

УДК 541.13+11

Термодинамическое моделирование паровой фазы при испарении расплавленного сплава Вуда при различных давлениях

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

Рассчитан состав паровой фазы и парциальные давления компонентов пара над расплавом Bi-Pb-Sn-Cd методом термодинамического моделирования, применяя программный комплекс TERRA и модель идеального раствора продуктов взаимодействия при температуре от 300 до 3000 К и давлениях 0,1; 1; 10 атмосфер. Определены температурные зависимости парциальных давлений и констант реакций термической диссоциации протекающих в паровой фазе.

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

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, расплав, пар, сплав Вуда, висмут, свинец, олово, кадмий.

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) и ядерной энергетики (дистилляционная очистка жидкометаллических теплоносителей) [2].

Сплавы на основе свинца являются перспективными теплоносителями для использования в ядерных энергетических установках [3].

В работе [4] 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. Такие исследования металлургических систем затруднены высокими температурами экспериментов, трудностью определения концентраций компонентов в паровой фазе, равновесной со сплавом, проблемами приборного оформления экспериментов.

Результаты термодинамического моделирования для Pb и Bi близки к экспериментальным данным по давлению пара для чистого свинца и висмута [5]. Это свидетельствует об адекватности термодинамического моделирования.

Сплав Bi-Pb-Sn-Cd (сплав Вуда) находит широкое применение в лабораторной практике и в различных областях техники. В данной работе для исследования испарения сплава Вуда и изучения физико-химических процессов, происходящих в парах, применяли метод

термодинамического моделирования [6, 7]. Этот метод был успешно применен ранее для изучения термических свойств сплава Pb-Bi [8–13].

Методика моделирования

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики. Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, являющийся дальнейшим развитием пакета программ ASTRA [7]. Расплав Bi-Pb-Sn-Cd представлен моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия [8], в состав которого входят конденсированные Bi, Pb, Sn, Cd, а также двойные и тройные интерметаллиды. В составе газовой фазы учтены пары Pb, Bi, Cd, Sn, Pb₂, Bi₂, Bi₃, Bi₄, Sn₂, Cd₂, электронный газ, ионизированные пары свинца, висмута, кадмия и олова. Термодинамические функции индивидуальных веществ взяты из баз данных ИВТАНТЕРМО, TERRA, ASTRA, HSC Chemistry. Термодинамические функции двойных и тройных интерметаллидов, отсутствующие в базах данных, взяты из работы [14].

Результаты и обсуждение

Давление пара над расплавом Bi(42,0%)+Pb(41,0%)+Sn(10,0%)+Cd(7,0%) изучали в атмосфере аргона при общих давлениях 0,1, 1, 10 атм. в интервале температур 300–3000 К. Содержание аргона в системах равнялось 2% по массе. При этих условиях пар можно считать насыщенным.

Температурные зависимости равновесных парциальных давлений компонентов газовой фазы при общих давлениях 0,1, 1, 10 атм. приведены на рис. 1–3. При общем давлении 0,1 атм (рис. 1) основным компонентом газовой фазы является аргон. Его парциальное давление составляет 10⁻¹ атм. в интервале температур от 400–1100 К, при дальнейшем повышении температуры до 1900 К парциальное давление уменьшается до 10⁻² атм., а при 3000 К составляет 7,9·10⁻³ атм. Такое поведение связано с увеличением парциального давления паров металлов. При

Барбин Николай Михайлович, зав. кафедрой.
Тикина Ирина Владимировна, преподаватель.
Терентьев Дмитрий Иванович, доцент.
Алексеев Сергей Геннадьевич, доцент.
Уральский государственный аграрный университет
Россия, 620075, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42.
Уральский институт государственной
противопожарной службы МЧС России
Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22.
Тел. +7(922)2227811. E-mail: NMBarbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 5 марта 2014 г.

© Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., 2014

700 К парциальное давление паров Cd составляет 10^{-6} атм., достигая максимума $3,1 \cdot 10^{-2}$ атм. при 1500 К, уменьшается до $1,2 \cdot 10^{-2}$ при 2200 К и практически не меняется до 3000 К. При 900 К парциальное давление паров Pb составляет 10^{-6} атм., повышение температуры до 1800 К ведет к увеличению парциального давления до $3,1 \cdot 10^{-2}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 950 К парциальное давление паров Bi составляет 10^{-6} атм., повышение температуры до 1800 К ведет к увеличению парциального давления до $3,1 \cdot 10^{-2}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1460 К парциальное давление паров Sn составляет 10^{-6} атм., повышение температуры до 2200 К ведет к увеличению парциального давления до $1,5 \cdot 10^{-2}$ атм. и практически не меняется до 3000 К.

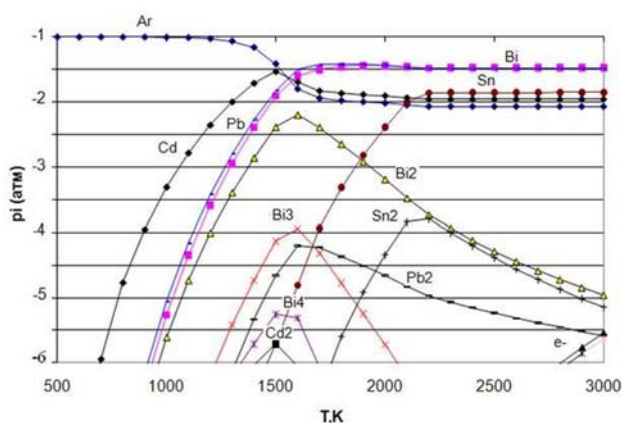


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы при 0,1 атм.

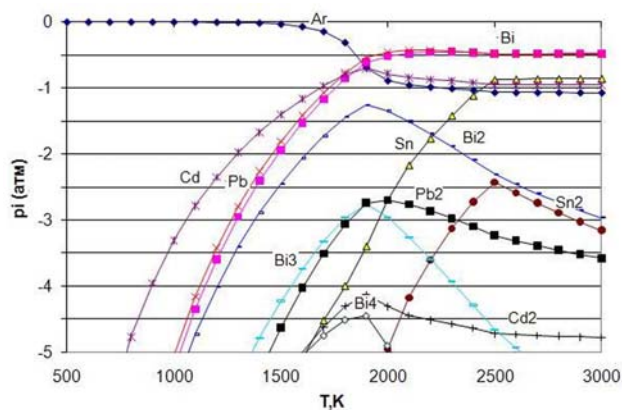


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы при 1 атм.

При общем давлении 1 атм (рис. 2) основным компонентом газовой фазы является аргон. Его парциальное давление составляет 1 атм. в интервале температур от 400–1400 К, при дальнейшем повышении температуры до 2200 К парциальное давление уменьшается до 10^{-1} атм., а при 3000 К составляет $7,9 \cdot 10^{-2}$ атм. Такое поведение связано с увеличением парциального давления паров металлов. При 800 К парциальное давление паров Cd составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ атм., повышение температуры до 1900 К ведет к увеличению парциального давления до $1,9 \cdot 10^{-1}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1000 К парциальное давление паров Pb составляет 10^{-5} атм., повышение температуры до 2200 К ведет к увеличе-

нию парциального давления до $3,1 \cdot 10^{-1}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1030 К парциальное давление паров Bi составляет 10^{-5} атм., повышение температуры до 2200 К ведет к увеличению парциального давления до $3,1 \cdot 10^{-1}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1700 К парциальное давление паров Sn составляет $3,1 \cdot 10^{-5}$ атм., повышение температуры до 2500 К ведет к увеличению парциального давления до $1,2 \cdot 10^{-1}$ атм. и практически не меняется до 3000 К.

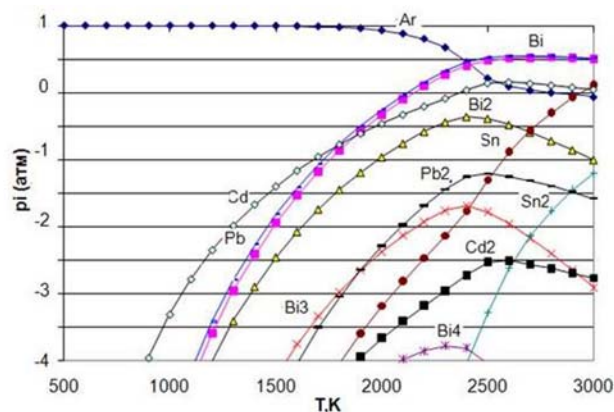


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы при 10 атм.

При общем давлении 10 атм (рис. 3) основным компонентом газовой фазы является аргон. Его парциальное давление составляет 1 атм. в интервале температур от 800–1800 К, при дальнейшем повышении температуры до 2800 К парциальное давление уменьшается, а при 3000 К составляет $7,9 \cdot 10^{-1}$ атм. Такое поведение связано с увеличением парциального давления паров металлов. При 900 К парциальное давление паров Cd составляет 10^{-4} атм., повышение температуры до 2600 К ведет к увеличению парциального давления до $7,9 \cdot 10^{-1}$ атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1120 К парциальное давление паров Pb составляет 10^{-4} атм., повышение температуры до 2600 К ведет к увеличению парциального давления до 3,1 атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1050 К парциальное давление паров Bi составляет 10^{-4} атм., повышение температуры до 2600 К ведет к увеличению парциального давления до 3,1 атм. и практически не меняется до 3000 К. При 1820 К парциальное давление паров Sn составляет 10^{-4} атм., повышение температуры до 3000 К ведет к увеличению парциального давления до 1,5 атм.

Как видно из рисунков (1)-(3), увеличение общего давления ведет к изменениям в парциальных давлениях паров металлов. Для паров Cd, Pb, Sn, Bi наблюдаются следующие закономерности: температура достижения (начала) постоянного парциального давления смещается в сторону более высоких температур с увеличением общего давления; уменьшается наклон восходящей части кривой парциального давления, т.е. растянута по оси температур с увеличением общего давления; постоянное парциальное давление увеличивается с возрастанием общего давления.

Для паров Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 , Pb_2 , Sn_2 , Cd_2 наблюдаются следующие закономерности при повышении давления: температура максимума парциального давления смещается в сторону более высоких температур; уменьшается наклон восходящей и нисходящей частей кривой параллельного давления, область прохождения кривых становится более широкой, растянутой по оси температур; максимум парциального давления увеличивается; понижение давления способствует термической диссоциации.

Увеличение внешнего давления ведет к смещению кривых парциальных давлений в область более высоких температур.

Парциальные давления P металлических паров Pb , Bi , Sn , Cd , Pb_2 , Cd_2 , Sn_2 , Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 над сплавом $\text{Bi}(42,0\%)+\text{Pb}(40,6\%)+\text{Sn}(10\%)+\text{Cd}(7,4\%)$ в зависимости от температуры описывается уравнением вида:

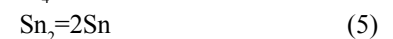
$$\ln P = a + b/T \quad (1)$$

Были определены температурные интервалы и значения коэффициентов уравнения (1) для давлений 0,1; 1; 10 атм. В табл. 1 приведены значения для давлений 1 и 10 атм. Зависимости рассчитаны методом наименьших квадратов по значениям давления, соответствующим определенным температурным точкам (с интервалом 100 К),

используя программу Exele.

Повышение общего давления приводит к сдвигу $\ln P$ и $\ln K$ в область более высоких температур.

В паровой фазе протекают обратные реакции термической диссоциации:



Зависимость констант равновесия реакций термической диссоциации (2)-(7) от температуры описывается уравнением вида:

$$\ln K = A + B/T \quad (8)$$

Температурные интервалы и значения коэффициентов уравнения (8) при давлении 0,1; 1; 10 атм. приведены в табл. 2. Зависимость рассчитана методом наименьших квадратов по значениям констант равновесия, соответствующих определенным температурным точкам (с интервалом 100 К), используя программу Exele.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1) равновесного парциального давления паров в системе при различных давлениях

| | p=1 атм | | | | | p=10 атм | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| | a | Δa | b | Δb | ΔT | a | Δa | b | Δb | ΔT |
| Bi | 4,859061 | 0,112389 | -10,3505 | 0,108224 | 500- 2000 | 3,512109 | 0,045282 | -10,101 | 0,043604 | 500- 2000 |
| Bi2 | 4,065852 | 0,110033 | -9,9518 | 0,105955 | 500- 2000 | 2,763557 | 0,096822 | -9,73544 | 0,093234 | 500- 2000 |
| Bi3 | 4,053164 | 0,138358 | -12,6427 | 0,133231 | 500- 2000 | 2,516961 | 0,072516 | -12,099 | 0,069829 | 500- 2000 |
| Bi4 | 0,611061 | 0,183274 | -9,24908 | 0,176482 | 500- 2000 | -0,60159 | 0,190312 | -9,09906 | 0,18326 | 500- 2000 |
| Sn | 5,247488 | 0,351789 | -16,4361 | 0,436686 | 800- 2000 | 3,26482 | 0,014736 | -15,4346 | 0,018292 | 800- 2000 |
| Sn2 | 5,322485 | 0,450054 | -21,7272 | 0,558665 | 800- 2000 | 2,677138 | 0,168973 | -19,8589 | 0,209752 | 800- 2000 |
| Pb | 4,589042 | 0,020017 | -9,96944 | 0,019106 | 600- 1600 | 3,54683 | 0,029508 | -9,93696 | 0,028166 | 600- 1600 |
| Pb2 | 5,396838 | 0,055994 | -15,3574 | 0,053447 | 600- 1600 | 4,356485 | 0,067012 | -15,3263 | 0,063964 | 600- 1600 |
| Cd | 2,53044 | 0,097524 | -6,08704 | 0,09391 | 500- 2000 | 1,235727 | 0,020635 | -5,87505 | 0,01987 | 500- 2000 |
| Cd2 | 2,014037 | 0,064155 | -11,4653 | 0,061777 | 500- 2000 | 0,047888 | 0,049731 | -11,2873 | 0,788128 | 500- 2000 |

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (8) для реакций термической диссоциации (2)-(7) в газопаровой фазе при различных давлениях

| p=0,1 атм | | | | | | |
|-----------|----------|---------|-------|------|----------------|----------|
| реакция | a | Δa | b | Δb | R ² | ΔT |
| 2 | -30100,7 | 332,78 | 28,98 | 0,28 | 0,997 | 500-3000 |
| 3 | -49854,5 | 406,31 | 54,68 | 0,31 | 0,998 | 600-3000 |
| 4 | -87334 | 773,67 | 89,69 | 0,59 | 0,998 | 600-3000 |
| 5 | -79908,8 | 4840,6 | 31,42 | 3,57 | 0,96 | 900-2100 |
| 6 | -12578,2 | 63,2 | 23,93 | 0,04 | 0,999 | 700-3000 |
| 7 | -30099,7 | 332,78 | 28,98 | 0,28 | 0,997 | 500-3000 |
| p=1 атм | | | | | | |
| реакция | a | Δa | b | Δb | R ² | ΔT |
| 2 | -30117,7 | 336,85 | 26,69 | 0,28 | 0,997 | 500-3000 |
| 3 | -49871,6 | 410,32 | 50,09 | 0,31 | 0,998 | 600-3000 |
| 4 | -87333,8 | 773,6 | 82,78 | 0,59 | 0,998 | 600-3000 |
| 5 | -74067,2 | 1484,11 | 29,4 | 1,02 | 0,994 | 900-2400 |
| 6 | -12579,6 | 63,08 | 21,63 | 0,04 | 0,999 | 700-3000 |
| 7 | -30117,7 | 336,85 | 26,69 | 0,28 | 0,997 | 500-3000 |
| p=10 атм | | | | | | |
| реакция | a | Δa | b | Δb | R ² | ΔT |
| 2 | -30035,4 | 319,08 | 24,34 | 0,27 | 0,997 | 500-3000 |
| 3 | -50593 | 596,78 | 45,88 | 0,46 | 0,996 | 600-3000 |
| 4 | -87333,7 | 773,88 | 75,88 | 0,59 | 0,998 | 600-3000 |
| 5 | -69039,1 | 1293,38 | 23,28 | 0,8 | 0,993 | 900-3000 |
| 6 | -12578,4 | 63,04 | 19,33 | 0,04 | 0,999 | 700-3000 |
| 7 | -30035,4 | 319,08 | 24,34 | 0,27 | 0,997 | 500-3000 |

Заключение

В данной работе методом термодинамического моделирования определены составы, давление компонентов паровой фазы над расплавом $Bi(42\%)+Pb(30,6\%)+Sn(10\%)+Cd(7,4\%)$ при различных внешних давлениях. Для паровой фазы получены параметры реакций термической диссоциации молекул металлов.

Литература

1. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. – М.: Атомиздат, 1976.
2. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970.
3. Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И. //Атомная энергия. 1992. № 1. С. 19.
4. Володин В.Н.// Журнал физической химии. 2009. № 11. С. 2187.
5. Казенас Е.К., Астахова Г.К. //Металлы. 1997. № 2. С. 18.
6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. – М.:

Металлургия, 1994.

7. Моисеев Г.К., Вяткин Н.А., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. – Челябинск: Изво ЮУрГУ, 2002.
8. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
9. Barbin. N., Terentiev.D., Alexeev.S., Barbina.T. // Computational Materials Science. 2013. V.66. P. 28.
10. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г. // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 858.
11. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г. // Прикладная физика. 2012. № 3. С. 32.
12. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В. и др.// Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. №. 3. С 350.
13. Moiseev G., Kasantsev G., Barbin N., et al.// Journal of Mining and Metallurgy. 1998. V. 34. No. 3B. P. 177
14. Овчинникова И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Барбин Н.М. // Расплавы. 2011. № 5. С. 83.

Thermodynamic modeling of a vapor phase at evaporation of the Wood alloy at various pressures

N. M. Barbin, I. V. Tikina, D. I. Terent'ev, and S. G. Alexeev

Ural State Agrarian University
42 Karl Libknekht str., Yekaterinburg, 620075, Russia
E-mail: NMBarbin@mail.ru

Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia,
22 Mir str., Yekaterinburg, 620062, Russia

Received March 5, 2014

The vapor phase content and partial pressures of the Wood alloy components are calculated by the method of thermodynamic modelling (soft TERRA) in approach to the model of ideal solutions of interaction products. Computer simulation is spent at temperatures from 300 to 3000 K and pressure 0,1, 1 and 10 atm. Temperature dependences of partial pressures and constants of reactions thermal dissociation in the vapor phase are defined.

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

Keywords: thermodynamic modelling, melt, vapor, Wood alloy, bismuth, lead, stannous, cadmium.

References

1. M. N. Ivanovsky, V. P. Sorokin, and V. I. Subbotin, *Evaporation and Condensation of Metals* (Atomizdat, Moscow, 1976) [in Russian].
2. V. I. Subbotin, M. N. Ivanovsky, and M. N. Arnol'dov, *Physicochemical Foundation of Using the Liquid-Metal Heat Carriers*. (Atomizdat, Moscow, 1970) [in Russian].
3. B. F. Gromov, V. I. Subbotin, and G. I. Toshinsky, *Atomnaya Energiya*, No. 1, 19 (1992).
4. V. N. Volodin, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, No. 11, 2187 (2009).
5. E. K. Fazenas and G. K. Astakhova, *Metally*, No. 2, 18 (1997).
6. N. A. Vatolin, G. K. Moiseev, and B. G. Trusov, *Thermodynamic Modeling in High-Temperature Systems* (Metallurgiya, Moscow, 1994) [in Russian].
7. G. K. Moiseev, N. A. Vyatkin, and N. M. Barbin, *Using Thermodynamic Modeling for Investigation of Interactions with the Participation of the Ionic Melts* (YuUrGu, Chelyabinsk, 2002) [in Russian].
8. N. M. Barbin, G. F. Kazantsev, and N. A. Vatolin, *Conversion of Secondary Lead Rraw* (UrO RAN, Yekaterinburg, 2002) [in Russian].
9. N. Barbin, D. Terent'ev, S. Alexeev, and T. Barbina, *Computational Materials Science* **66**, 28 (2013).
10. D. I. Terent'ev, N. M. Barbin, A. V. Borisenko, et al., *Perspektivnye Materialy*, No. 13, 858 (2011).
11. D. I. Terent'ev, N. M. Barbin, A. V. Borisenko, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 3, 32 (2012).
12. D. I. Terent'ev, N. M. Barbin, A. V. Borisenko, et al., *Khimicheskaya Fizika I Meziskopiya* **13**, 350 (2011).
13. G. Moiseev, G. Kasantsev, N. Barbin, et al., *Journal of Mining and Metallurgy* **34** (3B), 177 (1998).
14. I. V. Ovchinnikova, D. I. Terent'ev, S. G. Alexeev, et al., *Rasplavy*, No. 5, 83 (2011).