

УДК 451.11

## Термодинамическое моделирование термических процессов происходящих в расплавленном сплаве Вуда при различных условиях

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

*Расчитаны концентрационные и температурные зависимости содержания компонентов расплава методом термического моделирования, применяя программный комплекс TERRA и модель идеального раствора продуктов взаимодействия. Проведены исследования расплава Bi-Pb-Sn-Cd при температурах в диапазоне 300–3000 К и давлениях 0,1, 1 и 10 атм. Определены температурные зависимости констант реакции термической диссоциации двойных и тройных интерметаллидов, находящихся в металлическом расплаве.*

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

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

### Введение

Сплавы на основе свинца являются перспективными теплоносителями для использования в ядерных энергетических установках [1] и в ряде других приложениях. В частности, сплав Bi-Pb-Sn-Cd (сплав Вуда) находит широкое применение в лабораторной практике и в различных областях техники в качестве теплоносителя, припоя, жидких контактов, полупроводниковой техники, для пайки различных металлов. Заметим также, что этот сплав применяется для изготовления моделей, заливки металлографических шлифов, используется в электротехнике, системах пожарной сигнализации (плавкие предохранители) и медицине, прецизионном литье, в качестве выплавляемых стержней при изготовлении полых тел способом гальванопластики [2–4].

При этом сплав Вуда слабо исследован как экспериментально, так и с применением модельных представлений [5]. В литературе практически нет данных о термодинамических характеристиках данного расплава, а существующие данные имеют значительные расхождения.

В данной работе для исследования физико-химических процессов, происходящих в сплаве Вуда при нагревании, 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 (полный термодинамический анализ) [7]. 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 (модель ИРПВ [8]), в состав которого входят конденсированные Bi, Pb, Sn, Cd, а также двойные и тройные интерметаллиды. При термодинамическом моделировании концентрации интерметаллидов в расплаве определяются равновесным состоянием всей системы. 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

На рис. 1–3 приведен равновесный состав конденсированной фазы сплава Bi(42,0%)+Pb(30,6%)+Sn(10,0%)+Cd(7,4%) при давлениях  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^0$ ,  $10^1$ ,  $10^2$  атм. в интервале температур 300–3000 К.

При общем давлении  $10^{-1}$  атм (рис. 1) в металлической фазе кроме Bi, Pb, Sn, Cd присутствуют интерметаллиды. Температурная зависимость концентраций компонентов сплава сложна и нелинейна. Повышение температуры от 500 до 1500 К ведет к небольшому увеличению концентрации Sn, Bi, Pb, Cd вследствие их термической диссоциации. При 1500 К концентрация интерметаллидов  $PbBi_2Sn_2$ ,  $Sn_2Bi_5$ ,  $Pb_3Bi_4$ ,  $Bi_2Sn_3$ ,  $Bi_7Pb$ ,  $Bi_5Pb_3$ ,  $CdSn$ ,  $Sn_4Bi_2$ ,  $Bi_7Pb_3$ ,  $SnBi_5$  меньше  $10^{-5}$  мольных долей вследствие их термической диссоциации. Интерметаллиды  $BiPb$ ,  $Cd_3Bi_2$ ,  $PbSn$ ,  $SnBi$ ,  $Pb_3Bi$ ,  $CdSn$ ,  $Sn_3Bi$ ,  $PbBi_2Sn_2$  присутствуют в металлическом расплаве и их концентрации уменьшаются

Барбин Николай Михайлович, зав. кафедрой.  
Овчинникова 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., Овчинникова И.В., Терентьев Д.И.,  
Алексеев С.Г., 2014

вследствии термической диссоциации. Тройной интерметаллид  $Pb_5Bi_4Sn_4$  образуется по сложной зависимости, при этом его концентрация меняется, а именно: при 800 К –  $4,197 \cdot 10^{-5}$  мол. дол., при 1600 К –  $2,075 \cdot 10^{-2}$  мол. дол., при 1800 К –  $1,936 \cdot 10^{-5}$  мол. дол.

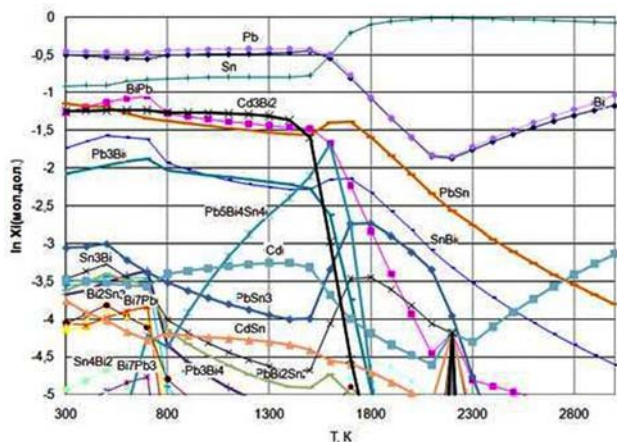


Рис. 1. Равновесный состав металлической фазы для сплава *Bi-Pb-Sn-Cd* при  $p = 0,1$  атм.

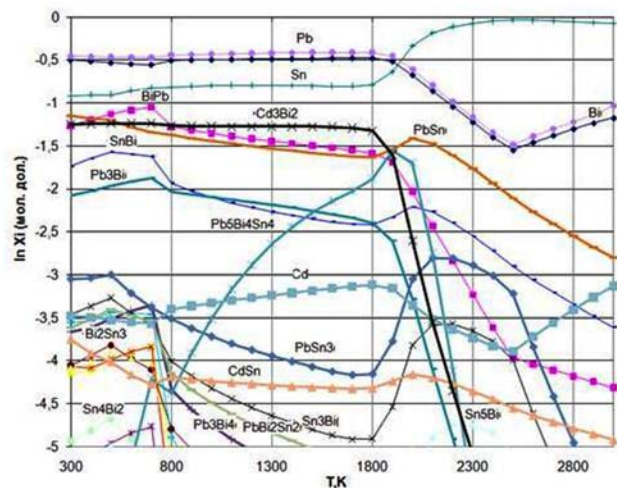


Рис. 2. Равновесный состав металлической фазы для сплава *Bi-Pb-Sn-Cd* при  $p = 1$  атм.

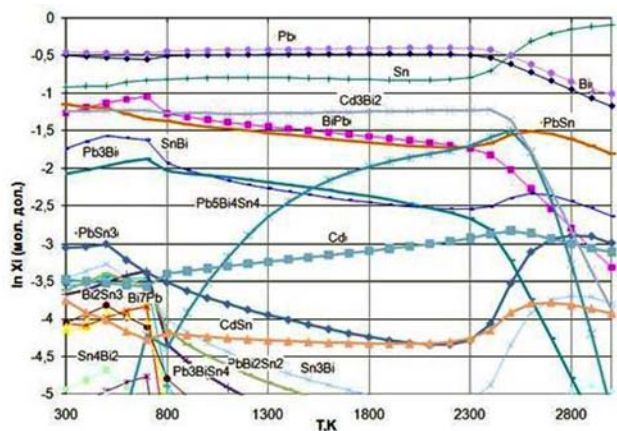


Рис. 3. Равновесный состав металлической фазы для сплава *Bi-Pb-Sn-Cd* при  $p = 10$  атм.

При общем давлении 1 атм (рис. 2) в металлическом расплаве кроме *Bi, Pb, Sn, Cd* присутствуют различные

интерметаллиды. Температурная зависимость концентрации компонентов сплава сложна и нелинейна.

Повышение температуры от 500 до 1500 К ведет к небольшому увеличению концентрации *Bi, Pb, Sn, Cd* вследствие термической диссоциации интерметаллидов. При 1500 К концентрация интерметаллидов  $Cd_3Bi_2, Pb_3Bi_4, Bi_2Sn_3, Sn_2Bi_4, Bi_7Pb, Sn_4Bi_2, Bi_7Pb_3, Sn_3Bi$  меньше  $10^{-5}$  мольных долей вследствие их термической диссоциации. Интерметаллиды  $Cd_3Bi_2, BiPb, PbSn, Pb_3Bi, SnBi, PbSn_3, CdSn, Sn_3Bi, PbBi_2Sn_2$  присутствуют в металлическом расплаве и их концентрация уменьшается вследствие термической диссоциации.

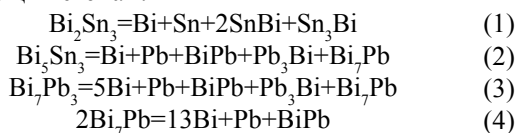
При дальнейшем увеличении температуры до 2500 К концентрация *Sn* увеличивается, а концентрация *Pb, Bi, Cd* уменьшается вследствие их испарения из сплава. При 2500 К концентрация интерметаллидов  $Cd_3Bi_2, Pb_3Bi$  меньше  $10^{-5}$  мольных долей. В температурном интервале 1500%2500 К концентрация интерметаллидов  $PbSn_3$  и  $Sn_3Bi$  имеет сложную зависимость, а концентрация  $PbSn, SnBi, BiPb, CdSn$  понижается. В температурном интервале 800–1900 К происходит образование тройного интерметаллида  $Pb_5Bi_4Sn_4$ , его концентрация увеличивается, соответственно, от  $4,197 \cdot 10^{-5}$  до  $2,824 \cdot 10^{-2}$  мольных долей.

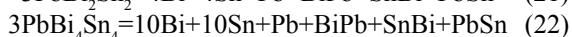
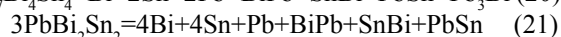
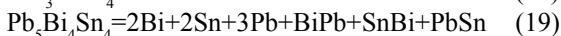
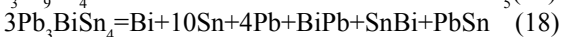
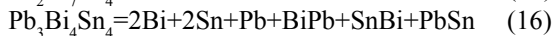
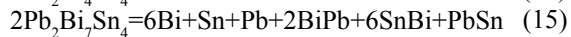
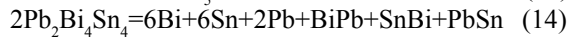
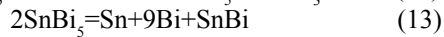
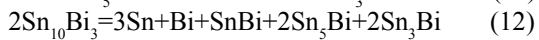
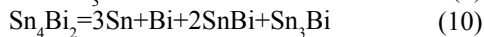
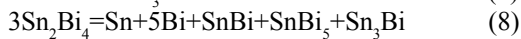
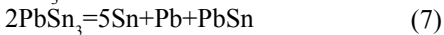
При общем давлении 10 атм (рис. 3) в металлической фазе кроме *Bi, Pb, Sn, Cd* присутствуют интерметаллиды. Температурная зависимость концентраций компонентов сплава сложна и нелинейна.

Повышение температуры от 500 до 1500 К ведет к небольшому увеличению концентрации *Sn, Bi, Pb, Cd* вследствие их термической диссоциации. При 1500 К концентрация интерметаллидов  $SnBi_5, Pb_3Bi_4, Bi_2Sn_3, Sn_2Bi_4, Bi_3Pb_3, Bi_7Pb, Sn_4Bi_2, Bi_7Pb_3$  меньше  $10^{-5}$  мольных долей вследствие их термической диссоциации. Интерметаллиды  $Cd_3Bi_2, BiPb, PbSn, Pb_3Bi, SnBi, PbSn_3, CdSn, Sn_3Bi, PbBi_2Sn_2$  присутствуют в металлическом расплаве и их концентрации уменьшаются вследствие термической диссоциации.

При дальнейшем увеличении температуры до 2500 К концентрация *Sn* увеличивается, а концентрация *Pb, Bi* уменьшается вследствие их испарения из сплава. Концентрация *Cd* немного увеличивается вследствие термической диссоциации интерметаллида  $Cd_3Bi_2$ . При 2500 К концентрация тройного интерметаллида  $PbBi_2Sn_2$  меньше  $10^{-5}$  мольных долей, а концентрация интерметаллидов  $Cd_3Bi_2, BiPb, Pb_3Bi$  понижается вследствие их термической диссоциации. В температурном интервале 300–3000 К концентрация интерметаллидов  $PbSn, SnBi, PbSn_3, CdSn$  и  $Sn_3Bi$  имеет сложную зависимость. В этом температурном интервале происходит образование и разложение тройного интерметаллида  $Pb_5Bi_4Sn_4$ , его концентрация меняется, а именно, при 800 К –  $4,197 \cdot 10^{-5}$  мол. дол., при 1500 К –  $5,164 \cdot 10^{-3}$  мол. дол., 2500 К –  $3,198 \cdot 10^{-2}$  мол. дол., 3000 К –  $6,412 \cdot 10^{-5}$  мол. дол.

Интерметаллиды, находящиеся в металлическом расплаве, участвуют в реакциях термической диссоциации по следующим схемам:





Используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов наименьших квадратов, были рассчитаны константы равновесия реакции термической диссоциации (1)–(22). Они представлены аналитическими уравнениями вида

$$\ln k = A + B \cdot \frac{1}{T} \quad (23)$$

Значения коэффициентов уравнения (23) в соответствующих температурных интервалах для реакций термической диссоциации при давлениях  $10^{-1}$ , 1, 10 атм. были определены отдельно. Их анализ показал, что повышение давления приводит к сдвигу  $\ln k$  в сторону более низких температур и к уменьшению температурного интервала реакций.

Отметим также, что по термической стабильности интерметаллиды располагаются в ряд в порядке её убывания, как показано ниже:

**при 0,1 атм:**  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2$ ,  $\text{Sn}_5\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_4$ ,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3$ ,  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{PbSn}_3$ ,  $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4$ ,  $\text{Bi}_7\text{Pb}_3$ ,  $\text{SnBi}_5$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Sn}_{15}$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{BiSn}_4$ .

**при 1 атм:**  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2$ ,  $\text{Sn}_5\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_4$ ,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3$ ,  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_9\text{Sn}_4$ ,  $\text{PbSn}_3$ ,  $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{SnBi}_5$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Bi}_7\text{Pb}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Sn}_{15}$ ,  $\text{Pb}_3\text{BiSn}_4$ .

**при 10 атм:**  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2$ ,  $\text{Sn}_5\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_4$ ,  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_9\text{Sn}_4$ ,  $\text{PbSn}_3$ ,  $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4$ ,  $\text{Bi}_7\text{Pb}_3$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{SnBi}_5$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Bi}_7\text{Pb}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Sn}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Sn}_{15}$ ,  $\text{Pb}_3\text{BiSn}_4$ .

## Заключение

В данной работе методом термодинамического моделирования с использованием модели идеального раствора продуктов взаимодействия для расплава  $\text{Bi}(42\%) + \text{Pb}(30,6\%) + \text{Sn}(10\%) + \text{Cd}(7,4\%)$  при различных давлениях установлен состав конденсированной фазы. Для двойных и тройных интерметаллидов определены константы равновесия реакций термической диссоциации.

## Литература

1. Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И. // Атомная энергия. 1992. № 1. С. 19.
2. Металлический словарь: <http://www.metaltrade.ru>
3. Справочник по пайке. Под ред. И.Е. Петрунина. – М.: Машиностроение, 2003.
4. Синилов В.Г. Системы охранной, пожарной и охранно-пожарной сигнализации. – М.: Академия, 2006.
5. Parravano N., Sirovich G. // Gazz. chim. ital. 1912. V. 42(1). No. 6. P. 630.
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 thermal processes of the Wood alloy in various conditions

*N. M. Barbin, I. V. Ovchinnikova, 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*

*Concentration and temperature dependences of the content of components of the Wood alloy of 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 constants of reactions thermal dissociation double and threefold intermetallic compounds in the metallic alloy are defined.*

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

*Keywords:* thermodynamic modelling, melt, intermetallic compounds, Wood alloy, bismuth, lead, stannous, cadmium.

### References

1. B. F. Gromov, V. I. Subbotin, and G. I. Toshinsky, *Atomnaya Energiya*, No. 1, 19 (1992).
2. *Metal Dictionary*: <http://www/metaltrade.ru>
3. *Handbook on Soldering*. Ed. by I. E. Petrunin (Mashinostroenie, Moscow, 2003) [in Russian].
4. V. G. Sinilov, *Systems of Fire Alarm* (Akademiya, Moscow, 2006) [in Russian].
5. N. Parravano and G. Sirovich, *Gazz. Chim. Ital.* **42(1)**, 630 (1912).
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. Alekseev, et al., *Rasplavy*, No. 5, 83 (2011).