

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ Pb+Bi ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

*Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России,  
Екатеринбург, Россия*

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].

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

Для исследования равновесного испарения металлического расплава использовали метод термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование (ТМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). 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 [6-8].

Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики:

1. Из всех допустимых значений молей  $n_i$  индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;
2. Из всех допустимых значений энергии  $U_i$  вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, 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 ТДМ 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  $I$ , 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.

Для того чтобы представить в явном виде любую термодинамическую систему следует задать два независимых параметра из числа  $V, S, U, I, P, T, F, G$  и полный исходный химический состав системы. При этом каждая пара независимых параметров будет определять характеристическую функцию [9] - «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».

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, является программный комплекс TERRA, являющийся дальнейшим развитием пакета программ ASTRA[6].

При создании алгоритма расчета в данном программном комплексе приняты следующие допущения математической модели:

- рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой;
- анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), отделенных видимыми границами;
- присутствие газовой фазы в системе обязательно;
- все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы;
- газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твердых) фазах отсутствует; конденсированные вещества могут отсутствовать;
- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов;
- индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами;
- вещества с одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений;
- объем конденсированных компонентов пренебрежимо мал.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы,

к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси (п, моль/кг), температура T и давление P:

$$S = \sum_{i=1}^K [S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} n_i] \cdot n_i + \sum_{c=1}^R S_c^0(T) n_c + \sum_{N=1}^N \sum_{m=1}^{Nm} [S_m^0(T) - R_0 \ln \left( \frac{n_m}{n_{Nm}} \right)] \cdot n_m \Rightarrow S_{\max} \quad (1)$$

где  $n_i, n_c, n_m, S_i^0, S_c^0, S_m^0$  - число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (c) фазах и в растворе (т), соответственно; i, c, m - количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно;  $n_{Nm}$  - количество вещества в m-ном конденсированном растворе; V - объем; R - универсальная газовая постоянная.

Удельный объем V, как и внутренняя энергия U при этом остаются независимыми переменными, так как условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:

$$dV = 0 \text{ и } dU = 0 \text{ или } V = \text{const и } U = \text{const.}$$

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U - \sum_{i=1}^K U_i n_i - \sum_{c=1}^c U_c n_c - \sum_{N=1}^N \sum_{m=1}^{Nm} U_{Nm} n_{Nm} = 0 \quad (2)$$

где  $U_i, U_c, U_{Nm}$  - полная внутренняя энергия компонентов газовой фазы, конденсированных веществ и компонентов конденсированных растворов, отнесенная к одному молю и включающая в себя энтальпию образования:

$$U = \int_{T_0}^T C_{V\varepsilon} dT + \Delta H_f^0(T_0) \quad (3)$$

где  $\varepsilon = i, c, m$ ;  $\Delta H_f(T_0)$  - энтальпия образования при  $T_0$ ,  $C_v$  - изохорная теплоемкость

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-M_j + \sum_{i=1}^K v_{ji} n_i + \sum_{c=1}^c v_{jc} n_c + \sum_{N=1}^N \sum_{m=1}^{Nm} v_{jNm} n_{Nm} = 0 \quad (4)$$

где  $M_j$  - молярное содержание j-го химического элемента в системе;  $v_{ji}, v_{jc}, v_{jNm}$  - числа атомов j-го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{i=1}^K q_{ei} n_i = 0 \quad (5)$$

где  $q_{ei}$  - кратность ионизации i-го компонента (для электронного газа  $q_{ei} = -1$ ).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов

$$pV - R_0 T \sum_{i=1}^K n_i = 0 \quad (6)$$

где  $p$  - давление.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функции Лагранжа. Для вычислений используют метод последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Программный комплекс TERRA предусматривает следующие возможности:

- задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин:  $P$  (давление),  $V$  (удельный объем),  $T$  (температура),  $S$  (энтропия),  $I$  (энтальпия),  $U$  (внутренняя энергия);
- проведение расчета равновесного состояния термодинамической системы произвольного элементного состава;
- включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных;
- определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две ее характеристики (например:  $P$  и  $T$ ;  $V$  и  $T$ ;  $I$  и  $P$  и т.д.), массовые содержания химических элементов в системе, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями - энтропией и энтальпией.

В программном комплексе TERRA предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термодинамические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН [10] (база данных ИВТАНТЕРМО), национальном бюро стандартов США, опубликованные в справочнике [11], а также рассчитанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

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>, 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 Р и Т) и исходным соотношением Pb, Bi и Ar. 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 ( $\max S$  системы) [12].

В составе газовой фазы учтены пары Pb, Bi,  $Pb_2$ ,  $Bi_2$ ,  $Bi_3$ ,  $Bi_4$ , 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.

При давлении 10 атм парциальное давление паров Pb достигает  $10^{-1}$  атм при температуре 2100 К. Парциальное давление паров Bi достигает  $10^{-1}$  атм при температуре 2400 К. Максимум парциального давления  $Bi_2$  достигается при температуре  $\sim 2100$  К. Максимум парциального давления  $Bi_3$  достигается при температуре  $\sim 2050$  К. Максимум парциального давления  $Bi_4$  достигается при температуре  $\sim 1900$  К. Максимум парциального давления  $Pb_2$  достигается при температуре  $\sim 2100$  К (рис. 1).

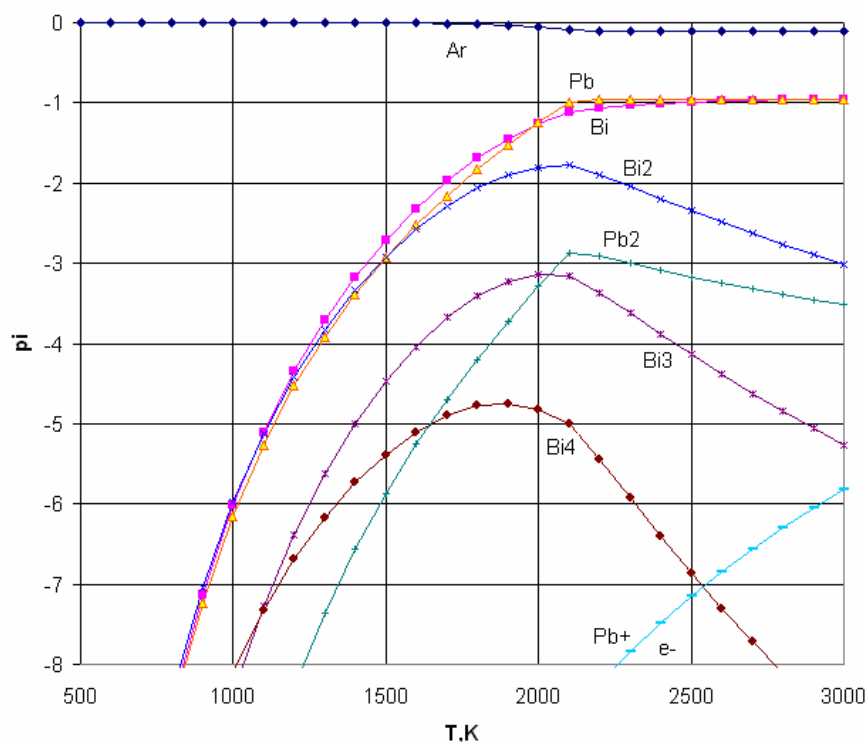


Рис. 1. Равновесный состав газовой фазы в системе  $0,3Pb + 0,3Bi + 0,4Ar$  (масс.), 10 атм.

При давлении 100 атм парциальное давление паров Pb достигает  $10^{-1}$  атм при температуре 2750 К. Парциальное давление паров Bi достигает  $10^{-1}$  атм при температуре 3000 К. Максимум парциального давления  $Bi_2$  достигается при температуре  $\sim 2700$  К. Максимум парциального давления  $Bi_3$  достигается при температуре  $\sim 2650$  К. Максимум

парциального давления  $\text{Bi}_4$  достигается при температуре  $\sim 2350$  К. Максимум парциального давления  $\text{Pb}_2$  достигается при температуре  $\sim 2800$  К (рис. 2).

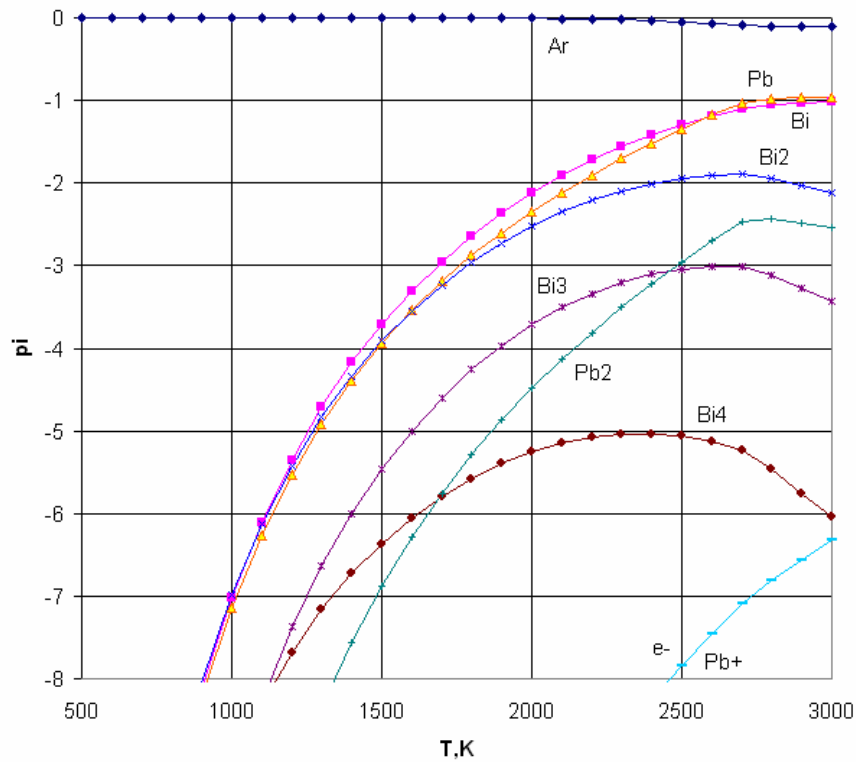


Рис. 2. Равновесный состав газовой фазы в системе  $0,3\text{Pb} + 0,3\text{Bi} + 0,4\text{Ar}$  (масс.), 100 атм.

Смоделированные фазовые диаграммы переходов жидкость-пар для системы Pb-Bi в атмосфере Ar при различных давлениях от 0,0001 до 100 атм приведены на рис 3.

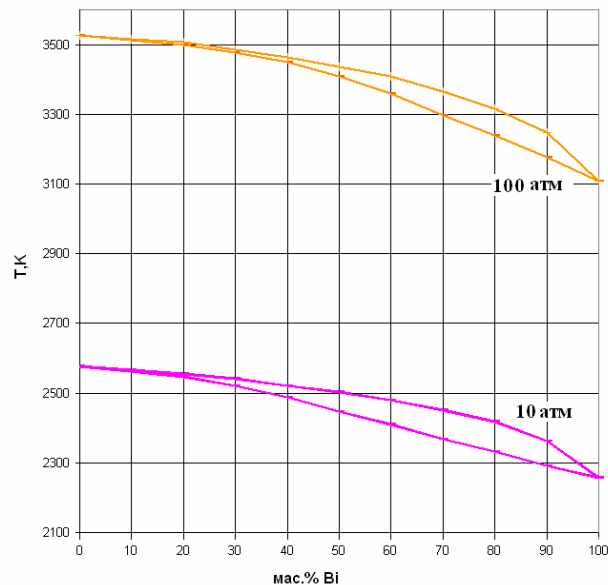


Рис. 3. Фазовые диаграммы системы Pb-Bi (граница жидкость-газ)

Таким образом, методом термодинамического моделирования с использованием модели идеального раствора продуктов взаимодействия для расплава Pb-Bi при 10 и 100атм

определен состав газовой фазы, построены диаграммы фазовых равновесий жидкость-пар. 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. 216 с.
2. Иванов В.Е., Папилов П.И., Тихинский Г.Ф. Чистые и сверхчистые металлы. М. : Metallurgizdat. 1965. 235 с.
3. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М. : Атомиздат. 1970. 295 с.
4. Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И. Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителя ЯЭУ. // Атомная энергия. 1992. №1, С. 19-24.
5. Володин В.Н. Фазовый переход жидкость-пар при понижении давления в системе свинец-висмут. // Журнал физической химии. 2009. №11. С. 2187-2189.
6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М. : Metallurgia. 1994. 316 с.
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. 166 с.
8. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термодинамических процессов. Екатеринбург, УГТУ. 2007. 67с.
9. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск. Изд-во ЮУрГУ. 1999. 256 с.
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. 236с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. т.1. 2001. 600с.
14. Казенас Е.К., Астахова Г.К. К вопросу о давлении паров металлов. // Металлы. 1997. №2. С. 18-33.