

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

D. N. Kagan, G. A. Krechetova, É. Shpil'rain, Development and experimental verification of a method for assessment of consistency of the thermodynamic and structural properties of binary coolants based on systems of alkali metals, *TVT*, 2010, Volume 48, Issue 4, 531–535

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.81

March 16, 2025, 07:03:58



УДК 536.777+621.039.534+669.017.13

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ МЕТОДА ОЦЕНКИ СОГЛАСОВАННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2010 г. Д. Н. Каган, Г. А. Кречетова, Э. Э. Шпильрайн

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 20.05.2009 г.

На основе построения корреляционной функции концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0) = f(T, x_i)$ обоснован критерий оценки внутренней согласованности термодинамических и структурных свойств жидкометаллических сплавов, а также надежности экспериментальных данных об энергии Гиббса образования раствора ΔG , методов их аппроксимации и теоретических моделей, воспроизводящих поведение ΔG . Метод верифицирован для систем щелочных металлов Cs–Na, K–Na, Cs–K на основании данных термодинамического эксперимента по определению энергии Гиббса образования жидкометаллического раствора ΔG , лежащей в основе построения функции $S_{cc}(0)$. Данные о статическом структурном факторе $S(0)$, однозначно связанном с функцией $S_{cc}(0)$, получены по имеющимся в литературе результатам экспериментов по рентгеновской и нейтронной спектроскопии, включая данные по дифракции и малоугловому неупругому рассеянию.

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные и многокомпонентные жидкометаллические системы являются перспективными легкоплавкими теплоносителями для энергетических установок нового поколения — с атомными реакторами на быстрых нейтронах, а также в металлургии и химической технологии. Сохраняя все преимущества чистых жидких металлов по теплосъемным и теплоаккумулирующим свойствам, эти системы обладают дополнительными положительными качествами, а именно максимально широким температурным интервалом жидкой фазы (как в сторону высоких, так и в сторону предельно низких температур) и возможностью регулирования служебных характеристик варьированием компонентного состава [1].

Как и ряд легкоплавких систем тяжелых металлов, взаимные двойные и тройные щелочнометаллические сплавы имеют наиболее близкую перспективу применения благодаря своим уникальным свойствам. В частности, эвтектический сплав тройной системы Na–K–Cs (в атомных долях x_i : 0.139Na–0.435K–0.426Cs) имеет температуру кристаллизации 195 К, минимальную среди всех известных на Земле металлических жидкостей. Этот сплав является одновременно как высокотемпературным, так и низкотемпературным теплоносителем, остающимся жидким в любых земных условиях.

Критерием надежности данных о свойствах жидкометаллических систем является согласование термодинамических и структурных характеристик. Ниже анализируется возможность использования корреляционной функции концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0) = f(T, x_i)$ в качестве критерия внутренней согласованности и средства анализа особенностей свойств для построения замкнутого термодинамического описания жидкометаллических сплавов. Метод развит для систем с компонентами Na, K, Cs, по которым имеются данные термодинамического [2] и спектроскопического [3, 4] экспериментов.

МЕТОД

Статистическая термодинамика [5] дает возможность определить значение σ_i^2 (среднеквадратичная флуктуация концентрации в отдельной точке) как длинноволновый предел корреляционной функции концентрационных флуктуаций (структурного фактора концентрационно-концентрационных флуктуаций, или структурного фактора Бхатиа–Торнтонна) $S_{cc}(0)$. Этот предел является равновесным свойством системы и связан с интегральной (ΔG) и парциальной ($\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$) энергиями Гиббса образования раствора и соответственно с термодинамической активностью компонентов (a_i) уравнением

$$S_{cc}(0) = \sigma_i^2 = RT \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_i^2} \right)_{p,T}^{-1} = \quad (1)$$

$$= RT \left[\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial x_i} \right)_{p,T} / (1 - x_i) \right]^{-1} = \left[\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right)_{p,T} / (1 - x_i) \right]^{-1}.$$

В уравнении (1) при $x_i = 0$ и $x_i = 1$ функция $S_{cc}(0) = 0$, что отвечает тривиальному условию отсутствия концентрационных флуктуаций в чистом веществе. Для идеального раствора уравнение $S_{cc}^{ид}(0) = x_i(1 - x_i)$ отражает хаотическое распределение с минимально возможными концентрационными флуктуациями.

Продуктивность использования корреляционной функции концентрационных флуктуаций в качестве инструмента анализа и согласования термодинамических свойств взаимных жидкоталлических растворов обусловлена рядом следующих факторов.

Поскольку функция $S_{cc}(0)$ является дисперсией σ_i^2 концентрационных флуктуаций, она определяет (по мере роста) наличие в растворе концентрационных микронеоднородностей, затем флуктуаций большого масштаба и в конечном итоге стремление раствора к фазовому расслоению. Иными словами, увеличение $S_{cc}(0)$ по сравнению с $S_{cc}^{ид}(0)$, где наблюдается хаотическое распределение, свидетельствует о перестройке структуры ближнего порядка, т.е. об упорядочении раствора, предельным случаем которого является фазовое расслоение “жидкость–жидкость”, когда функция $S_{cc}(0)$ расходится. Таким образом, $S_{cc}(0)$ является критерием устойчивости раствора как гомогенной однофазной системы.

Поскольку вычисление функции $S_{cc}(0)$ связано с двойным дифференцированием энергии Гиббса образования раствора по концентрации, $S_{cc}(0)$ чрезвычайно чувствительна к особенностям поведения $\Delta G = f(x_i)$ и, следовательно, к точности ее определения и аппроксимации. В результате сравнение по этому критерию данных о ΔG , полученных различными методами, существенно более надежно, чем по самой ΔG . Таким образом, определение $S_{cc}(0)$ является эффективным средством проверки и согласования как экспериментальных данных, так и теоретических моделей, воспроизводящих поведение функции $\Delta G = f(x_i)$.

В свою очередь функция $S_{cc}(0)$ однозначно связана с длинноволновым пределом структурного фактора $S(0)$, который определяется в экспериментах по рентгеновской и нейтронной спектроскопии, включая данные по дифракции и малугловому неупругому рассеянию [3, 4]:

$$S(0) = \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} \left[\left(\delta - \frac{f_1 - f_2}{\langle f \rangle} \right)^2 S_{cc}(0) + \frac{\beta_T RT}{v} \right]. \quad (2)$$

В формуле (2) $\langle f \rangle = x_1 f_1 + x_2 f_2$, f_i – длинноволновой предел (волновой вектор $q = 0$) фактора атомного рассеяния для атома i ; $\langle f^2 \rangle = x_1 f_1^2 + x_2 f_2^2$; v – мольный объем; $\delta = (1/v)(\partial v / \partial x_2)_{p,T}$ – фактор зависимости мольного объема от концентрации; x_2 – мольная концентрация легкого компонента; $\beta_T = -(1/v)(\partial v / \partial p)_{T,x_i}$ – изотермическая сжимаемость раствора. Нормировка $S(q)$ осуществляется делением на $\langle f^2(q) \rangle$.

Таким образом, корреляционная функция концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0)$ является структурно-чувствительной величиной. Она может быть определена по данным независимых экспериментов – термодинамического и спектроскопического – и, следовательно, является критерием внутренней согласованности термодинамических и структурных свойств сплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Активность определялась через парциальные давления компонентов, измеряемые эффузионным методом по интенсивности их атомарных пучков. Поскольку кислород реагирует с расплавленным щелочным металлом, эффузионное отверстие не может быть приготовлено заранее. Поэтому эффузионное отверстие изготавливалось непосредственно в вакуумной камере электронно-лучевым импульсом (линейный электронный ускоритель расположен внутри камеры) после выхода эффузионной ячейки на рабочий температурный режим. Интервал давлений в эксперименте является промежуточным между кнудсеновским и гидродинамическим режимами истечения. Получено обобщенное выражение для эффузионного метода, которое включает в себя диапазон давлений за пределами применимости уравнения Герца–Кнудсена. Показано, что уравнение Герца–Кнудсена является частным случаем полученного обобщенного выражения. Описание экспериментального оборудования и методический анализ приведены в [2].

Результаты измерений представлены в таблице, где x_i – мольные доли, a_i – активность компонентов. Данные получены при температурах $400 \leq T \leq 450$ К и приведены к отсчетной изотерме метода $T_1 = 400$ К с использованием значений энтальпии образования в этой области [6]. Анализ источников методических погрешностей, остающихся после введения рассмотренных в [2] по-

Активность компонентов в бинарных сплавах щелочных металлов при 400 К, экспериментальные результаты (x_i — мольные доли, a_i — активность)

Cs—Na	x_{Na}	0.152	0.250				
	a_{Na}	0.302	0.463				
	a_{Cs}	0.863	0.779				
K—Na	x_{Na}	0.200	0.319	0.334	0.500	0.668	
	a_{Na}	0.358	0.475	0.493	0.658	0.741	
	a_{K}	0.833	0.753	0.735	0.639	0.531	
Cs—K	x_{K}	0.149	0.350	0.499	0.499	0.700	0.850
	a_{K}	0.159	0.366	0.496	0.493	0.687	0.843
	a_{Cs}	0.847	0.653	0.528	0.525	0.316	0.150

правок, а также систематических и случайных измерительных погрешностей позволяет оценить суммарную погрешность данных для среднего по интервалу концентраций значения активности величиной $\approx 5\%$.

В литературе имеется ряд экспериментальных работ, в которых определены парциальная мольная энергия Гиббса $\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i$ (химический потенциал) или активность компонентов a_i в рассматриваемых системах при температуре около $T = 400$ К. Величина $\Delta\bar{G}_{\text{Na}}$ образования интерметаллического раствора Cs—Na измерена методом электродвижущих сил (ЭДС) в работах [7–9]. В качестве мембран концентрационных ячеек использовался твердый электролит $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na^+ , обладающий униполярной проводимостью по ионам натрия. Исследованием спектров поглощения методом атомной абсорбции в работе [10] определены значения a_{Na} , a_{K} в системе K—Na. По данным спектроскопического эксперимента при 373 К получен статический структурный фактор $S(0)$, а затем рассчитана функция $S_{cc}(0)$ для систем Cs—Na [3] (рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов), K—Na и Cs—K [4] (рассеяние рентгеновских лучей).

Сравнение полученных результатов с литературными показывает вполне удовлетворительное соответствие, что позволяет сформировать общий массив данных и построить изотерму активности компонентов при $T_1 = 400$ К, $0 \leq x_i \leq 1$ для бинарных систем Cs—Na, K—Na, Cs—K. На рис. 1 в качестве примера представлены данные об активности Na в системе Cs—Na при указанной температуре.

АППРОКСИМАЦИЯ

Как правило, модельные теории не обеспечивают надежного описания одновременно всех термодинамических функций, а тем более их производных, особенно в области максимального упорядочения жидкометаллических систем (об-

ласть пика корреляционной функции концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0)$). Поэтому представляется целесообразным следующий способ аппроксимации энергии образования Гиббса: вклады энтальпийного члена ΔH (энтальпии образования, полученной из эксперимента) и энтропийного члена $T\Delta S$ (полученного как разница между экспериментальными величинами энтальпии образования и энергиями образования Гиббса) описываются отдельно. Каждый из вкладов аппроксимируется модельной теорией, которая адекватна именно этой части энергии образования Гиббса. Такой способ дает возможность надежного описания как энергетического, так и конфигурационного членов энергии образования Гиббса и в результате самой этой функции.

Энтропийный вклад представлен как сумма решеточного члена по теории Флори—Хаггинса [11], учитывающей большой размерный фактор

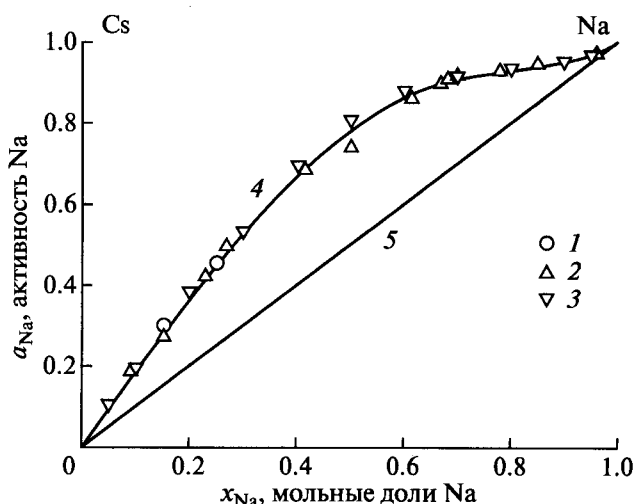


Рис. 1. Термодинамическая активность Na в сплаве Cs—Na при $T = 400$ К: 1 — данная работа; 2 — [7]; 3 — [8, 9]; 4 — аппроксимация по описанному в данной статье методу; 5 — идеальный раствор.

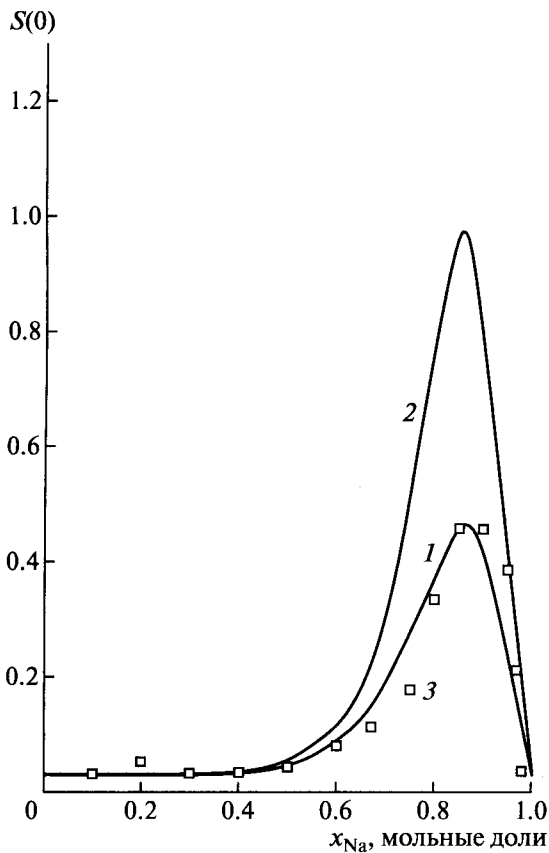


Рис. 2. Структурный фактор $S(0)$ для системы Cs–Na: 1 – расчет с аппроксимацией энергии Гиббса образования раствора по описанному в данной статье методу; 2 – расчет с аппроксимацией энергии Гиббса образования раствора по модели Флори–Хаггинса [11]; 3 – данные эксперимента по рентгеновской и нейтронной спектроскопии [3].

(фактор Юм–Розери v_i/v_j , где v_i и v_j – мольные объемы компонентов) в изучаемых системах (для системы Cs–Na $v_1/v_2 = 3$) и поправки на специфику жидкого состояния по модели твердосферной жидкости. Корректировочным параметром модели для лучшего воспроизведения экспериментальных значений $T\Delta S = \Delta H_{\text{эксп}} - \Delta G_{\text{эксп}}$ является небольшая концентрационная зависимость (не более 3% во всей области концентраций) радиусов твердых сфер.

Для описания энтальпии образования используется квазихимическая модель, предложенная Гуггенгеймом и развитая для данного класса жидкометаллических сплавов [6]. Эта модель учитывает изменение структуры ближнего порядка по сравнению с хаотическим распределением, а также концентрационную и температурную зависимости всех трех парных межчастичных взаимодействий. Найденная комбинация избыточных энергий межчастичного взаимодействия является почти линейной относительно концентрации.

Поэтому именно данная величина была выбрана корректировочным параметром модели при аппроксимации энтальпии образования $\Delta H_{\text{эксп}}$. Весьма высокая точность этой операции может быть достигнута даже при ограниченном наборе исследованных концентраций.

Полученная данным методом аппроксимирующая зависимость $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = f(T, x_i)$, которая для величины $\Delta \bar{G}_{\text{Na}}$ (в недавних работах [12–15] рассмотрены некоторые теоретические подходы к расчету энергии Гиббса щелочных металлов) представлена в виде активности Na на рис. 1, была использована для расчета функции $S_{cc}(0) = f(T, x_i)$ на изотерме 400 К во всем диапазоне концентраций.

Кроме того, применение данного метода позволило обеспечить граничным условием дифференциальное уравнение химической термодинамики [2], решение которого с учетом данных об энтальпии образования жидкометаллического раствора $\Delta \bar{H}_i$ [6] в качестве подынтегральной функции дает возможность определить энергию Гиббса $\Delta \bar{G}_i$ и, соответственно, $S_{cc}(0)$ указанных сплавов во всем рабочем диапазоне параметров состояния T и x_i : $400 \leq T \leq 1200$ К, $0 \leq x_i \leq 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 демонстрируется пример применения предложенного критерия оценки внутренней согласованности термодинамических и структурных свойств, а также надежности экспериментальных данных об энергии Гиббса образования раствора ΔG , методов их аппроксимации и теоретических моделей, воспроизводящих поведение ΔG в жидкометаллических сплавах. Вполне приемлемое согласие по структурному фактору $S(0)$ (и, соответственно, по корреляционной функции концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0)$) для полученных результатов (кривая 1) и данных эксперимента по рентгеновской и нейтронной спектроскопии [3] (точки) показывает физическую обоснованность термодинамических экспериментальных данных и способов их аппроксимации по изложенному выше методу.

На рис. 2 также демонстрируется существенно большая чувствительность функции $S_{cc}(0)$ и статического структурного фактора $S(0)$ для анализа надежности различных данных об энергии Гиббса образования раствора ΔG и их аппроксимации по сравнению с использованием функции ΔG как таковой. При весьма хорошем соответствии аппроксимации энергии Гиббса по рассмотренной схеме и по модели Флори–Хаггинса (ФХМ) [11] обнаруживается значительное отклонение результатов ФХМ (кривая 2) от внутренне согласо-

ванных данных (кривая 1 и точки по результатам спектроскопического эксперимента) применительно к структурному фактору $S(0)$ и, соответственно, к корреляционной функции концентрационных флуктуаций $S_{cc}(0)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен критерий оценки внутренней согласованности термодинамических и структурных свойств жидкометаллических сплавов, а также надежности экспериментальных данных об энергии Гиббса образования раствора ΔG , методов их аппроксимации и теоретических моделей, воспроизводящих поведение ΔG .

На примере системы Cs–Na показана продуктивность метода для бинарных жидких щелочно-металлических систем.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, при поддержке которого выполнена эта работа (грант № 08-08-00018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bystrov P.I., Kagan D.N., Krechetova G.A., Shpilrain E.E.* Liquid-Metal Coolants for Heat Pipes and Power Plants. N.Y.: Hemisphere, 1990. 272 p.
2. *Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Разработка и применение нового метода определения энергии Гиббса многокомпонентных систем щелочных металлов // ТВТ. 2007. Т. 45. № 6. С. 847.
3. *Visser E.G., Van der Lugt W., de Hosson J.Th.M.* Thermodynamic Calculation for Liquid Alloys with an Application to Sodium-Caesium // J. Phys. F: Metal Phys. 1980. V. 10. № 8. P. 1681.
4. *Abblas B.P., Van der Lugt W., Visser E.G., de Hosson J.Th.M.* Thermodynamic Calculation for the Liquid Systems Na–K, K–Cs and Li–Pb // Physica. 1982. V. 114B. № 1. P. 59.
5. *Бхатта А.Б.* Концентрационная корреляционная функция. В кн.: Жидкие металлы. М.: Metallurgy, 1980. С. 27.
6. *Kagan D.N., Krechetova G.A., Shpilrain E.E.* Two- and Three-Component Alkali-Metal Alloys with Controlled Properties as Advanced Working Fluids for LM-MHD Apparatus // Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 182 // Amer. Inst. Aeronautics and Astronautics, Inc. Reston, Virginia. 1998. P. 517.
7. *Ichikawa K., Granstaff S.M., Thompson J.C.* Chemical Potentials and Related Thermodynamics of Liquid Na–Cs Alloys // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 10. P. 4059.
8. *Neale F.E., Cusack N.E.* Thermodynamic Properties of Liquid Sodium–Caesium Alloys // J. Phys. F: Metal Phys. 1982. V. 12. P. 2839.
9. *Neale F.E., Cusack N.E.* Thermodynamic Model for Liquid Sodium–Caesium Alloys // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 61–62. P. 169.
10. *Cafasso F.A., Khanna V.M., Feder H.M.* Thermodynamic Properties and Ordering in Liquid Na–K Alloys // Advances in Physics. 1967. V. 16. P. 535.
11. *Марч Н., Тоси М.* Движение атомов жидкости. М.: Metallurgy, 1980. 296 с.
12. *Захарова О.Д., Семенов А.М.* Второй групповой интеграл цезия // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 59.
13. *Захарова О.Д., Петкогло Н.П., Семенов А.М.* Мало-константное полуэмпирическое уравнение состояния цезия // ТВТ. 2008. Т. 46. № 3. С. 374.
14. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий литий // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 231.
15. *Белащенко Д.К.* Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий натрий // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 522.