

УДК 451.11

## Состав и теплофизические свойства системы расплав (Pb+Bi) — пар при различных условиях

Д. И. Терентьев, Н. М. Барбин, А. В. Борисенко, С. Г. Алексеев

*Рассчитаны концентрационные и температурные зависимости содержания компонентов расплавов и газовой фазы над расплавом методом термодинамического моделирования, применяя программный комплекс TERRA и модель идеального раствора продуктов взаимодействия. Проведены исследования при температурах от 400 до 3000 К, давлениях от  $10^{-3}$  до 100 атм при содержаниях Pb от 0,1 до 0,9 мас. доли в сплаве Pb—Bi. Определены температуры, энтальпии, энтропии фазового перехода расплав—пар и другие теплофизические характеристики.*

PACS: 51.30.+i, 64.70F, 64.60.Bd

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, расплав, пар, свинец, висмут.

### Введение

Расплавленные металлы и их пары находят все большее применение в качестве рабочих тел и теплоносителей различных высокотемпературных энергетических установок [1]. Процессы, происходящие при испарении металлов, представляют интерес для вакуумной металлургии (получение сплавов, очистка металлов) [2] и ядерной энергетики (дистилляционная очистка жидкометаллических теплоносителей) [3]. В частности, сплав свинец—висмут является перспективным теплоносителем для использования в ядерных энергетических установках [4].

В работе [5] приводится давление пара и границы фазовых переходов жидкость—пар для расплавов свинец—висмут при давлении от 0,1 МПа до 1 Па. Состав пара и парциальные давления не определены. Подобные исследования металлургических систем затруднены высокими температурами экспериментов, трудностью определения концентраций компонентов в паровой фазе, равновесной со сплавом, проблемами приборного оформления экспериментов. Поэтому в данной работе для исследования равновесного испарения металлического расплава был использован метод термодинамического моделирования.

### Методика исследования

Термодинамическое моделирование (ТДМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ) [6—9]. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

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

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум ее характеристической функции. 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 термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, являющийся дальнейшим развитием пакета программ ASTRA [6].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [10, 11].

Расплавы Pb—Bi представлены моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия (модель ИРПВ [12]), в состав которого входят конденсированные Bi, Pb, PbBi, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>,

---

Терентьев Дмитрий Иванович, доцент.  
 Барбин Николай Михайлович, зав. кафедрой.  
 Борисенко Александр Владимирович, преподаватель.  
 Алексеев Сергей Геннадьевич, доцент.  
 Уральский институт государственной противопожарной службы.

Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22.  
 Тел. (343) 360-80-65. E-mail: NMBarbin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2011 г.

---

© Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В., Алексеев С. Г., 2012

PbBi<sub>7</sub>. Данные интерметаллиды реально существуют [13].

Интерметаллиды в свинцово-висмутовом расплаве описываются термодинамическими свойствами и функциями соединений Pb<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> при температуре расплава. Теплоты смешения между [Pb], [Bi] и группировками [Pb<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>] принимаются равными нулю, а энтропии смешения рассчитываются 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, Bi и Ar. Кроме того, при ТДМ 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<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>] и газовой фазой при достижении системой глобального экстремума термодинамического потенциала (системы *S*<sub>max</sub>) [12].

В составе газовой фазы учтены пары Pb, Bi, Pb<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>, электронный газ (e-газ) и ионизированные пары свинца и висмута.

Термодинамические функции индивидуальных веществ взяты из баз данных ИВТАНТЕРМО, TERRA, ASTRA, HSC Chemistry.

Результаты термодинамического моделирования для Pb и Bi близки к экспериментальным данным по давлению пара для чистого свинца и висмута [14].

Фазовая диаграмма жидкость—пар для системы Pb—Bi при разных давлениях, полученная термодинамическим моделированием при использовании для металлического расплава модели идеального раствора продуктов взаимодействия, близка к экспериментальным данным, приведенным в работе [5]. Это свидетельствует об адекватности термодинамического моделирования.

### Результаты и обсуждение

Равновесный состав конденсированной фазы для сплава Pb—Bi (1:1) показан на рис. 1. В металлическом расплаве, кроме Pb и Bi, присутствуют интерметаллиды PbBi, Pb<sub>3</sub>Bi, PbBi<sub>7</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>. Их относительное содержание в расплаве при 500 К составляет: PbBi — 3,5·10<sup>-1</sup>, Pb<sub>3</sub>Bi — 2,8·10<sup>-2</sup>, PbBi<sub>7</sub> — 1,3·10<sup>-2</sup>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> — 7,9·10<sup>-3</sup>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub> — 5,6·10<sup>-3</sup>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub> — 2·10<sup>-3</sup>.

Повышение температуры ведет к термическому разложению всех интерметаллидов. По термической стабильности интерметаллиды можно распо-

ложить в ряд, в сторону ее повышения, а именно, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>, PbBi<sub>7</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>Bi, PbBi.

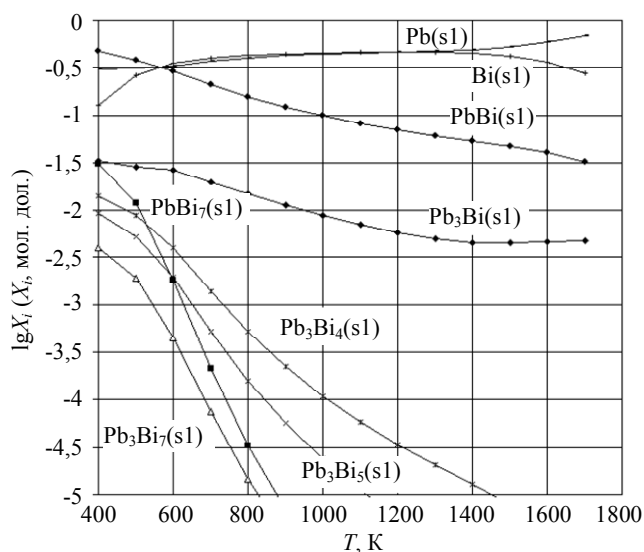


Рис. 1. Температурная зависимость состава конденсированной фазы в начальной системе 0,3Pb + 0,3Bi + 0,4Ar, давление 1 атм. Xi — молярная доля компонент конденсированной фазы

При температуре выше 1400 К увеличение мольной доли свинца в расплаве связано с большим испарением висмута из металлического расплава.

Температурные зависимости парциальных давлений *P*<sub>*i*</sub> компонентов газовой фазы показаны на рис. 2. Основным компонентом газовой фазы в диапазоне температур 400—3000 К является аргон. Кроме аргона, компонентами газовой фазы являются пары Pb и Bi, димеры Pb<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>, а также Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>, электронный газ и ионизированные пары свинца и висмута.

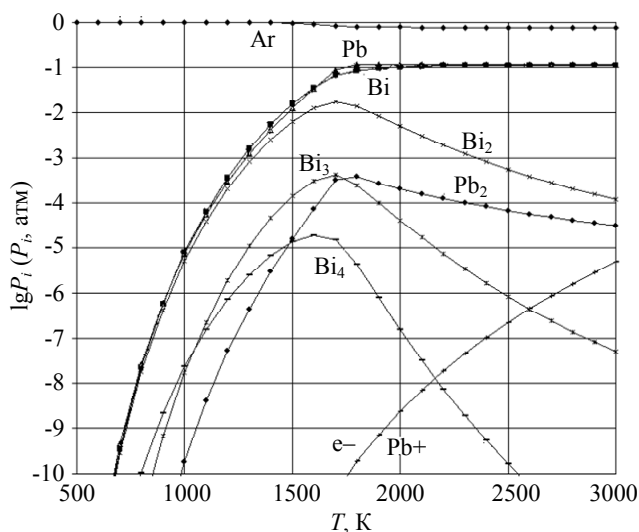


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы в системе 0,3Pb + 0,3Bi + 0,4Ar, давление 1 атм

Наиболее значимыми компонентами после аргона являются пары свинца и висмута. При температуре 920 К их парциальные давления превышают  $10^{-6}$  атм, при 1280 К —  $10^{-3}$  атм. Наибольшее содержание этих компонентов в газовой фазе (более  $10^{-1}$  атм) достигается после температуры полного испарения расплава, примерно, около 1800 К. При температурах выше 1800 К вплоть до верхней границы исследуемого температурного интервала (3000 К) значительных изменений в содержании паров Pb и Bi в газовой фазе уже не происходит (см. рис. 2). Выше 3000 К следует предположить увеличение значимости реакций ионизации металлических паров с образованием электронного газа и соответствующих ионов металлов.

В температурном интервале от 800 до 1600 К происходит возрастание парциальных давлений Pb, Pb<sub>2</sub>, Bi, Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>. Их зависимость от температуры описывается уравнениями вида:

$$\lg P = a + b/T. \quad (1)$$

Табулированные значения коэффициентов уравнения (1) для сплава Pb—Bi (1:1) приведены в табл. 1. Зависимости рассчитаны методом наименьших квадратов по значениям давления, соответствующим определенным температурным точкам (с интервалом 100 К).

Таблица 1

**Коэффициенты уравнения (1) парциального давления паров для сплава Pb—Bi (1:1) в температурном интервале 500—1500 К**

<i>P</i> , атм	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
Pb	4,823	-9993,3	0,9999
Pb <sub>2</sub>	5,362	-15182	0,9999
Bi	5,2671	-10321	0,9997
Bi <sub>2</sub>	5,0652	-10140	0,9985
Bi <sub>3</sub>	5,2566	-12719	0,9991
Bi <sub>4</sub>	2,7461	-9930,6	0,996

Парциальное давление паров Pb достигает 0,1 атм и практически не меняется, начиная с *T* = 1800 К. Парциальное давление паров Bi практически не меняется, начиная с *T* = 2100 К и достигает величины 0,1 атм.

Содержание в газовой фазе димера Bi<sub>2</sub> на всем исследуемом температурном интервале не превышает содержания паров-мономеров Bi. При 940 К его парциальное давление составляет около  $10^{-6}$  атм, при 1320 К превышает  $10^{-3}$  атм. Кривая логарифма парциального давления Bi<sub>2</sub> в исследуемой системе имеет максимум около *T* = 1700 К (где  $\lg P(\text{Bi}_2) = -1,757$ ), и при более высоких температурах равновесное содержание Bi<sub>2</sub> в газовой фазе только уменьшается. При температурах 1700—3000 К

становится значимой реакция термической диссоциации:



Аналогичную форму кривых с характерным максимумом парциальных давлений демонстрируют и другие компоненты газовой фазы — Pb<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub> и Bi<sub>4</sub>, где также достигаются условия для протекания соответствующих реакций разложения паров-полимеров до мономера:



Термическая диссоциация паров Bi<sub>3</sub> начинается (после достижения максимального значения  $P(\text{Bi}_3) = 4,27 \cdot 10^{-4}$  атм) при *T* = 1700 К, аналогично диссоциации Bi<sub>2</sub>, а диссоциация паров Bi<sub>4</sub> (при максимально достижимом парциальном давлении  $P(\text{Bi}_4) = 1,86 \cdot 10^{-5}$  атм) — при 1600 К. Максимум содержания паров Pb<sub>2</sub> ( $P(\text{Pb}_2) = 3,98 \cdot 10^{-4}$  атм) достигается при *T* = 1750 К. При дальнейшем повышении температуры равновесное содержание паров Pb<sub>2</sub> снижается заметно медленнее, чем у Bi<sub>3</sub> и Bi<sub>4</sub>.

Зависимость констант равновесия реакций термической диссоциации (2)—(5) от температуры описывается уравнением вида:

$$\ln K = a + b/T. \quad (6)$$

Табулированные значения коэффициентов уравнения (6) для сплава Pb—Bi (1:1) в температурном интервале 400—3000 К приведены в табл. 2. Зависимость рассчитана методом наименьших квадратов по значениям констант равновесия, соответствующих определенным температурным точкам (с интервалом 100 К).

Таблица 2

**Коэффициенты уравнения (6) для реакций термической диссоциации (2—5) в газопаровой фазе**

Реакция	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
(2)	12,807	-24317	1
(3)	23,798	-41364	1
(4)	42,57	-72401	1
(5)	9,444	-10603	0,9998

Температура полного испарения расплава и положение максимума на кривых температурных зависимостей равновесных парциальных давлений парообразных компонентов Pb<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub> зависит от исходного состава сплава Pb—Bi. При увеличении содержания свинца в исходном сплаве Pb—Bi максимумы равновесных парциальных

давлений вышеуказанных компонентов газовой фазы сдвигаются выше по оси температур примерно на 100 К (рис. 3 и 4).

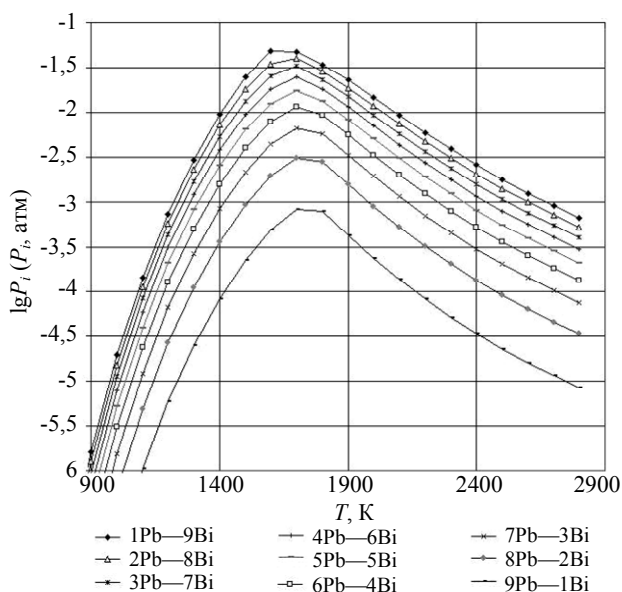


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений паров димера  $Bi_2$  в системе  $Pb + Bi + Ar$  при различных исходных составах сплава  $Pb-Bi$ , давление 1 атм

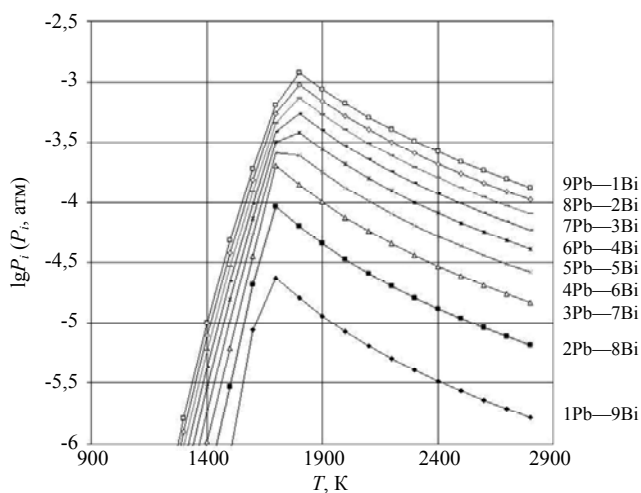


Рис. 4. Температурные зависимости парциальных давлений паров димера  $Pb_2$  в системе  $Pb + Bi + Ar$  при различных исходных составах сплава  $Pb-Bi$ , давление 1 атм

Равновесное содержание паров  $Bi_2$  (см. рис. 3) в области существования расплава (400—1800 К), увеличивается с температурой. Максимальное содержание  $Bi_2$  (при равновесном давлении 1 атм) достигается при 1600—1800 К. Положение максимума зависит от исходного соотношения  $Pb$  и  $Bi$  в сплаве. В бедном висмутом сплаве (соотношение  $Pb/Bi = 9/1$  по массе) пик содержания паров  $Bi_2$  достигается при 1700—1800 К и составляет

$lgP(Bi_2) \sim -3,1$ . В сплаве, богатом висмутом (соотношение  $Pb/Bi = 1/9$  по массе), пик содержания паров  $Bi_2$  достигается при 1600—1700 К и составляет  $lgP(Bi_2) \sim -1,3$ .

Максимумы равновесного содержания паров  $Pb_2$  (см. рис. 4) достигаются в границах более узких температурных интервалов, чем у  $Bi_2$ . В бедном свинцом сплаве (соотношение  $Pb/Bi$  в исходном сплаве = 1/9 по массе) пик содержания паров  $Pb_2$  достигается при ~1650 К и составляет  $lgP(Bi_2) \sim -4,6$ . В сплаве, богатом свинцом (соотношение  $Pb/Bi = 9/1$  по массе), пик содержания паров  $Pb_2$  достигается при ~1750 К и составляет  $lgP(Bi_2) \sim -2,9$ .

Максимумы равновесного содержания паров  $Bi_3$  достигаются в температурных интервалах 1600—1700 К. В бедном висмутом сплаве (в исходном сплаве соотношение  $Pb/Bi = 9/1$  по массе) пик содержания паров  $Bi_3$  достигается при ~1700 К и составляет  $lgP(Bi_2) \sim -5,3$ . В сплаве, богатом висмутом (соотношение  $Pb/Bi = 1/9$  по массе), пик содержания паров  $Bi_3$  достигается при ~1600 К и составляет  $lgP(Bi_2) \sim -2,7$ .

Равновесное содержание паров  $Bi_4$  в самой богатой висмутом системе (исходное соотношение  $Pb/Bi = 1/9$  по массе) не превышает  $3,16 \cdot 10^{-4}$  атм и достигается при температуре ~1600 К. В бедном висмутом сплаве (в исходном сплаве соотношение  $Pb/Bi = 7/3$  по массе) пик содержания паров  $Bi_4$  достигается при ~1600 К и составляет  $2,5 \cdot 10^{-6}$  атм, т. е. имеются его только следовые количества. В системах с еще меньшим исходным содержанием висмута содержание паров  $Bi_4$  в равновесной газовой фазе можно признать ничтожно малым.

Расчитанные с применением программного комплекса TERRA теплофизические характеристики системы  $0,6Pb + 0,3Bi + 0,4Ar$  при 1 атм приведены в табл. 3.

Удельный объем  $v$  равновесной системы  $0,3Pb + 0,3Bi + 0,4Ar$  при 1 атм увеличивается с ростом температуры, причем в области фазового перехода (испарения расплава в области 1400—1800 К) происходит его скачкообразное изменение. При температурах выше точки испарения расплава 1800 К зависимость равновесного объема системы от температуры имеет уже другой угол наклона.

Температурная зависимость удельного числа молей  $M$  равновесной системы  $0,3Pb + 0,3Bi + 0,4Ar$  при постоянном атмосферном давлении имеет форму, близкую к логарифмической. В области испарения расплава (1400—1800 К) заметно уменьшение числа молей, т. е. имеется ~ 0,1 моль на килограмм массы системы. Снижение числа молей связано с протеканием реакций образования паров  $Bi_2, Pb_2, Bi_3$ .

Таблица 3

## Теплофизические характеристики системы Рb—Вi (1:1) при 400—3000 К

$T$	$\nu$	$M$	$I$	$U$	$S$	$C_p$	$MM_g$	$R_g$	$C_{pg}$	$M_{\mu} \cdot 10^{-5}$	$L_t$	$z$
400	0,333	11,47	29,4339	20,9547	1,829	0,298	39,948	208,13	0,52	2,80	0,02205	0,6
500	0,416	11,75	62,8714	46,0669	1,904	0,295	39,948	208,13	0,52	3,30	0,02576	0,6
600	0,5	12,04	96,7249	71,5952	1,965	0,294	39,948	208,13	0,52	3,70	0,02914	0,6
700	0,583	12,26	132,366	98,9113	2,021	0,293	39,948	208,13	0,52	4,10	0,03228	0,6
800	0,666	12,4	164,082	122,302	2,063	0,292	39,948	208,13	0,52	4,50	0,03524	0,6
900	0,749	12,5	195,002	144,896	2,099	0,292	39,949	208,13	0,52	4,90	0,03805	0,6
1000	0,833	12,57	225,476	167,044	2,132	0,292	39,955	208,09	0,52	5,20	0,04075	0,5999
1100	0,916	12,63	255,924	189,154	2,161	0,292	40	207,86	0,52	5,60	0,04333	0,5994
1200	1	12,66	287,517	212,352	2,188	0,292	40,22	206,72	0,517	5,90	0,04577	0,5968
1300	1,087	12,68	323,678	239,887	2,217	0,292	41,037	202,61	0,507	6,20	0,04789	0,5872
1400	1,183	12,68	372,637	279,51	2,253	0,291	43,402	191,57	0,481	6,60	0,04926	0,5588
1500	1,301	12,66	450,38	346,142	2,307	0,288	48,822	170,3	0,43	6,90	0,04914	0,4907
1600	1,464	12,62	583,725	464,589	2,392	0,282	58,729	141,57	0,36	7,30	0,04676	0,3536
1700	1,722	12,62	824,72	682,757	2,538	0,273	74,293	111,91	0,287	7,60	0,04167	0,0951
1800	1,901	12,7	947,827	789,223	2,609	0,271	78,73	105,61	0,271	7,80	0,04099	0
1900	2,018	12,78	989,993	819,837	2,632	0,272	78,272	106,22	0,272	8,00	0,04236	0
2000	2,132	12,82	1026,99	845,538	2,651	0,274	77,979	106,62	0,274	8,30	0,04382	0
2100	2,244	12,85	1060,26	867,71	2,667	0,275	77,805	106,86	0,275	8,60	0,04533	0
2200	2,354	12,87	1091,24	887,739	2,682	0,276	77,704	107	0,276	8,90	0,04688	0
2300	2,463	12,88	1120,95	906,588	2,695	0,278	77,644	107,08	0,278	9,20	0,04843	0
2400	2,571	12,89	1150	924,827	2,707	0,279	77,609	107,13	0,279	9,50	0,04999	0
2500	2,679	12,89	1178,73	942,773	2,719	0,281	77,587	107,16	0,281	9,70	0,05155	0
2600	2,787	12,89	1207,32	960,6	2,73	0,282	77,573	107,18	0,282	0,0001	0,05309	0
2700	2,894	12,89	1235,87	978,405	2,741	0,283	77,564	107,19	0,283	0,0001	0,05463	0
2800	3,002	12,89	1264,44	996,238	2,751	0,284	77,558	107,2	0,284	0,00011	0,05615	0
2900	3,109	12,89	1293,07	1014,13	2,761	0,285	77,554	107,21	0,285	0,00011	0,05765	0
3000	3,216	12,89	1321,76	1032,09	2,771	0,286	77,551	107,21	0,286	0,00011	0,05914	0

Примечание:  $\nu$  — удельный объем, м<sup>3</sup>/кг;  $M$  — число молей, моль/кг;  $I$  — полная энтальпия, кДж/кг;  $U$  — полная внутренняя энергия, кДж/кг;  $S$  — энтропия, кДж/(кг·моль);  $C_p$  — равновесная удельная теплоемкость, кДж/(кг·К);  $MM_g$  — молярная масса газовой фазы, г/моль;  $R_g$  — газовая постоянная Дж/(кг·К);  $C_{pg}$  — равновесная теплоемкость газовой фазы, кДж/(кг·К);  $M_{\mu}$  — коэффициент динамической вязкости (Па·с);  $L_t$  — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $z$  — массовая доля конденсированной фазы.

Полная внутренняя энергия  $U$  равновесной системы увеличивается с ростом температуры, причем в области испарения расплава (1400—1800 К) происходит ее скачкообразное изменение.

Энтропия  $S$  системы повышается с ростом температуры, но в области испарения расплава (1400—1800 К) происходит ее скачкообразное изменение.

Равновесная удельная теплоемкость ( $C_p$ ), газовая постоянная ( $R_g$ ) и равновесная теплоемкость газовой фазы ( $C_{pg}$ ) в температурном интервале 500—1300 К почти не изменяются, а в температурном интервале 1300—1700 К снижаются с ростом температуры ( $C_{pg}$  и  $R_g$  снижаются значитель-

но). Выше температуры испарения расплава, равновесная теплоемкость газовой фазы и газовая постоянная незначительно увеличиваются с увеличением температуры.

Молярная масса газовой фазы  $MM_g$  в температурном интервале 500—1300 К почти не изменяется, а в температурном интервале 1300—1700 К увеличивается с ростом температуры. Выше температуры испарения расплава молярная масса газовой фазы незначительно снижается с увеличением температуры.

Коэффициент динамической вязкости  $M_{\mu}$  линейно увеличивается с увеличением температуры.

В температурном диапазоне от 1400 К до  $T_{исп}$  зависимость  $M_{и}$  от температуры приобретает выпуклую форму, а в температурном интервале выше  $T_{исп}$ , коэффициент динамической вязкости вновь увеличивается с увеличением температуры, но с меньшим коэффициентом наклона.

Коэффициент теплопроводности  $L_t$  линейно увеличивается с увеличением температуры во всем рассмотренном температурном интервале. Зависимость  $L_t$  от температуры образует максимум в области ~1450 К.

Массовая доля конденсированной фазы  $z$  в температурном интервале 500—1300 К почти не изменяется, а в температурном интервале 1300—1700 К снижается до нуля с увеличением температуры.

Полная энтальпия  $I$  системы увеличивается с ростом температуры, но в области испарения расплава происходит скачкообразное ее изменение.

При анализе теплофизических свойств, приведенных в табл. 3, можно выделить три области. Первая область связана с конденсированным состоянием, где основной вклад в теплофизические свойства вносит металлический расплав, вторая — с фазовым превращением, т. е. с испарением расплава, третья — с парогазовой фазой, где основной вклад в теплофизические свойства вносит уже металлический пар.

В металлическом расплаве с повышением температуры происходит термическое разложение интерметаллидов. В паровой фазе с повышением температуры происходит термическая диссоциация молекулярных паров.

На рис. 5 приведены температурные зависимости полной энтальпии системы при различных значениях равновесных давлений для различных соотношений Pb/Bi в исходном сплаве. Чем выше равновесное давление в системе, тем шире наблюдаемый температурный интервал испарения расплава, тем выше он располагается на оси температур. Положение интервала испарения расплава на оси температуры зависит от соотношения металлов в исходном сплаве. Сплавы Pb+Bi с высоким исходным содержанием свинца испаряются при повышенных температурах.

В области фазовых превращений температурные зависимости полной энтальпии системы  $I = f(T)$  испытывают скачкообразные изменения [9]. Это позволяет определить температуру  $T_{фп}$ , близкую к температуре фазового превращения (температуру испарения), и изменение энтальпии  $\Delta H_{фп}$  (в пересчете на моль) в области интенсивного перехода расплава в газовую фазу.

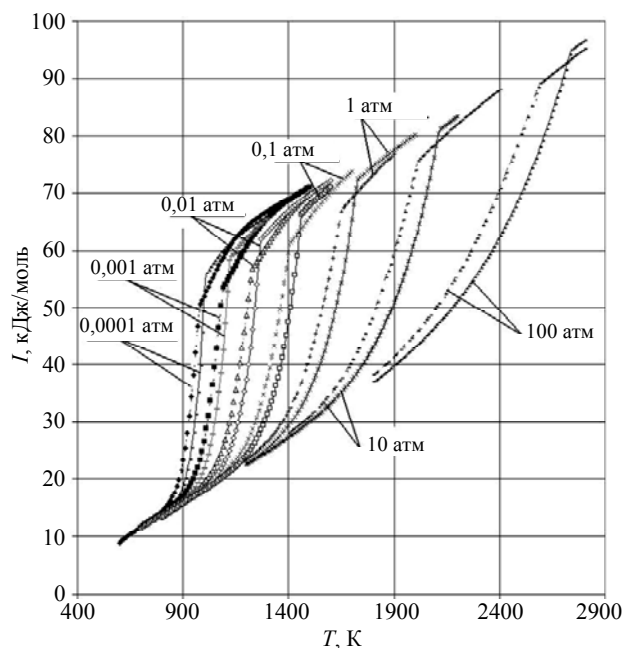


Рис. 5. Температурная зависимость полной энтальпии  $I$  для системы Pb—Bi—Ar при различных равновесных давлениях для двух выбранных систем.

— система 0,3Pb—0,3Bi—0,4Ar;  
 - - - - - система 0,1Pb—0,5Bi—0,4Ar

Поскольку шаг по температуре может быть задан любым, то величины  $T_{фп}$  и  $\Delta H_{фп}$  определяются достаточно достоверно [10]

$$\Delta H_{фп} \approx \Delta I_{фп}/m_j \tag{7}$$

При известной температуре перехода [12]

$$\Delta S_{фп} \approx \Delta H_{фп}/T_{фп} \tag{8}$$

Результаты расчета представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

**Температуры, энтальпии и энтропии фазовых превращений расплав—газ в системе Pb + Bi + Ar при давлении 1 атм**

Массовая доля Pb в сплаве	$T_{фп}$ , К	$\Delta H_{фп}$ , кДж/моль	$\Delta S_{фп}$ , Дж/(моль·К)
0,1	1630	40,0	24,54
0,2	1670	43,2	25,87
0,3	1690	44,2	26,15
0,4	1710	44,8	26,20
0,5	1730	45,4	26,24
0,6	1740	46,2	26,55
0,7	1750	46,6	26,63
0,8	1760	47,3	26,88
0,9	1770	47,6	26,89

Таблица 5

Температуры, энтальпии и энтропии фазовых превращений расплав—газ в системе Pb—Bi (1:1) +Ar при различных давлениях

$P$ , атм	$T_{\text{фп}}$ , К	$\Delta H_{\text{фп}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{фп}}$ , Дж/(моль·К)
$10^2$	2740	62,4	22,77
10	2120	48,5	22,87
1	1730	45,4	26,24
$10^{-1}$	1460	45	30,82
$10^{-2}$	1270	41,7	32,8
$10^{-3}$	1120	39,6	35,36
$10^{-4}$	1020	38	37,25

Температура испарения растет с увеличением содержания Pb в сплаве.

Энтальпия в области интенсивного перехода расплава в газовую фазу с ростом массовой доли свинца растет. Энтропия фазового перехода увеличивается с возрастанием содержания свинца в сплаве.

Температура испарения уменьшается с уменьшением внешнего давления. Энтальпия испарения уменьшается с уменьшением внешнего давления. Энтропия фазового перехода увеличивается с уменьшением внешнего давления.

### Заключение

В данной работе методом термодинамического моделирования определены составы, давления компонентов газовой фазы, теплофизические свойства системы расплав (Pb+Bi) — пар. Для паровой фазы получены параметры реакции термической диссоциации молекул металлов. Приведенные в работе данные необходимы для расчетов

параметров безопасности тяжелометаллических теплоносителей ядерных энергетических установок.

### Литература

1. Ивановский М. Н., Сорокин В. П., Субботин В. И. Испарение и конденсация металлов. — М.: Атомиздат, 1976.
2. Иванов В. Е., Папиров П. И., Тихинский Г. Ф. Чистые и сверхчистые металлы. — М.: Metallurgizdat, 1965.
3. Субботин В. И., Ивановский М. Н., Арнольдов М. Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. — М.: Атомиздат, 1970.
4. Громов Б. Ф., Субботин В. И., Тошинский Г. И. // Атомная энергия. 1992. № 1. С. 19.
5. Володин В. Н. // Журнал физической химии. 2009. № 11. С. 2187.
6. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. — М.: Metallurgiya, 1994.
7. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П., Барбин Н. М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002.
8. Пупышев А. А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. — Екатеринбург: УГТУ, 2007.
9. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999.
10. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 томах. — М.: Наука, 1982.
11. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник в 5 томах. — М.: ВИНТИ, 1971.
12. 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.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем/ Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 2001. Т. 1.
14. Казенас Е. К., Астахова Г. К. // Металлы. 1997. № 2. С. 18.

## Composition and thermophysical properties of the (Pb+Bi) melt — vapor systems at various conditions

D. I. Terentev, N. M. Barbin, A. V. Borisenko, S. G. Alekseev  
Ural Institute of the State Fire Fighting Service,  
22 Mir str., Yekaterinburg, 620062, Russia  
E-mail: NMBarbin@yandex.ru

*By method of thermodynamic simulation, using computer program TERRA and model of ideal solution of interaction products, the concentration and thermal dependencies of composition of the melt and gaseous phase were calculated. Investigations were performed at temperatures of 400—3000 K, pressures of  $10^{-3}$  — 100 atm and various portion of lead in the initial Pb—Bi alloy. The temperatures, enthalpies, entropies and other thermophysical characteristics of the phase transition were obtained.*

PACS: 51.30.+i, 64.70F, 64.60.Bd

*Keywords:* thermodynamic simulation, melt, vapor, lead, bismuth.

Bibliography — 14 references.

Received November 15, 2011

\* \* \*