

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ МОНООКСИДА ЖЕЛЕЗА В ЖИДКОМ СВИНЦЕ

Осипов А.А. (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск, Россия)

В настоящее время термодинамические модели расплавов тяжелых металлов при не слишком высоких температурах (до 1000 К) базируются на представлениях о линейной взаимосвязи активностей и концентраций примесей $a_i = \gamma_i C_i$. Что в некоторых частных случаях оправдано, однако в общем случае требует экспериментального обоснования. При этом актуальным является вопрос о численных значениях коэффициентов активностей металлических примесей γ_{Me_i} и их связанных форм с кислородом γ_{Me_iO} . Эти данные необходимы для практических расчетов массопереноса в линейно неравновесной системе посредством учета локально равновесных соотношений вида

$$K_i = \frac{a_{Me_iO}}{a_{Me_i} a_O} \quad (1)$$

и оценки термодинамической устойчивости оксидов

$$K_{Me_i n O_m} a_{Me_i}^n a_O^m = 1. \quad (2)$$

Поэтому получение численных значений коэффициентов активностей примесей, в частности железа и его связанной формы с кислородом, является принципиально важным вопросом в правильном описании термодинамического состояния теплоносителя и массопереноса в линейно неравновесной системе.

В работе [1] была рассмотрена концентрационная модель разбавленных растворов Ме-О, в частности Pb-О, согласно которой кислород в жидком металле может существовать в различных формах. В соответствии с моделью в области разбавленных растворов коэффициент активности каждой формы линейно связан с концентрацией примесей. Причем для кислорода и железа коэффициенты их активностей являются обратными функциями предельных концентраций C_i^S

$$\gamma_i = \frac{1}{C_i^S}. \quad (3)$$

В настоящее время величины C_{PbO}^S и C_{Fe}^S известны, а величина C_{FeO}^S нет, что является ограничением моделей с данным параметром.

В работе [2] было показано, что экспериментальная оценка величины C_{FeO}^S может быть получена из анализа характера температурных зависимостей ТДА кислорода в насыщенном железом расплаве и в области термодинамической неустойчивости магнетита. В данном случае величина ТДА кислорода не зависит от величины содержания железа в системе, а отклонения от изоконцентрационной зависимости ($a_O \square C_{\Sigma O}$) определяются параметром W

$$W = C_{FeO}^S / C_{Fe}^S. \quad (4)$$

На рисунке 1 эти отклонения представлены в виде разницы наклонов температурных зависимостей показаний датчика ТДА в расплаве свинец–висмут.

$$\Delta k(W) = \frac{d(E(W=0) - E(W))}{dT} \quad (5)$$

Расчет показывает, что функция $\Delta k(W)$ слабо зависит от величины активности кислорода, но заметно от температуры в области малых значений параметра W ($<0,1$). При этом величина $\Delta k(W)$ при значении $W \approx 0,1$ меняет знак.

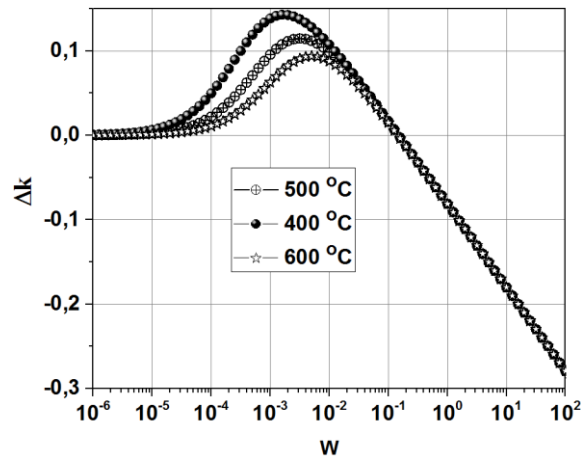


Рис. 1. Разницы наклонов температурных зависимостей показаний датчика ТДА в расплаве свинец–висмут как функция параметра W при $E=550$ мВ

Альтернативная оценка параметра C_{FeO}^S может быть сделана на основании расчета диссоциации магнетита в жидком свинце и сопоставлении полученной величины ТДА кислорода с соответствующей величиной при конгруэнтной диссоциации магнетита в газовую фазу.

Для расчета равновесного парциального давления кислорода при конгруэнтной диссоциации магнетита в газовую фазу в работе [3] предложено использовать уравнение

$$\lg P_{O_2} = 7,428 - 24221/T, \quad (6)$$

которое получается из решения уравнения

$$\frac{P_{FeO} + P_O + 2P_{O_2}}{P_{FeO} + P_{Fe}} = \frac{4}{3}, \quad (7)$$

являющегося следствием балансовых уравнений, а именно

$$\begin{cases} 3z_{Fe_3O_4}^\circ = 3z_{Fe_3O_4} + n_{FeO} + n_{Fe}, \\ 4z_{Fe_3O_4}^\circ = 4z_{Fe_3O_4} + n_{FeO} + 2n_{O_2} + n_O, \end{cases} \quad (8)$$

где n_i – количество молей компонента в газовой фазе, а $z_{Fe_3O_4}^\circ$ и $z_{Fe_3O_4}$ – исходное и равновесное с газовой фазой количество молей магнетита.

Далее переходя от количества молей в газе n_i к давлениям P_i и используя уравнения равновесия вида

$$\frac{P_{FeO}}{P_{Fe}P_O} = K_{(FeO)} \quad (9)$$

можно получить уравнение (6).

В случае конгруэнтной диссоциации магнетита в жидком свинце в балансовых уравнениях (8) величины n_i характеризуют количество молей компонентов, в том числе, и в расплаве. И для решения задачи в общем случае необходимо учитывать объем газовой фазы системы. Пренебрегая количеством вещества в газовой фазе

и используя линейную взаимосвязь активности и концентрации с учетом соотношений (3), уравнение для расчета равновесного состояния можно представить в виде

$$\frac{C_{FeO} + C_{PbO}}{C_{FeO} + C_{Fe}} = \frac{4}{3} \Rightarrow 3C_{PbO}^S a_{PbO} - C_{FeO}^S a_{FeO} - 4C_{Fe}^S a_{Fe} = 0. \quad (10)$$

Далее используя в (10) определение соотношение (4) и уравнения равновесия

$$\frac{a_{FeO}}{a_{Fe} a_O} = K_{FeO}, \quad \frac{1}{a_{Fe}^3 a_O^4} = K_{Fe_3O_4} \quad (11)$$

получаем уравнение для расчета равновесной активности кислорода a_O при конгруэнтной диссоциации магнетита в жидком свинце.

$$3C_{PbO}^S K_{PbO} a_O - W C_{Fe}^S K_{FeO} K_{Fe_3O_4}^{-1/3} a_O^{-1/3} - 4C_{Fe}^S K_{Fe_3O_4}^{-1/3} a_O^{-4/3} = 0. \quad (12)$$

Численное решение полученного уравнения позволяет найти величину активности кислорода как функцию температуры и параметра W (рис. 2)

$$a_O^2 = P_{O_2}(T, W). \quad (13)$$

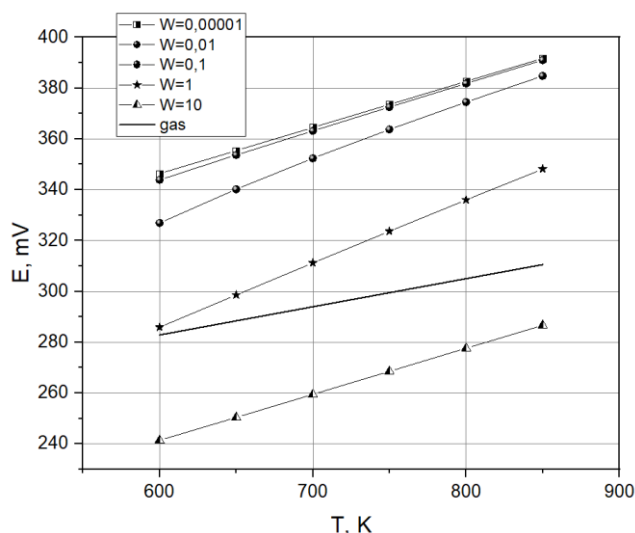


Рис. 2. Температурная зависимость показаний датчика ТДА кислорода при конгруэнтной диссоциации магнетита в жидком свинце для различных значений параметра W

Расчет показывает, что параметр W перестает заметным образом влиять на равновесную активность кислорода при значениях порядка 10^{-2} и меньше, и именно эта оценка данного параметра используется в настоящее время в стехиометрической модели, обсуждавшийся ранее. Малость величины параметра W означает, что содержание в расплаве формы монооксида железа FeO много меньше свободного железа. С другой стороны, если предположить равенство парциальных давлений (активностей) при диссоциации магнетита в газовую фазу (6) и в жидком свинце (13) можно получить оценку параметра W

$$\lg W = 1,94 - 1132/T. \quad (14)$$

Из которой следует, что растворимость монооксида железа FeO в жидком свинце одного порядка с растворимостью свободного железа и даже несколько ее превосходит $W > 1$ (рис. 3).

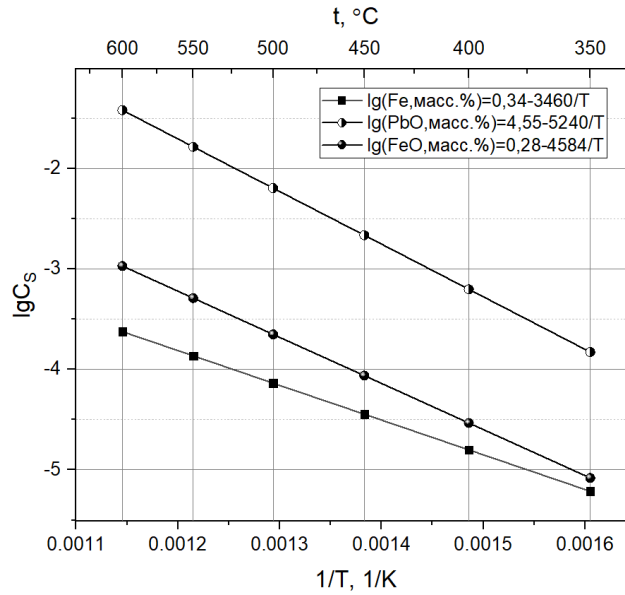


Рис. 3. Растворимость кислорода (в форме PbO), монооксида FeO, атомарного железа Fe в жидком свинце в зависимости от температуры

Параметр W имеет значение при оценке максимальной температуры в системе Pb-Fe-O выше которой оксиды железа термодинамически неустойчивы. В общем случае условием термодинамической неустойчивости соединения A_nB_m является выполнение неравенства

$$\mu_{A_nO_m}^0 > n\mu_A + m\mu_B, \quad (15)$$

где $\mu_{A_nO_m}^0$ – химический потенциал соединения A_nB_m , а $\mu_{A,B}$ – химические потенциалы компонентов в системе. Уравнение (16) эквивалентно соотношению

$$a_A^n a_B^m \exp[-\Delta G_{A_nB_m}^0 / RT] < 1, \quad (17)$$

где $\Delta G_{A_nO_m}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования соединения A_nB_m , а $a_{A,B}$ – активности компонентов.

В качестве примера, рассмотрим устойчивость вюстиной фазы FeO в системе Pb-Fe-O. Температура $T_{\max}$, выше которой вюститная фаза будет неустойчива в жидком свинце с концентрацией кислорода $C_{\Sigma O}$ и при максимальной активности железа в системе $a_{Fe} = 1$, может быть найдена из уравнения

$$\frac{1}{a_O} = \exp\left[\frac{-\Delta G_{FeO}^0}{RT_{\max}}\right] \Leftrightarrow \frac{1}{a_{PbO}} = \exp\left[\frac{\Delta G_{PbO}^0 - \Delta G_{FeO}^0}{RT_{\max}}\right], \quad (18)$$

с учетом $C_{\Sigma O} = C_{FeO}^S + C_{PbO}$ из (18) следует уравнение

$$\frac{C_{PbO}^S}{C_{\Sigma O} - WC_{Fe}^S} = \exp\left[\frac{\Delta G_{PbO}^0 - \Delta G_{FeO}^0}{RT_{\max}}\right], \quad (19)$$

которое позволяет найти величину $T_{\max}$. Расчет показывает (рис.4), что значение величины $T_{\max}$ зависит от содержания кислорода в свинце $C_{\Sigma O}$ и параметра взаимодействия при $W > 0,01$.

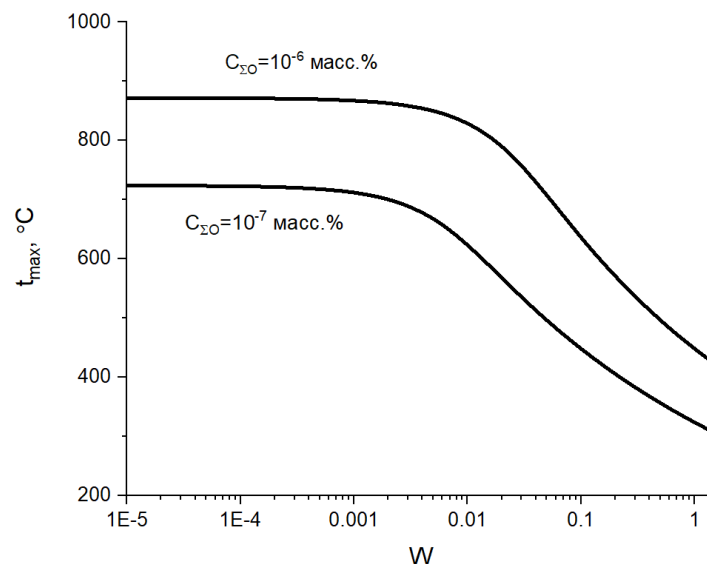


Рис. 4. Влияние содержания кислорода в свинце $C_{\Sigma O}$ и параметра взаимодействия

$W = \gamma_{Fe} / \gamma_{FeO} = C_{FeO}^S / C_{Fe}^S$ на максимальную температуру, выше которой вюститная фаза FeO неустойчива в системе

Заключение

Таким образом, выполненные расчеты дают две сильно различающиеся оценки параметра взаимодействия кислорода и железа в жидком свинце, а именно $W < 0,01$ и $W > 1$. Первая оценка соответствует случаю, когда растворимость монооксида железа, много меньше растворимости атомарного железа и его взаимодействием с кислородом с образованием растворенной формы FeO в расплаве можно пренебречь, вторая же оценка, наоборот, не позволяет пренебречь формой FeO. Более того, может оказаться, что обе оценки не соответствуют действительности, а параметр W является не только функцией температуры, но и концентрации. Это принципиальный вопрос, который в настоящее время требует экспериментального исследования. Как было отмечено ранее, концентрационная и температурная зависимость параметра W может быть исследована в области термодинамической неустойчивости оксидов железа. При этом полученные данные позволят получить данные о кинетике процесса диссоциации оксидов железа в расплавах тяжелых металлов, что может быть полезным при анализе процессов массопереноса в ТЖМТ.

Список литературы

1. Осипов А.А., Ниязов С.-А.С. Термодинамическая модель растворов Me-O //Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерно-реакторные константы, выпуск 5, 2018, С.13–24.
2. Осипов А.А. Разработка расчетной модели взаимодействия примесей железа и кислорода в расплавах тяжелых металлов и ее применение для оценки процессов массопереноса в ТЖМТ: дис. канд. техн. наук: 05.14.03. – ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск, 2020 – 132 с.
3. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Metallurgy, 1986.