

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. Н. Каган, Г. А. Кречетова, Э. Э. Шпильрайн, Внутренне согласованное термодинамическое описание трехкомпонентных жидкометаллических систем при высоких температурах во всей области концентрационного треугольника, *ТВТ*, 2001, том 39, выпуск 6, 904–909

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.172

21 марта 2025 г., 06:45:52



УДК 536.777+621.039.534+669.017.13

ВНУТРЕННЕ СОГЛАСОВАННОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА

© 2001 г. Д. Н. Каган, Г. А. Кречетова, Э. Э. Шпильрайн

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 14.05.2001г.

Предложен метод исследования термодинамических свойств тройных жидкометаллических сплавов при высоких температурах во всей области концентрационного треугольника. Метод демонстрируется для тройной системы Na–K–Cs. Получены данные для энтальпии и энергии Гиббса образования сплава в диапазоне температур $200 \leq T \leq 1200$ К и концентраций $0 \leq x_{i(j,k)} \leq 1$. Результаты обнаруживают весьма тонкий эффект с ростом температуры – инверсию избыточной парциальной энергии Гиббса $\Delta \bar{G}_i^* = RT \ln \gamma_i$ (γ_i – коэффициент активности жидкого компонента) и изменение знака отклонения парциального давления, а также суммарного давления от соответствующих величин по закону Рауля. Полученные результаты могут являться интерпретацией имеющихся в литературе данных по независимым измерениям давления насыщения.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные жидкометаллические сплавы являются перспективными теплоносителями и рабочими телами для энергетики, металлургии, химической технологии, так как обладают максимально широким диапазоном температур жидкой фазы и возможностью регулирования необходимых характеристик.

Целью исследования является разработка метода внутренне согласованного термодинамического описания таких теплоносителей, в котором с единых позиций будут получены свойства как жидкой, так и паровой фаз во всем рабочем диапазоне температур и в области концентраций каждого из компонентов $x_{i(j,k)}$ от нуля до единицы. Такое описание подразумевает построение совокупности характеристических функций (потенциалов), т.е. в координатах P, T, x_i – энергии Гиббса (парциальных и интегральных функций, избыточных и абсолютных величин), изменение которой при образовании сплава определяет термодинамическую активность компонентов, а производные которой определяют остальные термодинамические свойства системы – энтальпию и энтропию образования, избыточные теплоемкость и объем. Термодинамическая активность компонентов жидкой фазы определяет парциальное давление компонентов и общее давление насыщения многокомпонентных систем.

Метод апробирован на сплавах щелочных металлов, перспектива применения которых в качестве широкодиапазонных теплоносителей и ра-

бочих тел с регулируемыми свойствами является наиболее близкой, а рабочий интервал температур в этом качестве изменяется от 200–400 К до 1200–1500 К. Термодинамическое описание двойных сплавов щелочных металлов, включая системы, имеющие диаграмму фазового равновесия “жидкость–твердое тело” азеотропного типа (с непрерывным рядом твердых растворов) и анализ их особенностей, были рассмотрены в [1, 2]. В данной работе этот метод развит для тройных систем.

Метод. Прямое измерение изменения парциальной энергии Гиббса компонентов при образовании жидкометаллического сплава (или термодинамической активности компонентов) может быть выполнено: 1) методом ЭДС; 2) методом атомной абсорбции; 3) эффузионным методом (с оптическим, масс-спектроскопическим или химическим определением состава эффузионного потока).

Но эти методы при высоких температурах практически неприменимы для жидкометаллических сплавов (в особенности сплавов щелочных металлов) по следующим причинам соответственно:

- 1) отсутствие для мембран концентрационных ячеек стойких высокотемпературных твердых электролитов с необходимой для униполярной проводимости ионной структурой;
- 2) влияние вклада излучения соответствующих линий;
- 3) высокое давление насыщения и технологические трудности, связанные с высокоинтенсив-

ным потоком пара, покидающим эффузионную ячейку в пространство установки.

Поэтому вместо прямого измерения термодинамической активности компонентов в жидкой фазе a_i при высоких температурах применен расчетно-экспериментальный метод определения этой функции в широком интервале температур T и концентраций $x_{i,j,k}$, в основе которого лежит следующий алгоритм. Путем интегрирования уравнения химической термодинамики $[\partial \ln a_i / \partial (1/T)]_{p, x_{i,j,k}} = \Delta \bar{H}_i / R$ получаем

$$\ln a_i(T, x_{i,j,k}) = \ln a_i(T_1, x_{i,j,k}) - R^{-1} \int_{T_1}^T \Delta \bar{H}_i(T, x_{i,j,k}) T^{-2} dT. \quad (1)$$

Входными данными для решения уравнения (1) являются подынтегральная функция $\Delta \bar{H}_i(T, x_{i,j,k})$ – парциальная энтальпия образования во всей исследуемой области T и $x_{i,j,k}$ и граничное условие $a_i(T_1, x_{i,j,k})$ – концентрационная зависимость активности при одной отсчетной температуре $T_1 = 400$ К, которые определяются в эксперименте.

Таким образом, метод позволяет получить значения парциальной энергии Гиббса $\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$ при высоких температурах, не прибегая к ее прямым измерениям в этой области, что чрезвычайно сложно применительно к жидкометаллическим сплавам. Данная схема не требует каких-либо специальных допущений и может быть обеспечена надежными экспериментальными данными, поскольку в области высоких температур измерение энтальпии образования существенно проще, чем непосредственно энергии Гиббса (или активности компонентов).

Возможность уменьшения количества входных экспериментальных данных. Применение уравнения Гиббса–Дюгема позволяет уменьшить количество измеряемых парциальных функций ($\Delta \bar{H}_i$, $\Delta \bar{G}_i$ и a_i) при указанных выше температурах.

Выражения (2), взятые из работы [3], позволяют ограничиться измерением только интегральной функции (например ΔH)

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1 &= \Delta H - \frac{d\Delta H}{dx_2} x_2 - \frac{d\Delta H}{dx_3} x_3, \\ \Delta \bar{H}_2 &= \Delta H - \frac{d\Delta H}{dx_2} (1-x_2) - \frac{d\Delta H}{dx_3} x_3, \\ \Delta \bar{H}_3 &= \Delta H - \frac{d\Delta H}{dx_2} x_2 + \frac{d\Delta H}{dx_3} (1-x_3), \\ \Delta \bar{H}_i - \Delta \bar{H}_1 &= \frac{d\Delta H}{dx_i}, \quad i = 2, 3. \end{aligned} \quad (2)$$

В соответствии с выражениями (3) из [4] можно ограничиться измерением только одной парциальной функции (например $\Delta \bar{H}_2$)

$$\begin{aligned} \Delta H &= (1-x_2) \left[\int_1^{x_2} \frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1/x_3} - \\ &- x_1 \left[\int_1^0 \frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_3=0} - x_3 \left[\int_1^0 \frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1=0}, \quad (3) \\ \Delta \bar{H}_i &= (1-x_i)^2 \left(\partial \frac{\Delta H}{1-x_i} / \partial x_i \right)_{x_j/x_k}, \quad i, j, k = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Аналогично из выражения (4) [5] имеем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1 &= \left[\int_0^1 \frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{y=0} + \\ &+ \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)} - y \frac{\partial \Delta \bar{H}_2}{\partial y (1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 \Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)} \right\}_y, \\ \Delta \bar{H}_3 &= \left[\int_0^1 \frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)} dx_2 \right]_{y=1} + \quad (4) \\ &+ \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{\Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)^2} + (1-y) \frac{\partial \Delta \bar{H}_2}{\partial y (1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 \Delta \bar{H}_2}{(1-x_2)} \right\}_y, \\ y &= x_3 / (x_1 + x_3). \end{aligned}$$

Эксперимент. Несмотря на то, что в предлагаемом методе существенно снижается необходимый объем измерений, он остается весьма большим, так как функции $\Delta \bar{H}_i(T, x_{i,j,k})$ или $\Delta H(T, x_{i,j,k})$ и $a_i(T_1, x_{i,j,k})$ должны быть определены во всем поле концентрационного треугольника. Поэтому с учетом того, что ранее уже получены экспериментальные данные для всех трех граничных двойных систем [6], представляется целесообразным применение изложенного выше общего метода только для какой-либо контрольной композиции исследуемой тройной системы. Затем возможно использование адекватной модельной теории в качестве инструмента интерполяции, обеспечивающей предельный переход к соответствующей двойной системе при $x_{i(j,k)} = 0$ и к экспериментально исследованной контрольной композиции тройной системы при $x_{i,j,k} = x_{i,j,k}^{\text{экс}}$.

В качестве контрольной композиции тройной системы был выбран эвтектический сплав состава (в атомных долях) 0.139Na–0.435K–0.426Cs. Данные для этого состава служат не только указанной цели, но важны сами по себе. Этот эвтекти-

Таблица 1. Энтальпия образования и активность компонентов для эвтектического тройного сплава 0.139 ат.дол. Na–0.435К–0.426Cs (ΔH , $\Delta \bar{H}_i$ – Дж/г-атом, T – К)

T	200	400	800	1200
ΔH	301	479	828	1210
$\Delta \bar{H}_{\text{Na}}$	964	1543	2712	3912
$\Delta \bar{H}_{\text{K}}$	196	310	526	776
$\Delta \bar{H}_{\text{Cs}}$	192	304	522	772
a_{Na}	0.380	0.260	0.189	0.160
a_{K}	0.509	0.473	0.444	0.430
a_{Cs}	0.500	0.465	0.437	0.423

ческий сплав представляет собой технически важную систему с температурой кристаллизации, минимальной среди всех металлических жидкостей, известных на Земле ($T_{\text{крист}} = 195$ К). Этот сплав является одновременно как высокотемпературным, так и низкотемпературным теплоносителем, остающимся жидким в любых земных условиях.

В соответствии с алгоритмом метода для указанной эвтектической композиции тройного сплава получены экспериментальные данные: энтальпия образования в интервале температур 373.2–1271.6 К и активность компонентов при 400 К. Энтальпия образования во всей области T и $x_{i,j,k}$ измерялась на калориметрической аппаратуре с уровнем чувствительности, позволяющей определять избыточную энтальпию и теплоемкость жидкометаллических систем. Термодинамическая активность определялась через парциальные давления компонентов, получаемые измерением эффузионным методом интенсивности их атомарных пучков в области давлений, которые соответствуют режиму истечения, промежуточному между кнудсеновским (бесстолкновительным) и гидродинамическим. Эффузионное отверстие в рабочей ячейке было выполнено непосредственно в вакуумной камере установки калиброванным электронно-лучевым импульсом (линейный ускоритель электронов находился внутри камеры) после выхода ячейки на рабочий температурный режим 400К. Элементный состав пучка определялся по химическому составу конденсата на криогенном съемном коническом конденсаторе, располагавшемся над эффузионным отверстием. Ошибка энтальпии образования, так же как и термодинамической активности, не превышает 3–5%. Более детально аппарата для эксперимента описана в [7].

Интерполяционная модель. Выбор модельной теории как средства интерполяции был основан на сравнении с экспериментальными данными для контрольной композиции тройной системы и анализе особенностей парных межчастичных взаимодействий в этой системе. В качестве теории выбрана модель Морачевского [8], основанная на расчете парциальных функций компонентов тройной системы на основе данных об этих функциях для граничных двойных систем. Эта модель использует имеющуюся в рассматриваемых трехкомпонентных жидкометаллических системах несимметричность парных межчастичных взаимодействий. Расчет осуществляется по изопотенциальным линиям компонента, общего для двух систем с максимальным избыточным межчастичным взаимодействием (в данном случае Na [6]). Концентрационная зависимость парциальных функций для относительно сходных между собой компонентов со слабым избыточным межчастичным взаимодействием (Cs и K [6]) на изопотенциальной линии Na принимается такой же, как и в соответствующей граничной бинарной системе Cs–K.

Уравнение для расчета избыточной интегральной функции (например ΔH) имеет следующий вид:

$$\Delta H = [x_2 \Delta \bar{H}_2 + x_1 (\Delta \bar{H}_{1,x_3=0} + \Delta \bar{H}_{1,x_2=0}) + x_3 (\Delta \bar{H}_{3,x_1=0} + \Delta \bar{H}_{3,x_2=0})]_{\Delta \bar{H}_{2,x_1/x_3}} \quad (5)$$

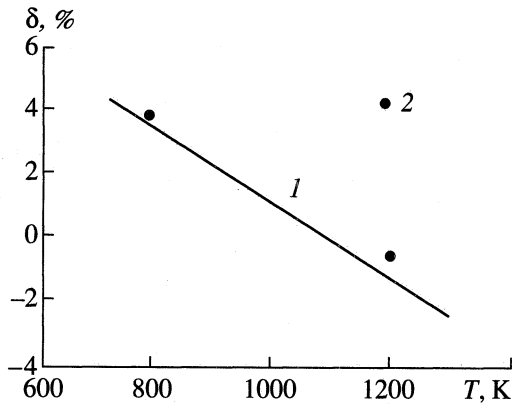
В уравнении (5) 1, 2, 3 – Cs, Na, K соответственно; $\Delta \bar{H}_{1,x_3=0}$, $\Delta \bar{H}_{3,x_1=0}$ – парциальные энтальпии образования соответственно для Cs и K в граничных двойных системах Cs–Na и K–Na при составах, соответствующих концам изопотенциальных линий $\Delta \bar{H}_2 = \Delta \bar{H}_{\text{Na}} = \text{const}$; $\Delta \bar{H}_{1,x_2=0}$, $\Delta \bar{H}_{3,x_2=0}$ – изменения парциальных энтальпий образования соответственно для Cs и K в граничной системе Cs–K при соотношениях этих компонентов $x_1/x_3 = x_{\text{Cs}}/x_{\text{K}}$, аналогичных этим соотношениям в тройной системе.

Сравнение расчетных результатов с полученными экспериментальными данными для указанной контрольной композиции показало, что отношение $\Delta H_{\text{эксп}}/\Delta H_{\text{расч}} = \Delta G_{\text{эксп}}/\Delta G_{\text{расч}} = 1.12 \pm 0.01$ и остается постоянным во всем температурном интервале вплоть до 1200 К. Сравнение точного значения энергии Гиббса трехкомпонентного идеального раствора $\Delta G_{(i=3)}^{\text{идеал}} = RT \sum x_i \ln x_i$ с рассчитанным по принятой модели (используя соответствующие величины $\Delta G_{(i=2)}^{\text{идеал}}$ в качестве входных данных модели) дает ту же самую величину для контрольной композиции. Это дает возможность для других концентраций трехкомпонентного раствора получить подгоночный коэффициент модели ($\xi_{\Delta h, \Delta G}$), который не зависит от температуры и

Таблица 2. Энтальпия образования и энергия Гиббса образования тройного сплава Na–K–Cs во всей области концентрационного треугольника в диапазоне температур 400–1200 К (ΔH , ΔG – Дж/г-атом, x_i – ат. %, T – К)

x_i			ΔH			$-\Delta G$		
x_{Na}	x_K	x_{Cs}	$T = 400$	$T = 800$	$T = 1200$	$T = 400$	$T = 800$	$T = 1200$
5	5	90	182	332	401	817	1856	2895
5	90	5	128	225	332	1018	2164	3444
10	10	80	311	499	694	1683	3622	5669
10	20	70	355	616	849	2208	4791	7470
10	30	60	377	672	955	2522	5462	8561
10	40	50	388	699	988	2681	5871	9223
10	50	40	388	699	988	2711	5977	9413
10	60	30	372	672	966	2618	5790	9138
10	70	20	355	622	905	2334	5184	8165
10	80	10	305	483	705	1800	4070	6381
20	10	70	555	788	1027	2147	4850	7937
20	20	60	626	928	1212	2517	5828	9264
20	30	50	644	974	1305	2728	6248	9923
20	40	40	655	998	1322	2790	6399	10231
20	50	30	650	974	1299	2746	6322	10078
20	60	20	632	934	1253	2539	5844	9322
20	70	10	549	777	1016	2042	4777	7511
30	10	60	788	1038	1326	2161	5158	8424
30	20	50	870	1160	1491	2515	6037	9694
30	30	40	910	1220	1559	2705	6464	10451
30	40	30	916	1226	1559	2692	6482	10470
30	50	20	853	1160	1473	2526	6064	9875
30	60	10	749	1016	1271	2139	5196	8278
40	10	50	988	1238	1515	2108	5276	8674
40	20	40	1061	1334	1636	2386	5979	9714
40	30	30	1089	1392	1702	2516	6286	10201
40	40	20	1032	1317	1630	2409	6023	9803
40	50	10	916	1177	1476	2129	5354	8696
50	10	40	1116	1371	1604	1943	5109	8437
50	20	30	1183	1450	1728	2191	5722	9380
50	30	20	1148	1415	1711	2245	5819	9507
50	40	10	1027	1249	1537	2068	5300	8654
60	10	30	1160	1404	1626	1759	4814	8020
60	20	20	1206	1444	1734	1959	5310	8736
60	30	10	1071	1271	1543	1921	5046	8344
70	10	20	1110	1326	1565	1514	4745	7216
70	20	10	1049	1238	1493	1430	4466	7344
80	10	10	894	1049	1232	1251	3521	5907
90	5	5	465	594	701	690	1828	3025
13.9*	43.5*	42.6*	479	828	1210	2798	6257	9958

* Эвтектическая композиция.



Давление насыщения эвтектического сплава Na–K–Cs: $\delta = (P_S - P_R) / P_R$; P_S , P_R – для реального и идеального растворов соответственно; 1 – по уравнениям (8) и (9), где a_i – из табл. 1; 2 – экспериментальные данные [9].

нелинейно меняется в поле концентрационного треугольника от граничных бинарных систем ($x_{i(j,k)} = 0$) до центра треугольника ($x_{i(j,k)} = 0.333$) в пределах

$$1(x_{i(j,k)} = 0) \leq \xi_{\Delta H, \Delta G} \leq 1.17(x_{i(j,k)} = 0.333). \quad (6)$$

С учетом коэффициента $\xi_{\Delta H, \Delta G}$ интерполяционная модель обеспечивает предельный переход к свойствам граничных бинарных систем и точно соответствует экспериментальным значениям при концентрации контрольной композиции.

Результаты. Были измерены энтальпия образования в интервале температур 373.2–1271.6 К и активность компонентов при 400 К для эвтектического сплава Na–K–Cs. Энтальпия образования описывается уравнением (7) (ΔH в Дж/г-атом, T –К)

$$\Delta H = 112 + 0.984T - 0.216 \times 10^{-3}T^2 + 0.132 \times 10^{-6}T^3. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет осуществлять экстраполяцию в температурную область около 200 К, т.е. минимальных температур существования жидкой фазы эвтектической композиции. Сглаженные значения интегральных и парциальных энтальпий образования этого сплава в интервале 200–1200 К, так же, как активность компонентов, полученная, согласно уравнению (1), представлены в табл. 1.

Следуя изложенному выше методу для трехкомпонентных жидкометаллических систем, были получены термодинамические функции (энтальпия образования и энергия Гиббса образования) тройного сплава Na–K–Cs во всей области концентрационного треугольника в указанном интервале температур (табл. 2).

Обсуждение и заключение. Данные табл. 1 показывают, что два компонента (Cs и K) с ростом

температуры обнаруживают инверсию в отклонении коэффициента активности $\gamma_i = a_i/x_i$ от единицы и соответственно в отклонении парциального давления этих компонентов P_{S_i} и общего давления насыщения P_S от приближения Рауля. Соответствующие уравнения имеют вид для реального раствора

$$P_S = \sum_i P_{S_i} = \sum_i P_{S_i}^0 a_i = \sum_i P_{S_i}^0 x_i \gamma_i, \quad (8)$$

для идеального раствора в приближении Рауля

$$P_R = \sum_i P_{R_i} = \sum_i P_{S_i}^0 x_i, \quad (9)$$

где $P_{S_i}^0$ – давление насыщения чистого i -го компонента.

Сравнение с результатами прямого эксперимента (прецизионный манометрический метод) [9] показано на рисунке.

Хорошее качественное и количественное соответствие позволяет утверждать, что полученные результаты могут являться интерпретацией наблюдаемых особенностей поведения давления насыщения, т.е. причиной их является именно характер неидеальности жидкой фазы металлического раствора. Легко видеть, что димеризация в паре [2], приводя к увеличению давления насыщения, не искажает эту концепцию. Представляется, что изложенный метод может быть достаточно надежной основой создания внутренне согласованного термодинамического описания многокомпонентных жидкометаллических систем при высоких температурах.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, при поддержке которого выполнена эта работа (грант № 99-02-18467).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Разработка метода расчета термодинамических свойств бинарных азеотропных систем щелочных металлов с использованием диаграмм фазового равновесия // ТВТ. 1997. Т. 35. № 5. С. 727.
2. Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Получение термодинамически согласованных данных о давлении насыщения многокомпонентных жидкометаллических теплоносителей через определение активности компонентов жидкой фазы // ТВТ. 1999. Т. 37. № 5. С. 716.
3. Tomiska J. Analytical Evaluation of Ternary Thermodynamics from Investigation by Knudsen-Cell Mass Spectrometry // High Temp.-High Press. 1982. V. 14. P. 417.

4. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М.: Metallurgizdat, 1960.
5. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Metallurgiya, 1957.
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 LMMHD Apparatus // Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 182 // Amer. Inst. Aeronautics and Astronautics, Inc. Reston. Virginia. 1998. P. 517.
7. Bystrov P.I., Kagan D.N., Krechetova G.A., Shpilrain E.E. Liquid-Metal Coolants for Heat Pipes and Power Plants // Hemisphere Publ. Corp., New York-Washington-Philadelphia-London, 1990.
8. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Metallurgiya, 1985.
9. Шкермонтов В.И., Шпильраин Э.Э., Белова А.М. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров бинарных и тройных систем щелочных металлов // ТВТ. 1984. Т.22. № 1. С.175.