

ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ И ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ МАССОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

О.В. Лаврова, А.Ю. Легких

АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» им. А.И. Лейпунского

249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1

Р

При разработке ядерных реакторов нового поколения с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями анализ коррозионных процессов играет важную роль в обосновании их надежности и безопасности. Разработан подход, позволяющий делать практические выводы о процессах в заданной металлооксидной системе на основании анализа диаграмм состояния этих систем в координатах «окислительный потенциал - температура». Предлагаемый подход основан на многолетнем опыте выполнения экспериментальных и расчетных исследований, связанных с взаимодействием сталей разных марок с расплавами свинца и свинца-висмута, а также переносом металлических примесей в объеме этих расплавов. В экспериментальных исследованиях окислительный потенциал металлооксидной системы измеряется с помощью датчиков термодинамической активности кислорода, разработка и производство которых осуществляется в АО «ГНЦ РФ-ФЭИ». Продемонстрирована возможность применения предлагаемого подхода к анализу процессов массопереноса в системах «железо - кислород», «свинец - кислород», «натрий - кислород», «железо - водяной пар».

Ключевые слова: диаграмма состояния, железо, жидкометаллический теплоноситель, кислород, коррозия, металлооксидная система, окислительный потенциал, равновесное давление.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших процессов, определяющих стойкость твердых материалов в различных средах, является окисление твердых металлов компонентами внешней среды различной степени агрессивности (коррозия), в частности, кислородная коррозия сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях – свинце или свинце-висмуте. По теме окисления материалов в газовых средах имеется обширный экспериментальный и теоретический материал [1 – 3], который трудно адаптируется к процессам, протекающим на границе раздела «твердый металл - жидкий металл, содержащий растворенный кислород», поскольку не очень понятна роль самого жидкого металла в процессе окисления.

Взаимодействие химических веществ, как правило, изучают с двух точек зрения – анализ вероятности протекания тех или иных реакций (термодинамика) и скорость про-

© *О.В. Лаврова, А.Ю. Легких, 2020*

текания результирующей реакции (кинетика). Термодинамику как общее направление реакции оценивают на качественном уровне по константам, приведенным в справочниках [4 – 6], а кинетику изучают экспериментально с получением финишного уравнения, связывающего скорость окисления со временем и внешними условиями (род металла, температура, давление окислителя и пр.).

Известно, что натриевый теплоноситель менее агрессивен к стальному оборудованию, чем теплоносители на основе свинца. Это объясняют низкой растворимостью железа в натрии [7], а процессы деградации сталей в натрии связывают с потерей сталью углерода и образованием сложных хромонатриевых оксидов в межзеренном пространстве сталей [8].

Повышенную агрессивность теплоносителей на основе свинца по сравнению со щелочными металлами, напротив, объясняют повышенной растворимостью железа в этих теплоносителях, что обеспечивает неизотермический перенос железа из «горячей» зоны контура циркуляции в «холодную» [9, 10].

Коррозию сталей в водном теплоносителе объясняют переносом вещества по электрохимическому механизму, впервые обоснованному Вагнером [11], на работы которого ссылаются более поздние авторы [12], отмечая при этом расхождение экспериментальных и расчетных результатов вследствие возникающей поляризации.

В предлагаемой работе представлен термодинамический подход к анализу процессов, протекающих на различных фазовых границах, основанный на расчете электрических потенциалов этих границ при их равновесии с кислородом. Этот подход продемонстрирован на сравнительных характеристиках коррозионных свойств систем, использующихся в ЯЭУ в качестве теплоносителей: «свинец - кислород», «железо - кислород», «натрий - кислород», «водяной пар - кислород».

Показано, что коррозионные свойства теплоносителей обусловлены разностью электрических потенциалов, формирующихся на границах раздела сталей (в первую очередь, железа) с теплоносителем.

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Практически в самом начале освоения свинцово-висмутового теплоносителя исследователи поняли значительное влияние концентрации растворенного кислорода в расплавах на основе свинца на коррозию стального оборудования и создали аппаратуру для постоянного наблюдения за изменением этой величины.

В ГНЦ РФ-ФЭИ под руководством Б.А. Шматко были разработаны датчики активности кислорода (ДАК) в свинцово-висмутовых теплоносителях, которые впоследствии использовались и в контурах со свинцовым теплоносителем [13].

Разность потенциалов между теплоносителем и электродом сравнения определяется известным уравнением Нернста

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_T}{z \cdot F} = \frac{\Delta G^{\text{эл.сп.}} - \Delta G^{\text{среды}}}{z \cdot F} = \frac{R \cdot T \cdot (\ln p^{\text{эл.сп.}}(\text{O}_2) - \ln p^{\text{среды}}(\text{O}_2))}{4 \cdot F}, \quad (1)$$

где ΔE – разность потенциалов, В; $p^{\text{эл.сп.}}(\text{O}_2)$ – равновесное парциальное давление кислорода над металлооксидной системой, выбранной в качестве электрода сравнения; $p^{\text{среды}}(\text{O}_2)$ – равновесное парциальное давление кислорода над теплоносителем, содержащим растворенный кислород; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; F – постоянная Фарадея.

В качестве электрода сравнения (нулевого потенциала) чаще всего применяется система {Bi} - <Bi₂O₃>, парциальное давление кислорода которой рассчитывается по уравнению Гиббса с использованием термодинамических данных [6]:

$$\lg p^{\{Bi\}\langle Bi_2O_3 \rangle}(O_2) = -\frac{20609}{T} + 10,188, \quad (2)$$

где T – температура, К; $\{Bi\}$ – висмут в жидком состоянии; $\langle Bi_2O_3 \rangle$ – оксид висмута в твердом состоянии.

Эта же система координат используется в работе для расчета электрических потенциалов различных сред.

Измеряемый электрический сигнал при известной температуре в окрестности ДАК легко пересчитывается в значения концентрации кислорода в теплоносителе (C_0) [10, 13]. Система из нескольких датчиков контроля кислорода может быть установлена в различные участки циркуляционного контура с жидкометаллическим теплоносителем. Примеры поведения ЭДС ДАК от времени или от температуры в месте установки можно найти в [10, 14].

Несмотря на то, что фактический сигнал ДАК является электрофизической величиной, исследователи, как правило, ассоциируют его только с концентрацией кислорода в теплоносителе. Между тем электрический потенциал ΔE , измеряемый датчиком, существует в расплаве независимо от того измеряют его или нет. Причем в различных точках расплава с помощью нескольких датчиков одновременно могут фиксироваться различные значения ΔE . Расхождения в значениях ΔE в статических установках могут составлять ~100 мВ, в неизотермических контурах с принудительной циркуляцией в некоторых режимах расхождения достигают ~300 мВ.

Как следует из законов электрохимии [15], если между двумя точками пространства возникает разность электрических потенциалов, то возникает и электродвижущая сила, имеющая определенное направление и, согласно законам Фарадея, вызывающая движение катионов и анионов навстречу друг другу. Если известны условия в каждой из этих точек, рассчитать разность электрических потенциалов или силу, действующую на катионы и анионы, не представляет труда.

С этой точки зрения рассмотрим в координатах $\Delta E(T)$ относительное положение некоторых стабильных оксидных систем, которые могут образоваться при контакте теплоносителя (Pb, Na, H₂O) и железа как основного элемента конструкционных сталей с кислородом. Это позволит оценить направление перемещения ионов различных металлов и выявить возможные механизмы коррозии оборудования. В этом случае теплоносители являются внешней средой по отношению к твердому железу (стали) или его оксидам.

СИСТЕМА СВИНЕЦ-КИСЛОРОД

Характер поведения системы Pb-O в зависимости от уровня электрического потенциала хорошо изучен экспериментально. Поэтому целесообразно начать анализ именно с этой системы. В основе расчетов заложена энергия Гиббса реакции образования твердого монооксида свинца [6]:



где $\{Pb\}$ – свинец в жидком состоянии; (O_2) – кислород в газообразном состоянии; $\langle PbO \rangle$ – оксид свинца в твердом состоянии.

Для условий равновесия, достигаемых по завершении реакции, выполняется постоянство соотношения активностей продуктов реакции и остаточных активностей реагентов:

$$k_{(3)} = \frac{a_{\langle PbO \rangle}}{a_{\{Pb\}} \cdot a_{(O_2)}^{1/2}} \quad \text{или} \quad k_{(3)} = \frac{1}{\frac{p(Pb)}{p^\circ(Pb)} \cdot p(O_2)}, \quad (4)$$

где $k_{(3)}$ – константа равновесия реакции (3); $a_{\langle PbO \rangle}$ – термодинамическая активность

оксида свинца; $a_{\{Pb\}}$ – термодинамическая активность свинца; $a_{(O_2)}$ – термодинамическая активность кислорода; $p(Pb)$ – парциальное давление свинца, атм.; $p^\circ(Pb)$ – парциальное давление свинца в стандартном состоянии, атм.; $p(O_2)$ – парциальное давление молекулярного кислорода, атм.

В зависимости от температуры и исходного мольного соотношения чистых реагентов в закрытой системе равновесие может быть достигнуто при любом значении $p(O_2)$, что в координатах $\Delta E(T)$ соответствует одной точке диаграммы.

Предположим, мы знаем (измерили или назначили), что при заданной температуре установилось некоторое равновесное парциальное давление кислорода. Из уравнения (4) следует, что этому давлению кислорода соответствует только одно значение активности металла. Если в результате формального расчета окажется, что $a_{\{Pb\}} \approx 1$, то в системе данный металл присутствует в виде фазы (конденсата). Если $a_{\{Pb\}} < 1$, то металлическая фаза при заданных условиях отсутствует; металл должен полностью превратиться в оксид с тем или иным содержанием кислорода.

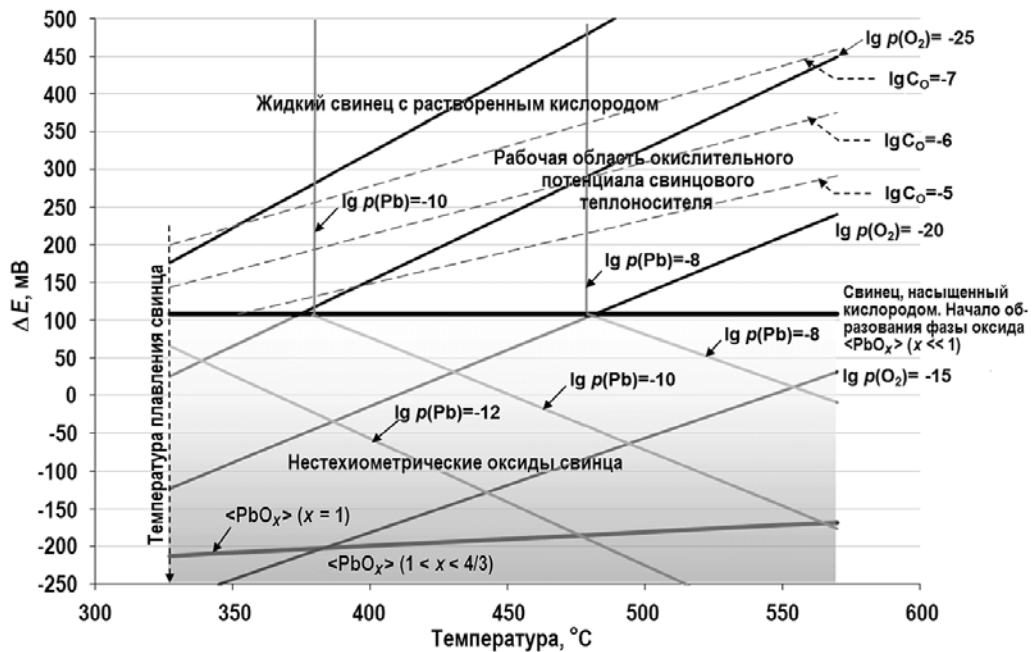


Рис. 1. $\Delta E(T)$ -диаграмма состояния свинцового расплава по примеси кислорода относительно потенциала системы $\{Bi\}$ - $\langle Bi_2O_3 \rangle$

На диаграмме рис. 1 представлены расчетные электрические потенциалы системы Pb-O в зависимости от температуры. Как видно, система в данном температурном интервале разделена на две основные области.

Верхняя область характеризуется значениями активности свинца, близкими к единице ($a_{\{Pb\}} = p(Pb)/p^\circ(Pb) \approx 1$). Следовательно, это область существования жидкого свинца. Предельным состоянием существования жидкого свинца является потенциал, соответствующий черной линии (практически горизонталь). Добавки кислорода в такую систему практически не влияют на значение потенциала, поскольку его активность поддерживается на уровне единицы до полного исчезновения жидкого свинца.

С учетом справочных данных по ΔG°_T [6] выражением для определения константы равновесия реакции $\ln k = -\Delta G^\circ_T / (R \cdot T)$, а также с учетом (4), при $a_{\{Pb\}} = 1$ является

$$\lg p^{(Pb)-\langle PbO \rangle}(O_2) = -\frac{22726}{T} + 10,1747. \quad (5)$$

Преобразование расчетных значений (5) по формуле (1) с учетом (2) позволяет

рассчитать положение указанного равновесия $\Delta E(T)$ на рис. 1.

Формальное равновесие (5) будет поддерживаться на границе контакта металлической и газовой фаз до тех пор, пока металлическая фаза полностью не исчезнет. И наоборот, если над свинцом принудительно поддерживается постоянное парциальное давление кислорода на уровне (5), то реакция между газовой и жидкой фазами формально не происходит.

Чем выше значение ΔE в верхней области, тем меньше растворенного кислорода содержится в свинце и тем меньше парциальное давление кислорода над этим раствором. Это следует из анализа положения различных изобар кислорода и изоконцентрационного распределения кислорода, растворенного в свинце.

Согласно (1), положение изобар кислорода ($\lg p(O_2) = \text{const}$) на диаграмме $\Delta E(T)$ определяется только электродом сравнения и не зависит от рода металла, взаимодействующего с кислородом. На рисунке 1 представлены положения изобар кислорода $\lg p(O_2) = -5; -20; -25; -30$.

Положения линий изоконцентрации (пунктирные прямые) кислорода ($\lg C_0 = \text{const}$) рассчитаны с учетом предельной растворимости кислорода в жидком свинце [9] и связи концентрации и парциального давления кислорода:

$$a_0 = \frac{C_0}{C_0^s} = \sqrt{\frac{p(O_2)}{p^s(O_2)}}, \quad (6)$$

где a_0 – термодинамическая активность кислорода, растворенного в жидком свинце; C_0 – концентрация кислорода, растворенного в жидком свинце; C_0^s – предельная концентрация кислорода в жидком свинце; $p(O_2)$, $p^s(O_2)$ – парциальные давления кислорода в текущем состоянии и в состоянии предельного насыщения жидкого свинца кислородом.

Соответствие положения рассчитанной области окислительных потенциалов жидкого свинца экспериментальным данным, полученным при измерении этого потенциала в свинцовых расплавах, подтверждается многочисленными исследованиями.

Нижняя область характеризуется значениями активности свинца $a_{\{Pb\}} < 1$, а значит, является областью существования оксидов свинца с различным содержанием кислорода.

Положение стехиометрического монооксида свинца на $\Delta E(T)$ -диаграмме определяется равновесием реакции диссоциации монооксида свинца:



Энергетика реакции термической диссоциации твердого оксида свинца отличается от энергетики образования оксида свинца прежде всего количественными характеристиками – из оксида свинца путем термической диссоциации нельзя получить конденсированный свинец. В результате реакции (7) в газовую фазу переходит лишь незначительная часть кислорода и свинца. Электрический потенциал монооксида свинца соответствует уровню, обозначенному на рис. 1, $\langle PbO_x \rangle$ ($x = 1$). Расчет равновесия реакции (7) основан на определении минимума общего давления в закрытой системе, определяющего положение стабильного монооксида свинца [6], и составляет

$$\lg p^{\langle PbO \rangle}(O_2) = -\frac{14206}{T} + 6,6555. \quad (8)$$

Таким образом, в соответствии с рис. 1, фаза монооксида свинца имеет электрический потенциал, отличающийся от электрического потенциала свинца, насыщенного растворенным кислородом, практически на 300 мВ. Это означает, что в закрытой системе при равновесии реакции (3) в присутствии жидкого свинца формирование монооксида свинца красной или желтой модификации невозможно. Однако при парциальном давлении кислорода на уровне, описываемом уравнением (5), достигается предельное парциальное давление газообразных комплексов (PbO), из которых при добавке нового

кислорода формируются газообразные полимеры $(PbO)_n$ ($n = 1 - 4$), а затем путем их конденсации и твердая оксидная фаза [6]. На уровне равновесия, описываемом уравнением (8), достигаются предельные парциальные давления всех газообразных полимеров.

Повышение парциального давления кислорода над фазой монооксида свинца в соответствующем температурном диапазоне приведет к постепенному обогащению монооксида свинца кислородом вплоть до образования сурика $\langle Pb_3O_4 \rangle$ (на рис. 1 не представлен).

Положения изобар свинца $\lg p(Pb) = \text{const}$ (см. рис. 1) рассчитаны с учетом (1), (2), (4), а также уравнения для расчета предельного давления свинца $p^\circ(Pb)$ (интерполяция данных [16] в температурном диапазоне 600,5 – 1000 К).

$$\lg p^\circ(Pb) = -\frac{9745,2}{T} + 4,9578. \quad (9)$$

По аналогии с верхней областью диаграммы в нижней области с возрастанием значения ΔE содержание кислорода в оксидной фазе уменьшается, а с уменьшением ΔE – возрастает.

Данные ресурса F.A.C.T. [17] подтверждают соответствие парциального давления кислорода над монооксидом свинца уравнению (8).

Положительная разность электрических потенциалов между жидким свинцом и твердым оксидом $\langle PbO \rangle$ (≥ 300 мВ) обеспечивает протекание самопроизвольного процесса растворения оксида в металлическом свинце за счет встречного движения катионов свинца и анионов кислорода. Очевидно, эта реакция будет продолжаться вплоть до выравнивания электрических потенциалов во всем пространстве закрытой системы или до достижения равновесия.

СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОД

В основе расчетов диаграммы «железо - кислород» заложены данные по изменению стандартного потенциала Гиббса для реакций образования твердых оксидов железа из твердого железа и газообразного кислорода. Нижний температурный предел диаграммы ограничен температурой плавления свинца 327,5°C. Максимальную температуру для данной системы ограничена уровнем 570°C. Ниже этой температуры по данным многочисленных исследований не обнаруживается фаза вюстита (оксид железа, близкий по составу к $\langle FeO \rangle$), что несколько уменьшает объем расчетов.

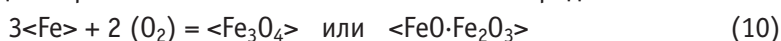
Основные справочные данные для расчета равновесия реакций диссоциации магнетита и гематита приведены в работе [6]. Для ориентации по уровню окислительного потенциала на эту же диаграмму нанесено положение равновесия реакции $\{Pb\} - \langle PbO \rangle$.

На диаграмме рис. 2 в тех же координатах представлена система Fe-O. Анализ диаграммы показывает, что система $\langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle$ аналогична предыдущей диаграмме в части наличия двух фазовых областей:

– выше линии $\langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle$ – фаза твердого железа, содержащего кислород в виде раствора;

– ниже линии $\langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle$ – фаза твердых оксидов железа, состав которых соответствует равновесному парциальному давлению кислорода $p(O_2)$ во внешней среде.

Равновесие реакции образования магнетита из железа и кислорода



при наличии в системе металлической фазы описывается уравнением ($T < 843$ К)

$$\lg p^{s \langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle}(O_2) = -\frac{28795}{T} + 8,2508, \quad (11)$$

где $p^{s \langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle}(O_2)$ – предельное парциальное давление кислорода над железом,

насыщенным по кислороду (начало выделения оксидной фазы).

Окислительный потенциал (11) должен поддерживаться на границе раздела «железо - оксид железа» вплоть до полного перехода фазы железа в фазу оксида.

Равновесие реакции испарения твердого железа



описывается уравнением [17]

$$\lg p^{\circ}(\text{Fe}) = -\frac{21658}{T} + 7,5993, \quad (13)$$

где $p^{\circ}(\text{Fe})$ – предельное парциальное давление железа над фазой железа, атм.

Изобары железа на диаграмме рис. 2 – «диагональные» прямые с отрицательным температурным наклоном.

Положение изобар кислорода на рисунке в точности соответствует их расположению в любой другой металлооксидной системе, например, Pb-O (см. рис. 1).

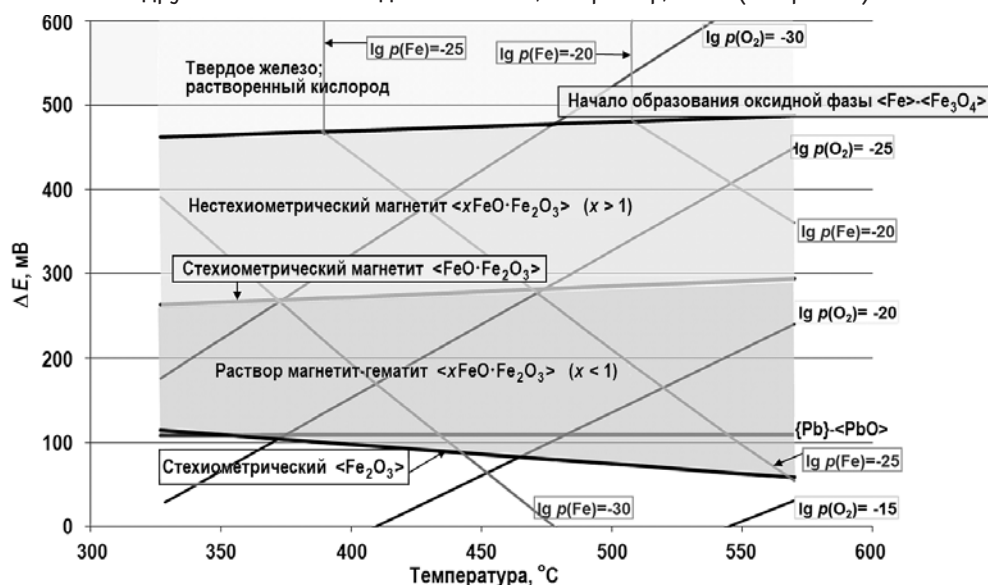
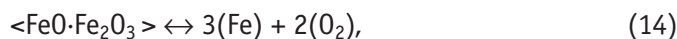


Рис. 2. $\Delta E(T)$ -диаграмма «железо - кислород» относительно потенциала системы $\{\text{Bi}\} - \langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle$. Область выше линии $\langle \text{Fe} \rangle - \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$ – твердое железо с растворенным кислородом $[\text{FeO}]$. Область ниже линии $\langle \text{Fe} \rangle - \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$ – оксиды железа нестехиометрического и стехиометрического составов

Положение стехиометрического магнетита на диаграмме определено с учетом равновесного парциального давления кислорода для реакции диссоциации магнетита [6] путем определения минимального суммарного давления всех компонентов газовой фазы (O_2), (O), (Fe), (FeO):



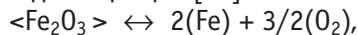
$$\lg p^{\langle \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle}(\text{O}_2) = -\frac{24221}{T} + 7,428, \quad (15)$$

где $p^{\langle \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle}(\text{O}_2)$ – равновесное парциальное давление кислорода над фазой магнетита, атм.

Поддержание во внешней среде (например, в свинце) постоянных условий, характеризующихся значениями парциального давления кислорода между уровнями (11) и (14), приведет к формированию нестехиометрических оксидов железа с повышенным содержанием двухвалентного железа относительно стехиометрического магнетита $\langle n\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle$ ($n > 1$). Причем каждой точке диаграммы, характеризующейся парой значений $(T, p(\text{O}_2))$, соот-

ветствует свой состав оксида, который может быть определен расчетным путем.

Положение стехиометрического гематита определяется равновесным парциальным давлением кислорода при его диссоциации [18]:



$$\lg p^{\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle}(\text{O}_2) = -\frac{25785}{T} + 14,86, \quad (16)$$

где $p^{\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle}(\text{O}_2)$ – парциальное давление кислорода при диссоциации гематита, атм.

Таким образом, диаграмму рис. 2 можно рассматривать как низкотемпературную часть фазовой диаграммы системы «железо-кислород» в специфических координатах. Однако положение конденсированного железа, представленное на фазовой диаграмме вертикальной прямой ($C_{\text{Fe}} = 100\%$ масс.), в данных координатах превращается в область, потенциал которой зависит от температуры и содержания растворенного кислорода (по аналогии с раствором кислорода в свинце).

Компиляция диаграмм, представленных на рис. 1, 2, показывает, что область окислительного потенциала, расположенная между уровнями ~ 110 мВ $< \Delta E < \sim 480$ мВ, является

- для железа областью существования твердых оксидов различного состава;
- для свинца областью существования фазы жидкого металла, содержащего растворенный кислород.

Следовательно, роль свинца в процессе окисления железа кислородом обусловлена, в первую очередь, ограничениями в значениях окислительного потенциала. В аналогичной роли могут выступать и газовые смеси (H_2) - (H_2O) или (CO) - (CO_2), используемые в металлургии для поддержания требуемого окислительного потенциала внешней среды.

Таким образом, между фазой твердого железа (сталь) и фазой жидкого свинца с растворенным кислородом всегда поддерживается положительная разность потенциалов, обеспечивающая перенос ионов железа из фазы железа, где окислительный потенциал мал, в объем свинцового расплава, где окислительный потенциал существенно выше. Именно эта сила ответственна за коррозию сталей в свинцовом или свинцово-висмутовом теплоносителе.

Из диаграммы рис. 2 следует, что на одной и той же стали, испытываемой при одинаковой концентрации кислорода, но при разной температуре, состав внешнего слоя оксидной пленки будет различным, поскольку состав оксида зависит от пары значений ($T, p(\text{O}_2)$), которые различны для разных точек контура. Кроме того в области используемых концентраций кислорода в свинцовом теплоносителе невозможно образование гематита – высшего оксида железа.

Необходимо отметить, что наличие конструкционных сталей, с одной стороны, и поступление кислорода в свинцовый расплав, с другой стороны, поддерживают неравновесное состояние (а значит, химическое взаимодействие) системы, а следовательно, и перенос компонентов по нормали к поверхности стали.

ВОДЯНОЙ ПАР

Для оценки окислительного потенциала водного теплоносителя в качестве реагента выбран водяной пар при давлении 1 атм. Результаты оценок по диссоциации водяного пара (не путать с реакцией образования воды) приведены на диаграмме рис. 3.



Значения парциального давления кислорода, находящегося в равновесии с водяным паром при давлении 1 атм, взяты из работы [6] и интерполированы в диапазоне 298 – 1000 К уравнением

$$\lg p^{(H_2O)}(O_2) = -\frac{8500,6}{T} + 1,5967, \quad (18)$$

где $p^{(H_2O)}(O_2)$, атм – парциальное давление молекулярного кислорода в атмосфере водяного пара при давлении 1 атм.

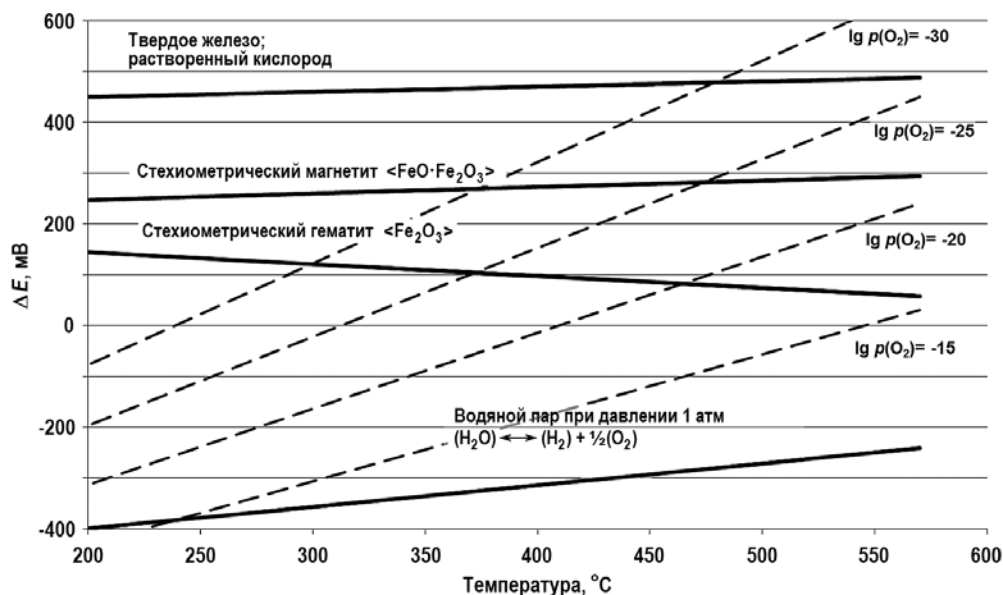


Рис. 3. $\Delta E(T)$ -диаграмма «железо - кислород» и положение водяного пара относительно потенциала системы $\{Bi\}-Bi_2O_3$

Для сравнения на этой же диаграмме рис. 3 приведена система «железо - кислород».

Не останавливаясь на подробном анализе взаимодействия железа с водяным паром, отметим, что разность электрических потенциалов между системой (15) и системой Fe-O также положительна, что обеспечивает поток железа во внешнюю среду, т.е. в водяной пар. Однако уровень окислительного потенциала водяного пара обеспечивает его сосуществование с высшим оксидом железа – гематитом, обладающим минимальными параметрами проницаемости как по кислороду, так и по железу или хорошими пассивирующими свойствами. Вследствие этого агрессивность водных теплоносителей по отношению к конструкционным материалам меньше, чем у теплоносителей на основе свинца.

Как известно, гематит является высшим оксидом железа. Если во внешней среде поддерживается больший окислительный потенциал, то на границе раздела должно сформироваться электрическое поле, компенсирующее разность потенциалов между поверхностью гематита и внешней средой (например, адсорбционный слой). Если во внешней среде поддерживается меньший окислительный потенциал, то на границе раздела должно сформироваться электрическое поле противоположной направленности и твердая поверхность окажется электрически заряженной вследствие отсутствия во внешней среде элементов, компенсирующих этот заряд (вплоть до достижения равновесия с внешней средой).

СИСТЕМА НАТРИЙ - КИСЛОРОД

На рисунке 4 представлены относительные положения электрических потенциалов в системе «натрий - кислород» и системе «железо - кислород».

Уровень электрического потенциала системы $\{Na\}-Na_2O$ или жидкий натрий в состоянии насыщения по кислороду соответствует ~1000 мВ, а равновесное парциальное давление кислорода над жидким натрием, насыщенным растворенным кислородом, опи-

сывается уравнением

$$\lg p^{\{Na\}-\langle Na_2O \rangle}(O_2) = -\frac{44036}{T} + 14,761. \quad (19)$$

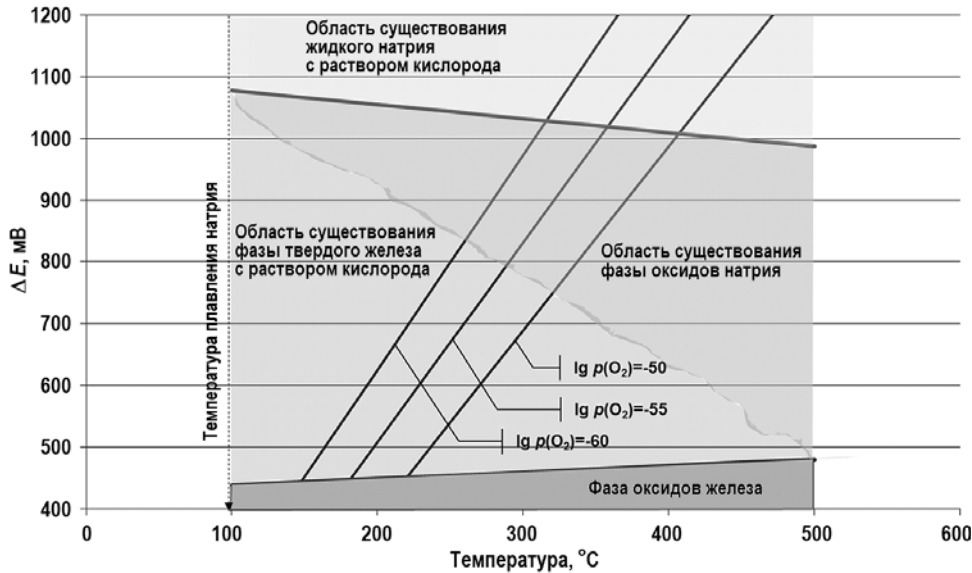


Рис. 4. $\Delta E(T)$ -диаграммы «натрий - кислород» и «железо - кислород» относительно потенциала системы $\{Bi\}-\langle Bi_2O_3 \rangle$

Парциальное давление кислорода (атм.) над стехиометрическим оксидом $\langle Na_2O \rangle$ рассчитывается по уравнению [6]

$$\lg p^{\langle Na_2O \rangle}(O_2) = -\frac{13050}{T} + 6,192, \quad (20)$$

что соответствует электрическому потенциалу в диапазоне от -300 до -220 мВ. Это означает, что оксид состава $\langle Na_2O \rangle$ не может существовать в равновесии с жидким натрием.

Область существования нестехиометрических оксидов натрия с пониженным содержанием кислорода совпадает с областью существования фазы твердого железа с различной степенью насыщения по кислороду. Оксидов железа в данной области потенциалов быть не может. Это подтверждается на практике – оксидная пленка на основе железа на конструкционных материалах, находящихся в контакте с натрием, отсутствует [20].

Область существования жидкого натрия с тем или иным содержанием растворенного кислорода соответствует более высокому электрохимическому потенциалу, чем это необходимо для существования оксидов железа, т.е. в рассматриваемой системе электрический заряд фазы железа, насыщенной кислородом, отрицателен по отношению к жидкому натрию.

Такая разность электрических потенциалов скорее может обеспечить движение ионов натрия в фазу железа для соединения с кислородом, имеющимся в железе, но никак не наоборот. Именно поэтому массопереноса катионов железа в натрий не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход к определению направления массопереноса (в частности, железа как основного элемента сталей) в металлооксидных системах, основанный на сравнительном термодинамическом анализе протекающих реакций, представленном в коор-

динах «электрический потенциал-температура».

Рассмотрены возможные взаимодействия в системах «железо - кислород - теплоноситель». В качестве теплоносителя рассмотрены свинец, водяной пар и натрий в области температуры до 570°C.

Показано, что положительная разность электрических потенциалов между фазой железа и фазой свинца в присутствии кислорода обеспечивает перенос катионов железа в теплоноситель и образование на границе раздела нестехиометрического магнетита, состав которого, а значит, и проницаемость зависят от температуры и содержания кислорода в свинце.

Положительная разность потенциалов между фазой железа и водяным паром также обеспечивает массоперенос катионов железа, но в качестве продукта реакции на границе раздела образуется гематит, обладающий меньшей проницаемостью по сравнению с магнетитом, обогащенным двухвалентным железом.

Отрицательная разность потенциалов между фазой железа и натрием, насыщенным по кислороду, препятствует массопереносу железа в натриевый теплоноситель.

Литература

1. Шиманский А. Ф., Белоусова Н. В., Васильева М.Н. Физикохимия неорганических материалов. Курс лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 204 с. ISBN 978-5-7638-1779-9.
2. Нечаев В.В., Смирнов Е.А., Кохтев С.А., Калинин Б.А., Полянский А.А., Стаценко В.И. Основы материаловедения. Том 2. – М.: МИФИ, 2007. – 608 с. ISBN 978-5-7262-0821-3.
3. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: ИЛ, 1955. – 311 с.
4. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
5. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
6. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. 3– 44 с.
7. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970. – 296 с.
8. Алексеев В.В., Козлов Ф.А., Сорокин А.П., Варсеев Е.В., Орлова Е.А., Торбенкова И.Ю. Массоперенос продуктов коррозии и коррозия стали в натрии при высоких концентрациях водорода. // Теплоэнергетика. – 2015. – № 10. – С. 72-80. DOI: 10.1134/S004036361510001X.
9. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermalhydraulics and Technologies. // OECD/NEA. – 2015. –No. 7268. – 950 p.
10. Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н., Рачков В.И., Легких А.Ю., Стороженко А.Н., Ульянов В.В., Гулевский В.А. Контроль и регулирование кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей. // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. № 4. – С. 595-604. DOI: 10.7868/S0040364416040013.
11. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с. ISBN 5-7245-0051-5.
12. Линецкий Б.Л., Крупин А.В., Опара Б.К., Ракоц А.Г. Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
13. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1996. – № 4. – С. 35-41.
14. Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Simakov A.A., Chaban' A.Yu., Chernov M.E., Lanskih V.S., Legkih A.Yu. . Creation of automatic system for monitoring, forecasting and control of condition of lead-bismuth (lead) coolant and surfaces of circuits of nuclear power plants. / XVII-th Int. Conf. on Nuclear Engineering (ICONE17). Brussels, Belgium, July 12-16, 2009. DOI: 10.1115/ICONE17-75504.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, 2006. – 672 с. ISBN 5-98109-011-1.
16. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: 3-е изд., перераб. и расширен. – М.: Наука, 1978. – 496 с.

17. Facility for the analysis of chemical thermodynamics. Электронный ресурс: <http://www.crct.polymtl.ca/fact> (дата доступа 15.08.2019).

18. JANAF Thermochemical Tables. Sec. NBS USA, Washington, 1971. – 1100 p.

19. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д. Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. – Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с. ISBN 5-7695-1446-9.

20. Кинев Е.А., Пастухов В.И., Глушкова Н.В. Жидкометаллическая коррозия оболочечных сталей в натриевом теплоносителе. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – Вып. 3. – С. 80-86.

Поступила в редакцию 21.08.2019 г.

Авторы

Лаврова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник

E-mail: lavrova.ov@yandex.ru

Легких Александр Юрьевич, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: alegkikh@ippe.ru

UDC 621.039.534

THERMODYNAMICS OF EQUILIBRIA AND APPROACHES TO ANALYZING THE MASS TRANSPORT IN METAL-OXIDE SYSTEMS

Lavrova O.V., Legkikh A.Yu.

JSC «SSC RF-IPPE n.a. A.I. Leypunsky»

1 Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

Analysis of corrosion processes has a major role in justifying the reliability and safety of developed nuclear reactors of a new generation with heavy liquid-metal coolants. An approach has been developed which allows practical conclusions to be made with respect to the processes in the given metal-oxide system based on an analysis of state diagrams for these systems in the «oxidation potential-temperature» coordinates. The proposed approach relies on a long-term experience of experimental and computational studies concerned with the interaction of various steel grades with molten lead and lead-bismuth, as well as with the transport of metal impurities within these molten metals. The oxidation potential of a metal-oxide system is measured in experimental studies using oxygen activity sensors developed and manufactured at IPPE. The applicability of the proposed approach to analyzing the processes of mass transport in iron-oxygen, lead-oxygen, sodium-oxygen, and iron-water vapor systems has been demonstrated.

Key words: state diagram, iron, liquid-metal coolant, oxygen, corrosion, metal-oxide system, oxidation potential, equilibrium pressure.

REFERENCES

1. Shimansky A. F., Belousova N. V., Vasilieva M. N. *Physics and chemistry of inorganic materials. Course of lectures*. Krasnoyarsk. IPK SFU Publ., 2009, 204 p. (in Russian). ISBN 978-5-7638-1779-9.

2. Nechaev V.V., Smirnov E.A., Kohtev S.A., Kalin B.A., Polyansky A.A., Statsenko V.I. *Fundamentals of materials science. Volume 2*. Moscow. MEFhI Publ., 2007, 608 p. (in Russian). ISBN 978-5-7262-0821-3.

3. Kubaschewski O., Hopkins B. *Oxidation of metals and alloys*. Moscow. Metallurgy Publ., 1965, 428 p. (in Russian).

4. Ujks K.E.. *Thermodynamic properties of 65 elements – their oxides, halides, carbides, and nitrides*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1965, 240 p. (in Russian).
5. Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabcev N.G., Tarasov V.I., Rogozkin B.D., Korobov I.V. *Thermodynamic properties of the inorganic substances*. Moscow. Atomizdat Publ., 1965, 460 p. (in Russian).
6. Kulikov I. S. *Thermodynamics of oxides*. Moscow. Metallurgy Publ., 1986, 344 p. (in Russian).
7. Subbotin V.I., Ivanovsky M.N., Arnoldov M.N. *Physical and chemical bases of the liquid metal coolants application*. Moscow. Atomizdat Publ., 1970, 296 p. (in Russian).
8. Alekseev V.V., Kozlov F.A., Sorokin A.P., Varseev E.V., Orlova E.A., Torbenkova I.Y. Mass transfer of corrosion products and corrosion of steel in sodium at high hydrogen concentrations. *Teploenergetika*. 2015, no. 10, pp. 72-80. DOI: 10.1134/S0040601515100018 (in Russian).
9. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermalhydraulics and Technologies. *OECD/NEA*, 2015, no. 7268, 950 p.
10. Askhadullin R.S., Martynov P.N., Rachkov V.I., Legkikh A.Y., Storozhenko A.N., Ul'yanov V.V., Gulevskiy V.A. Monitoring and control of the oxygen content in heavy liquid-metal coolants for anticorrosion protection of steels. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 2016, v. 54, no. 4, pp. 564-572. DOI: 10.1134/S0018151X16040015 (in Russian).
11. Bagotsky V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. Moscow. Khimiya Publ., 1988. 400 p. (in Russian). ISBN 5-7245-0051-5.
12. Lineckij B. L., Krupin A.V., Opara B.K., Rakoch A.G. *Oxidation-free heating of rare metals and alloys in vacuum*. Moscow. Metallurgy Publ., 1985, 184 p. (in Russian).
13. Gromov B.F., SHmatko B.A. Physical and chemical properties of lead-bismuth melts. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 1996, no. 4, pp. 35–41 (in Russian).
14. Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Simakov A.A., Chaban' A.Yu., Chernov M.E., Lanskih V.S., Legkih A.Yu. Creation of automatic system for monitoring, forecasting and control of condition of lead-bismuth (lead) coolant and surfaces of circuits of nuclear power plants. *Proc. of the XVII-th Int. Conf. on Nuclear Engineering (ICONE17)*. Brussels, Belgium, July 12-16, 2009. DOI: 10.1115/ICONE17-75504.
15. Damaskin B.B., Petrij O.A., Cirlina G.A. *Electrochemistry*. Moscow. Khimiya Publ., 2006, 672 p. (in Russian). ISBN 5-98109-011-1.
16. Glushko V.P. *Thermodynamic properties of the individual substances*. Moscow. Nauka Publ., 1978, 496 p. (in Russian).
17. *Facility for the analysis of chemical thermodynamics*. Available at: <http://www.crct.polymtl.ca/fact> (accessed Aug 15, 2019).
18. JANAF *Thermochemical Tables*. Sec. NBS USA, Washington, 1971. 1100 p.
19. Tamm M.E., Tretyakov Yu.D. *Physical and chemical bases of inorganic chemistry: Textbook for students*. Moscow. Publishing center «Akademiya», 2004. 240 p. ISBN 5-7695-1446-9 (in Russian).
20. Kinev E.A., Pastuhov V.I., Glushkova N.V. Liquid-metal corrosion of cladding steel in sodium coolant. *VANT. Ser.: Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2017, iss. 3, pp. 80-86 (in Russian).

Authors

Lavrova, Olga Vladimirovna, Senior Researcher

E-mail: lavrova.ov@yandex.ru

Legkikh, Aleksandr Yuryevich, Cand. Sc. (Engineering), Leading Researcher

E-mail: alegkikh@ippe.ru