

УДК 541.11:54-19:54:31

NMBarbin@mail.ru

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Pb–Bi****THERMODYNAMIC SIMULATION OF OXIDATION OF THE Pb–Bi ALLOY***Барбин Н.М., доктор технических наук, кандидат химических наук**Алексеев С.Г., кандидат химических наук**Терентьев Д.И., кандидат химических наук, Максимов И.А.**Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург**Barbin N.M., Alexeev S.G., Terentev D.I. Maximov I.A.**Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia, Yekaterinburg*

Рассмотрены основы термодинамического моделирования. Приведены основные допущения, которые используются в методологии теоретических расчетов. Изучено поведение перспективного сплава Pb–Bi для атомных энергоустановок. Установлены основные физико-химические процессы, протекающие в этом сплаве при температурах от 400 до 3000 К.

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, окисление, сплав, Pb–Bi.

Basic principles of thermodynamic modeling are considered. The main assumptions of methodology of theoretical thermodynamic calculations are given. The behavior of perspective alloy Pb–Bi for nuclear power units is studied. The basic physicochemical processes are erected for this alloy at temperatures from 400 to 3000 K.

*Keywords:* thermodynamic modelling, oxidation, alloy, Pb–Bi.

Одним из перспективных жидкометаллических теплоносителей для ядерных энергетических установок является свинцово-висмутовый сплав. Из расчетных проектных аварий ядерных реакторов самой тяжелой является ситуация, связанная с нарушением энергоснабжения АЭС с одновременным отказом всех органов управления реактивностью. Вероятность данной аварии не превышает  $4 \cdot 10^{-12}$  год<sup>-1</sup> без учета возможного дублирования персоналом действий отказавших систем безопасности. Изучение процессов, происходящих при наиболее тяжелой расчетной аварии, показало, что топливо и сталь в активной зоне не плавятся. Однако в более жестких условиях можно допустить и возможное расплавление топлива в тех зонах реактора, где происходит кипение теплоносителя. Представляет также интерес и экстремальный сценарий расплавления топлива во всей активной зоне. В связи с этим возникает необходимость изучения поведения жидкометаллического теплоносителя при высоких температурах [1].

До настоящего времени отсутствуют систематические исследования окисления сплавов Pb–Bi в широкой области температур. Экспериментальное изучение этих процессов при высоких температурах трудоемко, сложно и сопровождается значительными погрешностями. Для подобного рода исследований целесообразно использовать методы термодинамического моделирования, то есть математического моделирования равновесных состояний в гетерогенных многокомпонентных системах.

Точность термодинамических расчетов определяется выбором математической модели, максимально приближенной к реальной, и точностью данных по термодинамическим параметрам всех участвующих компонентов.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Использование ТДМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений [2, 3].

Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется максимизацией энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ  $q$ . Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики [4]:

1. Из всех допустимых значений молей  $M_i$  индивидуальных веществ в термодинамической системе выбраны те, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;

2. Из всех допустимых значений энергии  $U_i$ , вносимой каждым независимым компонентом (атомом), выбраны те, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Составными частями системы являются все возможные и существующие вещества в различных агрегатных состояниях, образующиеся из элементов, включенных в состав изучаемой системы. Компонентами термодинамической системы называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы. Число компонентов равняется числу веществ, присутствующих в системе, минус число связывающих эти вещества независимых реакций.

При термодинамическом моделировании конденсированными индивидуальными веществами принимаются соединения с кратным числом образующих их атомов. Вещества с дробными стехиометрическими коэффициентами считаются растворами. В состав конденсированных фаз входят соединения в твердом (кристаллическом или аморфном) и жидком состояниях. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются различающимися составными веществами. Составными частями газовой фазы являются молекулы, радикалы, атомы, ионы и электронный газ.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объем  $V$ , энтропия  $S$ , внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$  ( $F = U - TS$ ), энергия Гиббса  $G$  ( $G = H - TS$ ); интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление  $P$ , термодинамическая температура  $T$ , концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Для того, чтобы представить в явном виде любую термодинамическую систему, следует задать два независимых параметра из числа  $V, S, U, H, P, T, F, G$  и полный исходный химический состав системы. При этом каждая пара независимых параметров будет определять характеристическую функцию - «функцию состояния термодинамической системы соответствующих термодинамических параметров, характеризующуюся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы» [2].

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум ее характеристической функции. При независимых параметрах  $P$  и  $T$  характеристической функцией является свободная энергия Гиббса  $G$ , а минимум этой энергии системы ( $G_{\min}$ ) является критерием достижения равновесного состояния; при параметрах  $U$  и  $V$  для изолированной системы характеристической функцией является энтропия  $S$ , а максимум энтропии системы  $S_{\max}$  является критерием достижения равновесного состояния.

Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, служит программный комплекс ТЕРРА, являющийся дальнейшим развитием программного комплекса АСТРА.4 [2, 3].

Расплавы Pb-Bi представлены моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия (модель ИРПВ [5]), в состав которой входят конденсированные Bi, Pb, PbBi, Pb<sub>3</sub>Bi, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>, PbBi<sub>7</sub>.

Интерметаллиды в свинцово-висмутовом расплаве описываются термодинамическими свойствами и функциями соединений  $Pb_xBi_y$  при температуре расплава. Теплоты смешения между [Pb], [Bi] и группировками  $[Pb_xBi_y]$  принимаются равными нулю, а энтропии смешения рассчитываются так же, как для идеальных растворов.

При термодинамическом моделировании концентрации интерметаллидов в расплаве определяются равновесным состоянием всей системы, т.е. заданными параметрами (например  $P$  и  $T$ ) и исходным соотношением Pb и Bi.

Кроме того, при ТМ выявляются также равновесные концентрации всех газообразных компонентов системы, возникающих в результате комплекса химических и фазовых превращений. Равновесные концентрации конденсированных и газообразных компонентов представляют собой продукты всех возможных реакций между [Pb], [Bi] и  $[Pb_xBi_y]$  и газовой фазой при достижении системой глобального экстремума термодинамического потенциала (максимума энтро-

пии системы S) [6].

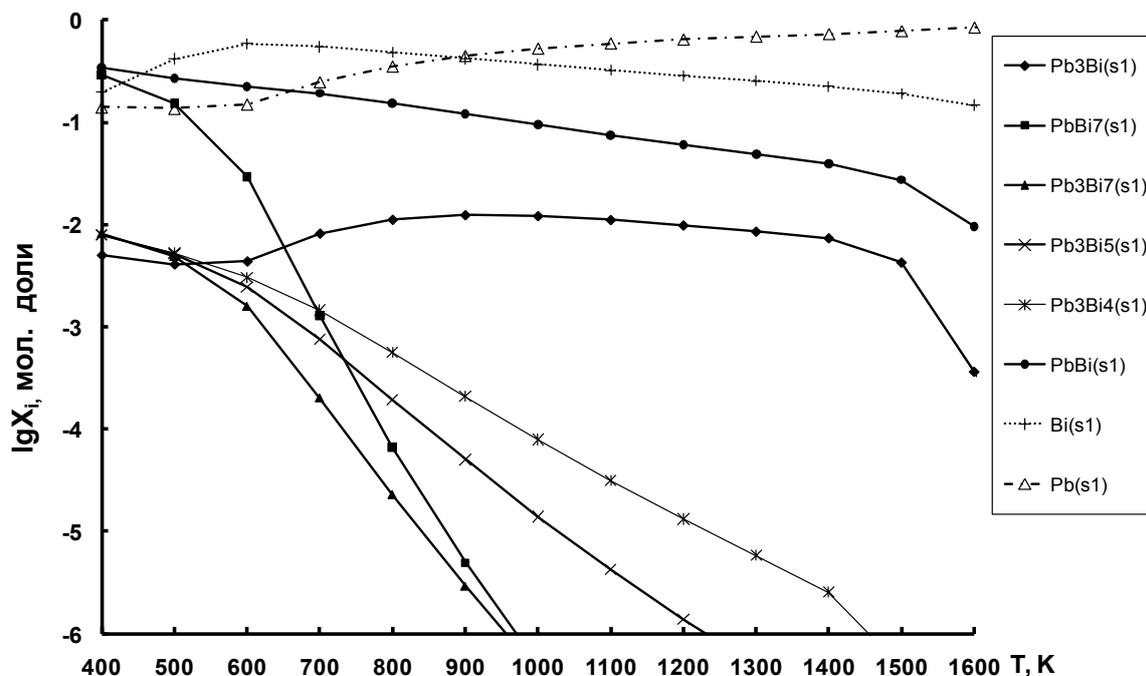
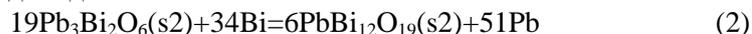
В составе оксидной фазы учтены возможности образования следующих соединений: PbO, PbO<sub>2</sub>, BiO<sub>2</sub>, BiO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>BiO<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>PbO<sub>7</sub>, PbBiO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Pb<sub>5</sub>Bi<sub>8</sub>O<sub>17</sub>, PbBi<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>.

На рис. 1а-в изображены температурные зависимости равновесных составов металлической, оксидной и газовой фаз соответственно. При температуре 400 К практически весь свинец сосредоточен в оксидной фазе (≈ 87%). Содержание висмута в этой фазе составляет 58 %. На долю металлической фазы приходится 13 % (Pb) и 42 % (Bi) соответственно.

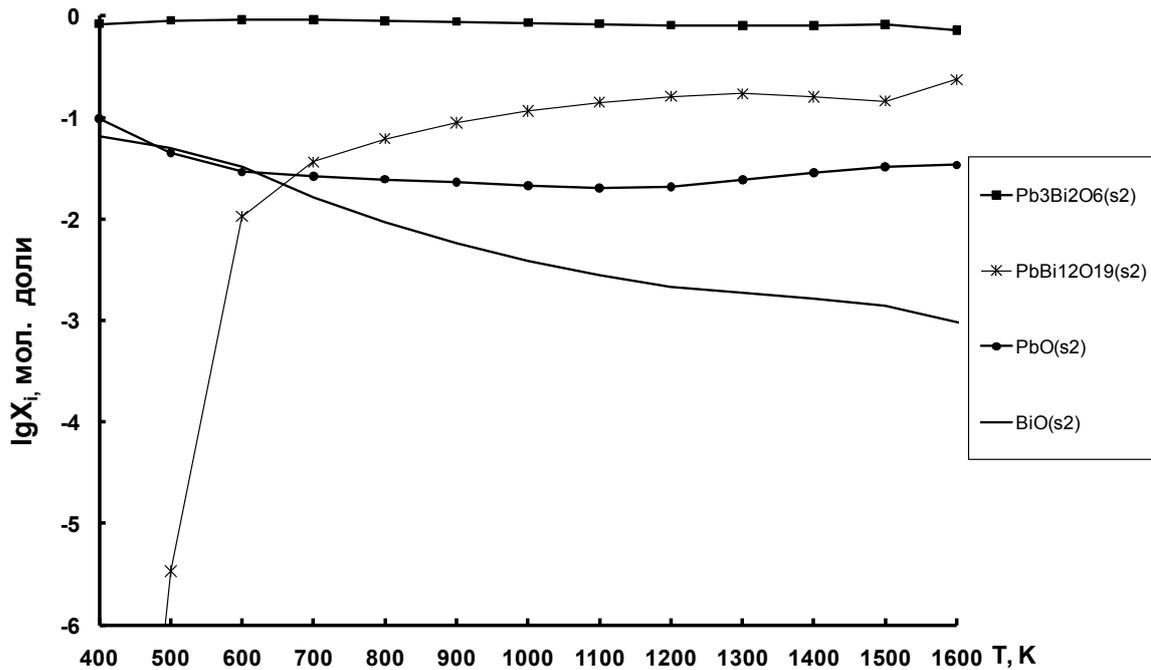
При увеличении температуры происходит рост мольной доли как металлического свинца (до 1200 К), так и висмута (до 700 К). Это происходит как в результате термической диссоциации интерметаллидов, так и в результате термической диссоциации сложного оксида Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, в результате которой образуется чистый свинец, оксид PbBi<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:



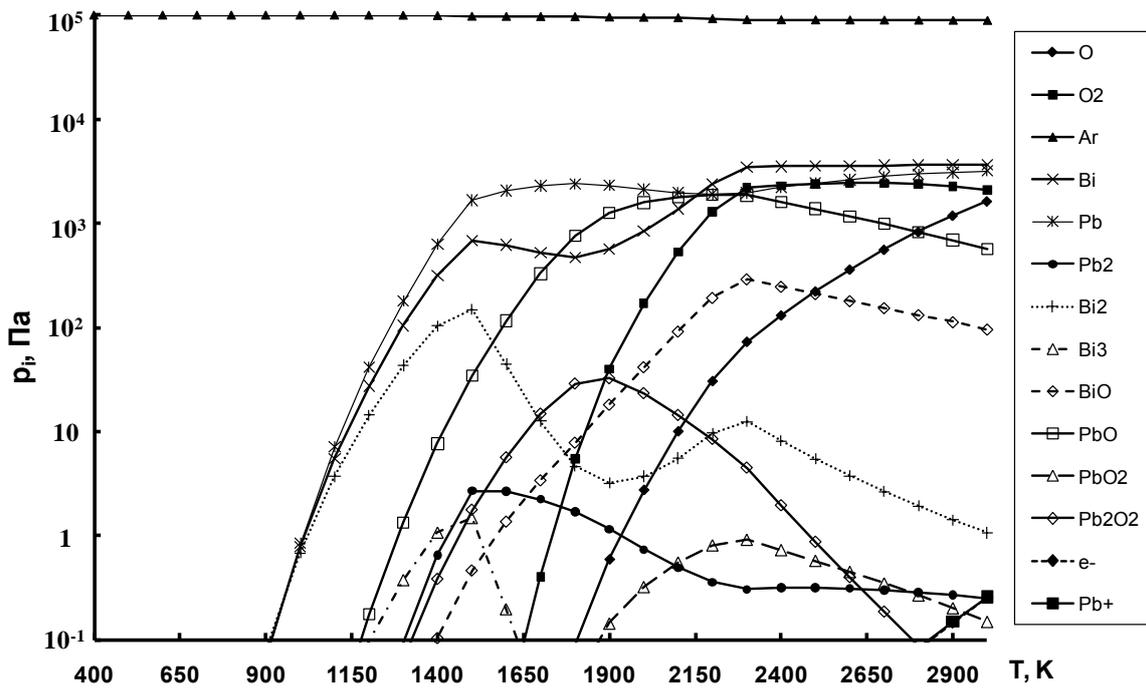
Данная реакция преобладает в температурном интервале от 600 до 1300 К. Наряду с термической диссоциацией интерметаллидов на составляющие, в диапазоне температур 400-900 К происходит образование интерметаллидов PbBi и Pb<sub>3</sub>Bi. Термическая диссоциация оксида Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(s<sub>2</sub>) преобладает до 2100 К:



a)



б)



в)

Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава фаз: а) металлическая фаза; б) оксидная фаза; в) газовая фаза

В интервале 1900-2300 К преобладающей является термическая диссоциация оксида  $PbBi_{12}O_{19}$ :

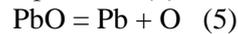


Основными компонентами газовой фазы являются аргон и пары металлов Pb, Bi, PbO, O<sub>2</sub>.

В температурном диапазоне 400-1800 К равновесное парциальное давление Pb увеличивается с ростом температуры в системе, а при 1800 К достигает максимального значения ( $\sim 2,4 \cdot 10^3$  Па). В температурном интервале 1800-3000 К равновесное парциальное давление паров Pb снижается с увеличением температуры, минимальное значение ( $\sim 2 \cdot 10^3$  Па) достигается при 2200-2300 К. Температура 2200 К примерно соответствует максимальному равновесному парциальному давлению паров PbO в системе ( $1,9 \cdot 10^3$  Па), что указывает на протекание реакции окисления паров свинца:



При более высоких температурах (2500-3000 К) равновесное парциальное давление паров Pb в газовой фазе растет с увеличением температуры, достигая величины  $3,2 \cdot 10^3$  Па, а затем снижается, что указывает на протекание реакции (5).



Равновесное парциальное давление паров Bi в температурном интервале 500-1500 К увеличивается с ростом температуры до  $6,8 \cdot 10^2$  Па. Однако в интервале 1500-1800 К оно уменьшается до минимального значения ( $\sim 4,7 \cdot 10^2$  Па). В температурном диапазоне 1900-3000 К равновесное парциальное давление паров Bi вновь увеличивается с ростом температуры в системе. Максимальное его значение ( $3,5 \cdot 10^3$  Па) в газовой фазе достигается при 2300 К.

Равновесное парциальное давление паров Bi<sub>2</sub> в температурном интервале 400-1500 К увеличивается с ростом температуры и достигает значения  $1,5 \cdot 10^2$  Па. В температурном диапазоне 1700-3000 К равновесное парциальное давление паров Bi<sub>2</sub> снижается с ростом температуры системы в связи с протеканием реакции термической диссоциации (6).



В температурном интервале 500-2200 К равновесное парциальное давление PbO увеличивается с ростом температуры и при 2200 К достигает максимума в  $1,9 \cdot 10^3$  Па. В температурном диапазоне 2200-3000 К в газовой фазе оно уменьшается с увеличением температуры в системе, что можно объяснить протеканием реакции (5).

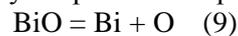
Равновесное парциальное давление O<sub>2</sub> в температурном интервале 500-1700 К не превышает следовых значений. В температурном диапазоне 1700-2700 К равновесное парциальное давление O<sub>2</sub> в газовой фазе увеличивается с ростом температуры и достигает максимума в  $6,3 \cdot 10^2$  Па. В температурном интервале 2800-3000 К равновесное парциальное давление O<sub>2</sub> снижается с увеличением температуры в системе, что указывает на протекание реакции термической диссоциации (7).



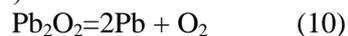
Равновесное парциальное давление BiO в температурном интервале 500-1500 К пренебрежимо мало. В температурном диапазоне 1500-2300 К равновесное давление BiO увеличивается с ростом температуры до максимума в  $2,9 \cdot 10^2$  Па, что соответствует реакции (8).



В интервале 2300-3000 К равновесное парциальное давление BiO снижается с увеличением температуры в системе, что соответствует протеканию реакции (9).



Содержание паров Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в данной системе невелико. В температурном диапазоне 1800-1900 К достигается максимальное равновесное парциальное давление (около 32,5 Па). При более высоких температурах  $p_{\text{Pb}_2\text{O}_2}$  в газовой фазе уменьшается с увеличением температуры, что связано с протеканием реакции (10).



В температурном интервале 1500-2000 К начинается процесс окисления металлических паров свинца кислородом из испаряющегося оксидного раствора. Окисление паров висмута становится заметно при повышении равновесной температуры системы выше 2000 К. Таким образом, при 1900 К достигается второй максимум нахождения металлов в оксидном растворе, в котором оказываются накоплены 83 % всего висмута и 7 % свинца системы. Температурный диапазон 1900-2300 К является диапазоном испарения оксидного раствора, в результате чего вновь резко увеличиваются равновесные парциальные давления паров Pb, Bi, PbO. При температуре 2300 К весь свинец системы оказывается в виде 51 % Pb, 49 % PbO. Висмут распределен следующим образом: 92 % – пары Bi, 8 % – пары BiO. При увеличении равновесной температу-

ры до 3000 К развиваются процессы разложения паровых оксидных форм с продолжающимся накоплением металлических паров и кислорода в газовой фазе.

В температурном интервале от 400 до 2700 К происходит возрастание равновесных парциальных давлений паров Pb, Pb<sub>2</sub>, Bi, Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, O, O<sub>2</sub>, а также газообразных оксидов PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BiO.

Проведенное компьютерное моделирование позволило установить основные процессы, происходящие в металлической, оксидной и газовой фазах при окислении сплава Pb-Bi кислородом в широком интервале температур.

Смоделирована ситуация окисления свинцово-висмутового сплава, который является перспективным жидкометаллическим теплоносителем. Основным условием горения является нахождение сплава Pb-Bi в расплавленном состоянии в атмосфере с достаточным количеством кислорода.

Результаты компьютерного эксперимента позволят прогнозировать поведение теплоносителя Pb-Bi при тяжелой аварии атомного реактора.

#### Литература

1. Кашеев М.В., Кузнецов И.А. Расчетный анализ удержания расплава в корпусе БН-800 при тяжелой аварии // Сб. трудов межведомственного семинара «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика 2007). – Обнинск: ФГУП ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, 2007. – С. 162-169.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2002. – 166 с.
4. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. – М.: ВИНТИ, 1971. – Т. 1. – 263 с.
5. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
6. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 236 с.