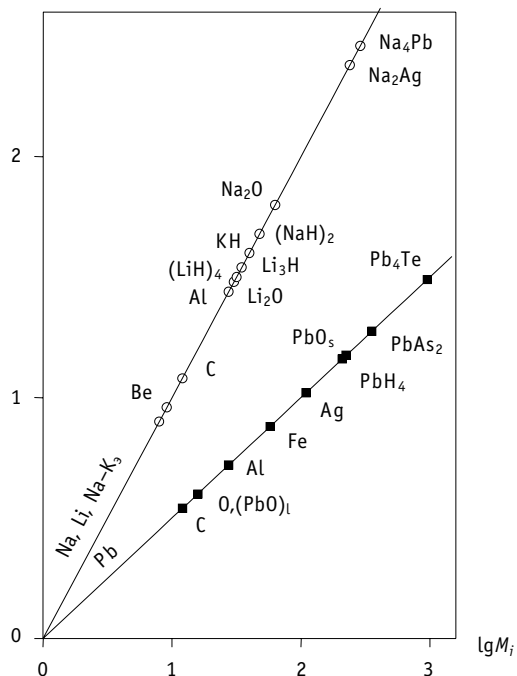


Рис. 2. Зависимость обратной температуры компенсации от массового числа структурных элементов растворов примесей в натрия, литии, свинце и эвтектическом сплаве Na–K

Таблица 1

Зависимость температуры компенсации T^* от молекулярной массы растворенного вещества в Li, Na, NaK₃ и Pb

Растворитель	Растворенное вещество	$10^3/T^*$	$\lg M_{\text{элемента}}$	$\lg M_{\text{соединения}}$	n	Форма примеси в расплаве	Примечание
Li	H	1.50	0	1.502	1	(LiH) ₄	
	N	1.54	1.146	1.542	1	Li ₃ N	300–550°C
	O	1.475	1.204	1.475	1	Li ₂ O	
Na	H	1.68	0	1.681	1	(NaH) ₂	
	C	1.08	1.079	–	1	C	
	O	1.79	1.204	1.792	1	Na ₂ O	
	Si	1.45	1.447	–	1	Si	
	Pb	2.47	2.316	2.4675	1	Na _{3,75} Pb	
	Ag	2.19	2.033	2.187	1	Na ₂ Ag	
NaK ₃	H	1.6	0	1.603	1	KH	Насыщ. и ненасыщ. р-р
Pb	H	1.16	0	2.3247	0.5	PbH ₄	
	O	1.174	1.204	2.3487	0.5	PbO _s	$T < 886^\circ\text{C}$
		0.6	1.204	–	0.5	O ₂ (PbO) _l	$T > 886^\circ\text{C}$
	C	0.54	1.079	–	0.5	C	
	S	1.19	1.506	2.3789	0.5	PbS	
	Al	0.715	1.431	–	0.5	Al	$T > 660^\circ\text{C}$
		1.185	–	2.3695	0.5	PbAl	$T < 660^\circ\text{C}$
	Si	0.72	1.447	–	0.5	Si	
	Fe	0.87	1.747	–	0.5	Fe	$T > 600^\circ\text{C}$
		1.26	–	2.515	0.5	PbFeO ₄	$T < 600^\circ\text{C}$
	Ni	0.88	1.7686	–	0.5	Ni	
	As	1.63	1.8747	3.2654	0.5	Pb ₆ As ₈	$T < 462^\circ\text{C}$
		1.275	–	2.5528	0.5	PbAs ₂	$T > 462^\circ\text{C}$

Примечание: s – твердое состояние, l – жидкое.

температурной освоенной области применения жидкометаллических теплоносителей (550–600°C), важнейшие примеси (H, O, N, Me) находятся в молекулярной форме соединений с растворителем. Особенно интересны результаты анализа для водорода в жидких металлах. Если бы водород во всех означенных выше растворителях находился в элементарной форме (H , H^+ , H^-), как рассматривается во многих моделях и применяется в МД-расчетах, то, согласно правилу Мейера-Нелдела, для него не должно быть никакой компенсационной зависимости, т.к. $T_H^* \rightarrow \infty$. Однако реальные наклоны вполне конечны, поэтому водород, по-видимому, находится в форме молекулярных соединений: $\text{Li}-(\text{LiH})_4$, $\text{Na}-(\text{NaH})_2$, $\text{NaK}-\text{KH}$, $\text{Pb}-\text{PbH}_4$, как предписывает этот закон.

Компенсационный анализ систем с высокой растворимостью элементов, таких как Na–Pb, Na–Ag, Pb–Ag, Pb–As, Pb–Sb и других, выявляет как возможный состав кластера, так и температурную область его существования в соответствии с диаграммами состояния этих систем [14]. Таким образом, можно полагать, что этот метод дает определенную ориентацию в вопросах микросостояния примесей в расплавах.

Отметим еще два важных момента.

Во-первых, компенсационные зависимости для компонентов конструкционных сталей, растворенных в натрии (Fe, Cr, Ni, Mo, W, Nb, Si), выпадают из зависимости (14). Более того, независимо от молекулярной массы элемента, они имеют прак-

тически один и тот же наклон, близкий к углеродному $\frac{10^3}{T_c^*}$ (рис.1).

Последнее может быть свидетельством того, что они практически не растворяются в натрии при низких температурах ($T < 700^\circ\text{C}$) по причине ли взаимодействия с каким-либо растворимым элементом, геттером или носителем, например, с кислородом, углеродом, кремнием, или по причине нерастворимости вообще и возможности существования в расплаве лишь в кооперации с ними. На участие в этом процессе кремния указывает низкая растворимость этого элемента в натриевом контуре из нержавеющей стали, которая на пять порядков ниже его собственной растворимости в чистых условиях. На основании этого анализа высказано предположение, что растворимость переходных элементов в натрии неизвестна.

Во-вторых, представленные выше данные относятся к насыщенным растворам.

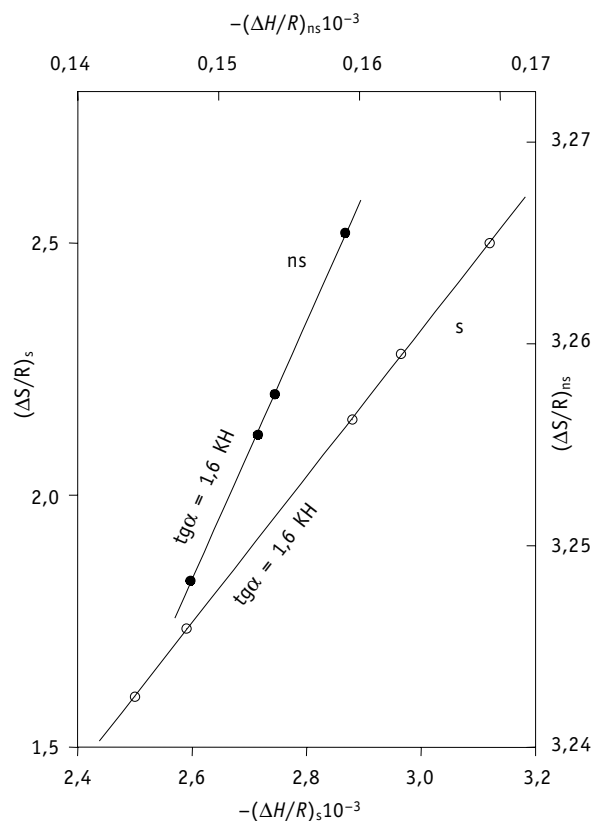


Рис.3. Сравнение наклонов ($tg \alpha$) компенсационной зависимости насыщенных (s) и ненасыщенных (ns) растворов водорода в эвт. сплаве NaK

Считается, что состояние примесей в насыщенном растворе такое же, как и в ненасыщенном. Однако может возникнуть возражение, что компенсационный эффект растворимости связан с флуктуациями массы избыточной фазы при отборе проб и, следовательно, он отражает состав избыточной фазы, а не состояние примеси в расплаве. Проверим на примере насыщенного и ненасыщенного растворов водорода в эвтектическом сплаве натрия и калия, так ли это. Для этого построим компенсационные зависимости растворимости водорода (s – насыщенный раствор)

и константы Сиверта $\left(\frac{x_H}{\sqrt{p_{H_2}}} \right)$ – ненасыщенный (ns) по данным, приведенным в статье [13]. На рис.3 дано это сравнение. Видно, что наклоны обеих зависимостей одинаковы и равны $\frac{10^3}{T_H^*} = 1.6$, что соответствует массе гидрида калия КН ($M_{KH} = 40.1$), который является равновесной фазой в эвтектике, насыщенной водородом. Вероятно, водород в сплаве растворен в виде молекулы КН. Поэтому можно полагать, что приведенное в табл. 1 состояние примесей в жидких металлах является формой существования их в расплавах независимо от того, насыщенный это раствор или нет.

Итак, «компенсационный» анализ данных по растворимости элементов в жидких металлах с определенной долей вероятности позволяет оценить не только форму существования примесей в растворах, но и энтропийное различие растворителей. В то же время следует признать, что приведенные выше оценки и зависимости в настоящий момент являются чисто эмпирическими.

Эта инициативная работа авторов посвящается Б.Ф. Громову, видному ученому, научному руководителю проектов известных атомных силовых установок.

Литература

1. Mialhe P. Comment on the thermodynamic compensation law// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1989. – V. 22.
2. Yelon A. and Movaghar B. Microscopic Explanation of the Compensation (Meyer-Neldel) Rule// Phys. Rev. Letters. – 1990. – V. 65. – № 5.
3. Магомедов М.Н. О компенсационных эффектах для процесса диффузии//ТВТ. – 2002. – Т. 40. – № 1.
4. Михайлов А.И., Лебедев Я.С. О природе компенсационного эффекта при рекомбинации радикалов в твердой фазе//ЖФХ. – 1968. – Т. XLII. – № 4.
5. Watanabe K., Ashida K. and Sonobe M. The compensation effect on diffusion constants of hydrogen in metals//J. Nucl. Mater. – 1990. – V. 173.
6. Куприянов В.М., Лукиш О.П., Образцов С.М., Шимкевич А.Л. Исследование параметров нелинейной модели БУТСТРЕП-методом/Препринт ФЭИ–2223. – Обнинск, 1991.
7. Козлов Ф.А., Загоруйко Ю.И. и др. Растворимость индивидуальных веществ в натрии/Препринт ФЭИ–510. – Обнинск, 1974.
8. Загоруйко Ю.И., Козлов Ф.А., Воробьева Т.А. Дополнительные данные по растворимости индивидуальных веществ в натрии/Препринт ФЭИ–2412. – Обнинск, 1997.
9. Ивановский М.Н. и др. Примесное состояние конструкционных материалов, натрия и эвтектического сплава натрия и калия: Обзор ФЭИ–0268. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1995.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976.
11. Венер Р. Термохимические расчеты. – М.: Изд. ин. лит., 1950.

12. *Иванов В.А., Соловьев В.А.* Растворимость элементов в литии.: Обзор ФЭИ–ОБ–35. – Обнинск, 1977.
13. *Арнольдов М.Н. и др.* Водород и сплавы натрия и калия// Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1999. – № 3.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем/Под ред. *акад. Н.П. Лякишева*. – М.: Машиностроение, 1966.
15. *Куприянов В.М. и др.* Статистический анализ данных растворимости кислорода в расплаве свинца/Препринт ФЭИ–2295. – Обнинск, 1992.
16. *Арнольдов М.Н.* Растворимость и коррозия конструкционных материалов в жидкометаллических теплоносителях (свинец, висмут и их сплавы).: Обзор ФЭИ–0288. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1999.
17. *Соловьев В.А., Комраков Т.С.* Растворимость элементов в жидком свинце.: Обзор ФЭИ–ОБ–38. – Обнинск, 1977.

Поступила в редакцию 1.09.2006

УДК: 621.039.534.6

Solid Phase Technology of Oxygen Regulation in Heavy Liquid Metal Coolants \P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, A.A. Simakov, V.S. Lanskih, A.Yu. Chaban, E.A. Machula; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 7 pages, 2 tables, 4 illustrations, – References, 9 titles.

The present work reflects results of investigations on substantiation of a method and means for maintenance of corrosion stability of steels in heavy lead-containing liquid metal coolants with reference to operation conditions of perspective nuclear power plants (BREST-OD-300, SVBR 75/100 etc.), various circulating stands, target accelerator-driven and technological static facilities.

УДК 621.039.534.6

Studies of Formation Processes and Performances of Lead and Lead-Bismuth Coolants Aerosols \P.N. Martynov, A.M. Posazhennikov, I.V. Yagodkin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 7 pages, 2 tables, 4 illustrations, – References, 2 titles.

The report presents the results of investigations of aerosol formation processes and the main characteristics of lead coolant aerosols in the enclosed gas space above its surface at different states of the interface liquid metal/gas and at jet issue of lead into atmosphere.

The study the morphology of generated lead aerosols special attention has been paid.

УДК 621.039.534.6

On Condition of Impurity in Liquid metals \V.A. Morozov, A.V. Morozov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 8 pages, 1 table, 3 illustrations, – References, 17 titles.

A condition of and lead is analyzed by a method of compensation effect. It is shown, that the compensation law allows to estimate the form of existence of the dissolved substances in alloys and entropy distinction of solvents. Compensation dependence is the consequence of linear data processing of experiment for any linearly represented characteristics.