ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ

Монография

Москва Вологда
«Инфра-Инженерия»
2022

УДК 669.45
ББК 34.33
Т35

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

Рецензенты:
доктор технических наук *Красиков С. А.*,
кандидат химических наук *Сенин А. В.*

Т35 **Термические свойства расплавов** : монография / [Барбин Н. М. и др.]. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2022. – 276 с. : ил., табл.
ISBN 978-5-9729-1063-2

Дан обзор характеристик расплавов, содержащих в своем составе Pb, Bi, Sn, Cd. Приведены данные по исследованию испарения многокомпонентных сплавов, проведен расчет термодинамических свойств двойных и тройных интерметаллических соединений, а также определены их термодинамические свойства. Изучено окисление многокомпонентных сплавов на примере системы Bi-Pb-Sn-Cd в широком интервале температур и давлений. Показано образование и устойчивость бинарных и тройных соединений, образующихся при нагреве в многокомпонентных расплавах. Изучены термические свойства новых перспективных металлических наноструктурных материалов.

Для специалистов в области металлургии, теплотехники и термодинамики, исследователей, использующих термодинамическое моделирование, а также студентов соответствующих специальностей высших учебных заведений.

УДК 669.45
ББК 34.33

ISBN 978-5-9729-1063-2

© ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России», 2022
© ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 2022
© Издательство «Инфра-Инженерия», 2022
© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2022

ВВЕДЕНИЕ

Жидким металлам и сплавам в последние годы наука уделяет особое внимание ввиду широкой возможности их применения. Для целей использования жидких металлов в качестве теплоносителей и эффективного отвода тепла из активных зон реактора [1–3] применяют металлы с относительно низкой температурой плавления (натрий, литий, калий, свинец, олово, висмут), высокой температурой кипения, относительно высокой теплопроводностью, малой вязкостью и другими подходящими физическими свойствами. Низкое давление пара при высоких температурах позволяет использовать вышеперечисленные металлы в качестве теплоносителя в особо напряженных условиях при температурах 700–800 °С, когда применение других веществ (вода, органические соединения) невозможно [4].

В последние годы активно прорабатываются концепции использования тяжелых жидкометаллических теплоносителей [ТЖМТ], поскольку они удовлетворяют требованиям обеспечения безопасности [5]. Применение ТЖМТ позволяет исключить такие тяжелые аварии, как «разгон» реактора на мгновенных нейтронах, потерю теплоносителя, химические взрывы и пожары при разгерметизации реакторного контура, разрыв корпуса реактора под действием сил внутреннего давления, исключить расплавление элементов активной зоны при полном обесточивании энергоблока на время около 5 суток.

По критериям безопасности все ТЖМТ, безусловно, превосходят литийсодержащие жидкометаллические теплоносители, что побуждает проводить дальнейшие исследования в этой области. В этом направлении выполнены как теоретические, опирающиеся на законы статистики, так и экспериментальные (физико-химические) исследования [6–8]. Группа работ посвящена моделированию строения и свойств расплавленных металлов с использованием ЭВМ [9–10]. Изучению термических свойств жидких металлов посвящен ряд работ [11–18].

Жидкометаллическая система Bi-Sn-Pb-Cd применяется в закалочных печах, технологических установках (переработка отравляющих веществ), системах пожаротушения. Выбор данной системы с целью применения её в качестве тяжелого жидкометаллического теплоносителя обусловлен следующими обстоятельствами: данный сплав обладает низкой температурой плавления (≈ 70 °С) и высокой температурой кипения (≈ 1700 °С), содержит в своем составе Pb, Sn, Bi.

Для целей использования расплава в качестве теплоносителя необходимы знания теплофизических свойств, которые зависят от состава расплава.

Проблемами использования тяжелых жидкометаллических теплоносителей в атомной энергетике занимались: Боришанский В. М., Кутателадзе С. С., Новиков И. И., Фердынский О. С., Кириллов П. Л., Хорасанов Г. Л., Самохин Д. С., Зевякин А. С., Земсков Е. А., Блохин А. И., Безносов Л. В., Драгунов Ю. Г.,

Боков А. В., Рачков В. И., Кащеев М. В., Кузнецов И. А., Сорокин А. П., Кузин Ю. А., Легких А. Ю., Лаврова О. В., Жуков А. В., Загорулько Ю. И., Орлов Ю. И., Труфанов А. А., Камаев А. А. и др. Термодинамические исследования металлических расплавов проводили Taylor N. W., Elliot J., Никольская А. В., Герассимова Я. И., Швидковский Е. Г., Горяга Г. И., Станкус С. В., Савватимский А. И., Онуфриев С. В., Конюхов С. А., Мубояджян С. А., Середкин Н. Н., Хайрулин Р. А., Абдулаев Р. Н., Агаджанов А. Ш., Талуц С. Г., Ивлиев А. Д., Мешков В. В., Коршунов И. Г., Горбатов В. И., Полев В. Ф, Глагольева Ю. В. и др. Исследовали сплавы различных систем методом термодинамического моделирования: Моисеев Г. К., Трусов Б. Г., Ватолин Н. А., Сидоров В. Е., Ильиных Н. И., Куликова Т. В., Терентьев Д. И. и др.

Глава 1. Обзор и характеристика расплавленной системы Bi-Pb-Sn-Cd и её окисление

Сплавы системы Bi-Sn-Pb-Cd – тяжелые, легкоплавкие, обладающие высокими литейными свойствами, легко заполняют мельчайшие детали формы. [19]. Данные сплавы, содержащие 40–50 масс % Bi, широко используются в качестве припоев [20] и тепловых датчиков пожарных извещателей [21]. Однако критические точки, фазовый состав и структура этих сплавов изучены недостаточно. Диаграмма состояния системы Bi-Sn-Pb-Cd представлена в работе [22], но фазовые равновесия в этой системе практически не исследованы. В литературе [22] по гетерогенным равновесиям система Bi-Pb-Sn-Cd часто приводится как классический пример четверной системы с нонвариантным эвтектическим равновесием при 69 °С: Ж ⇆ Bi-Sn-Pb-Cd. В справочнике [23] в разделе о жидкометаллических теплоносителях упоминается об эвтектическом сплаве 48 вес. % Bi – 26 вес. % Pb – 13 вес. % Sn – 13 вес. % Cd со следующими характеристиками: температура плавления 343 К, коэффициент теплопроводности при 273 К равный 13 [Вт/м·град], при 373 К равный 14 [Вт/м · град], теплоемкость 0,1298 кДж/кг·град.

Эвтектика Pb-Bi является наиболее освоенным ТЖМТ. Значительный объем исследований и его практическое освоение осуществлялось в 60–90 годы прошлого века на исследовательских стендах, опытных и серийных транспортных реакторных установках. Опыт эксплуатации отечественных реакторных установок со свинцово-висмутовым теплоносителем атомных подводных лодок показал хорошие их потребительские свойства, обеспечивающие требуемые характеристики соответствующих объектов [24]. В работе [25] исследования проводились методом ДТА, металлографического и рентгеновского анализов. По этим данным с учетом [26–28] были построены политермические разрезы систем Pb-Bi-Sn, Pb-Bi-Cd и Bi-Cd-Sn при 40 масс % Bi и аналогичные разрезы системы Pb-Bi-Sn-Cd при 40 % Bi + 25 % Pb, 40 % Sn + 25 % Cd и 40 % Bi + 13 % Sn, а на их основе – проекции поверхностей ликвидуса, начала кристаллизации двойных и тройных эвтектик разреза тетраэдра Pb-Bi-Sn-Cd при 40 % Bi. Далее на основе полученных изотерм поверхностей ликвидуса начала кристаллизации различных двойных и тройных эвтектик построена общая проекция пространственной диаграммы состояния изученного разреза, которая позволяет судить о критических точках, а также фазовом составе и структурных составляющих сплавов системы Pb-Bi-Sn-Cd с 40 % Bi при разных температурах. Обнаруженное в изученных сплавах при 69 °С нонвариантное эвтектическое равновесие Ж ↔ Pb + Bi + Sn + Cd позволяет утверждать, что в системе Pb-Bi-Sn-Cd должно существовать и нонвариантное перитектическое равновесие Ж + Pb ↔

↔ Pb_3Bi + Sn + Cd. Температура этого равновесия должна быть ниже ~145 °C (температура нонвариантного эвтектического равновесия Ж ↔ Pb + Sn + Cd в системе Pb + Sn + Cd), но выше ~95 °C, т. е. составлять ~120 °C.

В [29] приведена информация о существовании в четверной системе Pb-Bi-Sn-Cd двойного неустойчивого соединения Pb_3Bi. В работе построен тетраэдр состояния данной системы, ограниченный двумя парами тройных диаграмм:

а) Pb-Bi-Sn и Pb-Bi-Cd с неустойчивым соединением Pb_3Bi в двойной системе Pb-Bi;

б) Pb-Sn-Cd и Bi-Sn-Cd эвтектического типа.

Термодинамические функции расплавов системы Pb-Bi-Sn-Cd в основном определяются методом ЭДС с использованием расплавленных галогенидных солей в качестве электролита [30, 31]. Однако полученная информация для парциальных термодинамических функций кадмия и интегральных величин по четырем разрезам системы Pb-Bi-Sn-Cd недостаточна для корректного определения парциальных функций свинца. Для решения этой задачи в работе [32] измерены ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом в интервале температур 823–923 К и концентрацией свинца X_{Pb} = 0,1–0,8 мол. доли по трем разрезам $y_2 = (X_{Sn} + X_{Cd}) \div (X_{Sn} + X_{Cd} + X_{Bi}) = 0{,}25$; $y_3 = X_{Sn} \div (X_{Sn} + X_{Cd}) = 0{,}75$; $y_2 = 0{,}20$; $y_3 = 0{,}80$ и $y_2 = 0{,}90$; $y_3 = 0{,}50$.

Термодинамические функции расплавов системы Cd-Sn-Pb ранее определялись в работе [33] методом ЭДС в интервале температур 673–873 К с использованием расплавленной эвтектической смеси KCl-LiCl в качестве жидкого электролита с кадмиевым электродом сравнения. Измерения ЭДС проводились только по двум разрезам с соотношениями X_{Pb}:X_{Sn} равными 0,5 и 2, что по-видимому, недостаточно для точного определения изолиний интегральных величин и расчета парциальных термодинамических функций свинца и олова.

В работе [34] для определения термодинамических функций жидких сплавов системы Cd-Sn-Pb измерены ЭДС концентрационных цепей в интервале температур 823–923 К и концентраций олова X_{Sn} = 0,1–0,9 мол. доли по трем разрезам с $X_{Cd} \div (X_{Cd} + X_{Pb}) = 0{,}25, 0{,}50, 0{,}75$. В работе представлены термодинамические функции жидких сплавов системы Cd-Sn-Pb. Парциальные избыточные термодинамические функции олова в работе существенно отличаются от данных [33]. Это объясняется тем, что тройная система изучена по двум разрезам X_{Pb}:X_{Sn}, равным 2 и 0,5, которые пересекаются с сечениями X_{Cd}:X_{Pb} = const только в двух точках, причем при отсутствии значения ΔZ^E для эквимолярного разреза X_{Sn}:X_{Pb} = =1. Интегральные избыточные энтропии и энтальпии смешения, полученные в работе [34] и в работе [33], соизмеримы, хотя и несколько отличаются. Согласно данным [35], жидкие сплавы системы Cd-Sn и Cd-Pb образуются с увеличением объема. Тройные жидкие сплавы, прилегающие к системе Pb-Sn, образуются с

незначительным изменением энтальпии и избыточной энтропии. Следовательно, эти расплавы из жидких компонентов образуются практически без изменения объема. Максимальные значения энтальпии и избыточной энтропии смешения наблюдаются в области составов, прилегающих к системе кадмий-олово.

В ходе развития ядерной энергетики и ракетостроения встал вопрос исследования высокотемпературного окисления металлов и сплавов, а также изучения процессов их воспламенения и горения. Это связано со способностью некоторых металлов и сплавов возгораться. Данная способность зависит от скорости окисления в присутствии воздуха. Чем быстрее происходит окисление сплава или металла, тем больше выделяется тепла и, как следствие, возможно возгорание. Медленно окисляющиеся металлы и сплавы не имеют возможности воспламениться ввиду слабого выделения тепла.

Согласно [36], металлы делятся на два класса: летучие (с низкой температурой испарения) и не летучие (с высокой температурой испарения). Выделяются три группы металлов исходя из свойств оксидов: растворимые, летучие и не растворимые. Процесс горения нелетучих металлов может происходить в двух фазах: на поверхности металла; в паровой фазе. Окисление металлов в значительной степени замедляется в присутствии растворимых оксидов. Летучие оксиды способствуют горению в паровой фазе.

Летучие оксиды металлов имеют низкую температуру плавления и при горении находятся в жидком состоянии. Летучие металлы находятся в газообразном состоянии в зоне горения, если они имеют низкую температуру плавления. Пары оксидов из зоны горения диффундируют в твердую корку оксидов и на воздух с последующим охлаждением, конденсацией и превращением в мельчайшие твердые частицы оксида – дым [37]. Один из признаков горения летучих металлов – образование аэрозолей.

Механизм горения металлов и сплавов связан с их физическими свойствами и может быть описан следующим образом: когда в воздухе концентрация паров достигает нижнего предела воспламенения, происходит горение металла. У поверхности оксида наблюдается зона диффузионного горения. Металл разогревается до температуры кипения в результате передачи ему большей части теплоты реакции. Далее происходит разрыв корки оксида вследствие кипения и, как следствие, интенсивное горение. Воспламенение является следствием нарушения теплового равновесия, которое, в свою очередь, приводит к самоускоряющемуся росту температуры. На процесс воспламенения могут оказать влияние образование защитной оксидной пленки, состав окислительной среды, а также её давление, летучесть продукта воспламенения (вызывает охлаждение), теплофизические свойства металла, поверхность и геометрия металла, условия проведения эксперимента.

Применительно к ТЖМТ, существует вероятность образования загрязнений внутри контура как в ходе заполнения теплоносителем, так и при его эксплуатации. Основная причина возникновения загрязнений – взаимодействие теплоносителя с кислородом воздуха в случае разгерметизации контура. Если разгерметизация произошла в разогретом контуре, то кислород взаимодействует с зеркалом теплоносителя. В случае разгерметизации холодного контура кислород сорбируется поверхностями теплоносителя и контура. Последующий разогрев такого контура приводит к окислению теплоносителя путем десорбции кислорода, что в свою очередь ведет к образованию твердых оксидов, которые локализуются на зеркале теплоносителя и поверхности контура. Все вышесказанное может привести к блокировке теплопередающей поверхности, нарушить работу насосов, увеличить гидравлическое сопротивление трактов и т. д.

Наиболее потенциально опасная аварийная ситуация в ядерных энергетических установках – это аварийное разуплотнение реакторного контура и истечение из него теплоносителя. В отечественных транспортных энергетических реакторных контурах со свинец-висмутовым теплоносителем происходила течь эвтектики (основные составляющие оксидных отложений – твердые оксиды компонентов расплава, в значительных количествах оксиды свинца и компонентов конструкционных материалов – в основном железа). В процессе эксплуатации экспериментальных стендов с таким теплоносителем неоднократно происходили аварии с истечением расплава в помещение [38].

Наиболее тяжелая запроектная авария, рассмотренная в техническом обосновании безопасности ядерных реакторов, является авария с нарушением энергосбережения АЭС с одновременным отказом всех органов управления реактивностью. Вероятность происшествия данной аварии мала (не превышает 4×10^{-12} 1/год). Есть необходимость рассмотреть возможность расплавления топлива в тех зонах реактора, в которых возникает кипение теплоносителя, а также расплавление топлива во всей активной зоне. Тем самым возникает задача изучения поведения жидкометаллического теплоносителя при чрезвычайно высоких температурах [39].

Исследование механических свойств сплавов свинца с висмутом, проведенное Томпсоном [40], обнаруживает аномальный ход кривых в области около 30 % Bi.

В 1904–1906 гг. Николаем Семеновичем Курнаковым были выполнены исследования микроструктуры, твердости и электропроводности системы Pb-Bi с применением методов термического анализа. Результаты работы указывают на наличие в области около 30 % Bi новой «фазы», образующейся при 198–190 °C при перитектическом превращении. Для выяснения диаграммы состояния свинец-висмут и пределов существования отдельных фаз, в работах были проведены

опыты методами термического анализа, микроструктуры и рентгенографии. В это же время была опубликована работа Стриклера и Зелтца [41], в которой диаграмма системы свинец-висмут подвергнута термодинамическому изучению. Наличие перитектического превращения в сплавах, богатых свинцом, подтверждено ими термическим исследованием двух сплавов, показавших температуру этого превращения равной 184 °С. Границы фаз ниже линии солидуса в работе Стриклера и Зелтца не определялись.

В работе [42] приведены результаты физико-химического анализа системы «свинец-висмут» (термическим анализом, исследованием микроструктуры и рентгеновскими исследованиями) и построена диаграмма состояния системы. Наличие β-«фазы», образующейся при перитектическом превращении при 182 °С, было подтверждено всеми применявшимися методами. Область существования β-«фазы» в медленно охлажденных сплавах находится в интервале 65–70 % Pb, расширяясь несколько с повышением температуры до эвтектической точки (124 °С). Границы существования β-«фазы», определенные в вышеуказанной работе, не согласуются с данными [43], в которой указано, что границы существования β-«фазы» указаны в пределах от 67 до 75 % Pb. Природа β-«фазы» не может быть установлена применявшимися методами исследования. «Фазу» β можно рассматривать, как твердый раствор висмута в несуществующей в свободном состоянии модификации свинца, имеющей гексагональную структуру, или как твердый раствор в каком-либо соединении, наиболее вероятно – в соединении Pb_3Bi, что согласуется с определенной для β-«фазы» кристаллической структурой.

Существование «фазы» Pb_3Bi надежно установлено во многих работах по системам Pb-Bi [44, 45], Pb-Bi-Sn [26, 27] и Pb-Bi-Cd [28], а также в исследованиях [25–28], проводившихся методами ДТА, металлографического и рентгеновского анализов. По этим данным построены политермические разрезы систем Pb-Bi-Sn, Pb-Bi-Cd и Bi-Cd-Sn при 40 масс. % Bi и аналогичные разрезы системы Bi-Sn-Pb-Cd при 40Bi + 25Pb, 40 Sn + 25Cd и 40Bi + 13Sn (масс. %), а на их основе – проекции поверхностей ликвидуса, начала кристаллизации двойных и тройных эвтектик разреза тетраэдра Bi-Sn-Pb-Cd при 40 Bi (масс. %).

В [29] приведены результаты исследований четверной системы Bi-Sn-Pb-Cd с указанием на образование двойного неустойчивого соединения Pb_3Bi. Там же представлены результаты исследований двойной системы Pb-Bi и показано, что неустойчивое соединение Pb_3Bi образуется при температуре 184 °С по перитектической реакции $L_п + Pb \rightarrow Pb_3Bi$.

Вопрос о существовании промежуточной «фазы» в расплавленной системе Bi-Pb в работах изучался в работах [42, 43] рентгеновским методом и измерением

сверхпроводимости. В работе [46] для системы Bi-Pb приведены данные о наличии в системе промежуточных «фаз» BiPb, Bi_5Pb_3, Bi_7Pb_3, Bi_7Pb при повышенных давлениях [47]. По данным [42], растворимость свинца в твердом висмуте при комнатной температуре равна 2,0 %; β-«фаза», образующаяся по перитектической реакции, гомогенна в пределах 30–35 Bi (масс. %) и, по мнению авторов, является твердым раствором висмута в соединении Pb_3Bi.

В работе [48] Тейлором было проведено одно из первых термодинамических исследований металлических расплавов методом ЭДС, исследованы бинарные сплавы системы Cd-Sn, Cd-Pb, Cd-Bi и др. Система Cd-Bi изучена Тейлором в интервале 420–535 °C. Обнаружено ее более сложное поведение, чем остальных изученных систем, а именно, наибольшее отклонение от идеальных законов, перемена знаков этих отклонений и необычное возрастание отрицательного отклонения с ростом температуры. Тейлором было предположено наличие в расплаве соединения Cd_3Bi_2, которое не отмечено на диаграммах плавкости. Исследование [49] подтвердило перемену знака отклонений от идеального раствора, но обработка результатов авторами проведена лишь для одной температуры.

В работе [50] было проведено новое исследование системы Cd-Bi, более подробно и тщательно изучена связь между отклонениями этого расплава от идеальных законов и составом в более широком интервале температур и концентраций. Полученные авторами данные подтверждали основные результаты Тейлора [48], но сообщили в то же время ряд интересных подробностей, показывающих, что на поведение этого расплава отражаются как общие закономерности межатомных взаимодействий, так и специфические взаимодействия, резко проявляющиеся в узких интервалах концентраций. Измерение ЭДС жидких металлических сплавов Cd-Bi были проведены в области концентраций 10–90 Cd (масс %) в температурном интервале 400–650 °C. Рассчитаны коэффициенты активности кадмия и висмута в указанном температурном интервале, а также теплоты образования расплавов из жидких компонентов и избыточные энтропии смешения при температурах 400, 475 и 575 °C. Установлено, что тепловой эффект образования расплава Cd-Bi имеет небольшое отрицательное отклонение по сравнению с регулярным раствором. Энтропия расплава несколько выше, чем энтропия регулярного раствора.

В работе [50] были построены графики зависимостей:

– коэффициента активности висмута от состава расплава Cd-Bi при различных температурах;

– теплоты смешения расплава Cd-Bi от состава расплава;

– избыточной энтропии смешения от состава расплава Cd-Bi.

Обнаружены местные отклонения на кривых, которые стабильно повторялись при всех температурах и сплавах одного и того же состава. Наличие сложного хода кривых в интервале концентраций кадмия от 0,08 до 0,30 заставляет предполагать здесь наличие сложных взаимодействий между компонентами. Фазовая диаграмма бинарной системы Cd-Bi не дает указаний на существование интерметаллических соединений в этой системе. Тем не менее, в работе на основании полученных результатов утверждается, что в расплаве имеет место взаимодействие компонентов с образованием нескольких неустойчивых соединений, находящихся в состоянии диссоциации. Для расплава, находящегося при высокой температуре, авторы полагают, что результаты взаимодействия выражаются в преобладании в расплавах известного состава упорядоченного расположения ближайших различных атомов с ближним порядком иного характера, чем для чистых компонентов. Авторы считают, что относительное преобладание таких структур растет с ростом температур, что формально можно связать с эндотермическим характером получающихся интерметаллических соединений. Абсолютная же роль всех форм ближнего порядка падает с ростом термического движения атомов в расплаве.

Таким образом, подробное изучение термодинамических свойств расплава Bi-Cd, характеризующегося небольшими отклонениями от идеального состояния, показывает сложность взаимодействия между компонентами, наличие далеко идущей компенсации отклонений различных законов. Отклонения, распространяющиеся на большие интервалы концентраций, могут быть количественно учтены и в некоторой мере объяснены при помощи той или иной общей теории растворов (например, теории Ламсдена [51], гл. 17 и 18). Однако применение формулы Ламсдена не может охватить столь сложного хода кривых. Выделение локальных отклонений с целью упрощения кривых и обработки упрощенных кривых по уравнениям той или иной общей теории расплавов приводит к значительному произволу в определении «отклонений». Авторы отказались от такой обработки своих данных. Очевидно, что эти локальные отклонения связаны со специфическими взаимодействиями и указывают на наличие подобных взаимодействий в расплавах изученной системы.

Согласно [50], данные о ходе кривых изменения ЭДС для расплавленной системы Bi-Cd при 400–650 °C предполагают наличие взаимодействий. В [52] обнаружен небольшой изгиб кривой возле состава Cd_3Bi_2, демонстрирующий отклонение расплава от модели идеального раствора. Тейлор предположил наличие в расплаве соединения Cd_3Bi_2, которое не отмечено на диаграммах плавкости [52].

В работе [53] измерялась кинематическая вязкость сплавов висмут-олово на вращательно-колебательном вискозиметре. В сплавах, богатых висмутом, (100–46, 44 % Bi), кинематическая вязкость измерялась благодаря конденсации

металла на крышке тигля (вследствие вертикального температурного градиента). Авторами построены изотермы кинематическая вязкость – состав (восемь сплавов и исходных металлов в интервале 250–700 °С при вакуумировании). Высказано предположение, что в жидкой фазе существуют соединение в виде кластера $Sn_{10}Bi_3$ и, возможно, $SnBi_5$ только при низких температурах, а Sn_3Bi и SnBi присутствуют при высоких температурах. Обнаружены такие соединения, как Sn_2Bi_4, Sn_4Bi_2, Sn_5Bi.

Соединение SnBi, согласно исследованиям, П. В. Бриджмена [54], существует и в твердых сплавах, но только при высоких давлениях. По данным исследователя, это соединение образуется в эвтектической смеси висмута и олова при давлении свыше 20 000 кг/см^2 и комнатной температуре и существует в двух модификациях: стойкой при давлениях от 20 000 до 15 000 кг/см^2; стойкой при давлениях выше 20 000 кг/см^2. Модификация, стойкая при более низких давлениях, образуется только при постепенном снятии давления, а после быстрого снятия давления может существовать некоторое время в метастабильном состоянии при атмосферном давлении, медленно разлагаясь на исходную эвтектическую смесь.

Для системы Bi-Sn, по данным [43], было показано, что промежуточных фаз в системе не имеется, и указаны эффекты, связанные с сильным уменьшением растворимости Bi-Sn. Но в [54] говорится, что при достаточно высоком давлении все же в этой системе появляется интерметаллическое соединение BiSn.

Согласно [55], в системе Cd-Sn обнаружена промежуточная «фаза» CdSn. Превращение наблюдается при 133 °С. Авторами была предпринята попытка объяснить его как перитектоидное образование «фазы» $CdSn_4$, но данное предположение не подтвердилось.

По данным [56], в системе Sn-Pb-Bi наблюдаются соединения PbSn, $PbSn_3$, Pb_3Bi_4 и Bi_2Sn_3, а также тройные интерметаллические соединения: $Pb_3Bi_4Sn_4$, $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_{15}$, Pb_3BiSn_4, $PbBi_2Sn_2$, $Pb_2Bi_7Sn_4$, $Pb_3Bi_9Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$, $Pb_2Bi_4Sn_4$, $Pb_9Bi_4Sn_4$, $PbBi_4Sn_4$.

В таблице 1 представлены интерметаллические соединения, которые, согласно результатам вышеприведенных работ, могут содержаться в расплаве системы Bi-Sn-Pb-Cd , предположительно в виде кластеров.

Таблица 1

Сводная таблица интерметаллических соединений, обнаруженных в литературных источниках

Соединение	Pb_3Bi	$PbSn_3$	Pb_3Bi_4	PbSn	CdSn	Cd_3Bi_2	$Pb_3Bi_4Sn_4$	$Pb_5Bi_4Sn_4$	$Pb_3Bi_4Sn_{15}$	Pb_3BiSn_4
Источник	25–29, 42–47	56	56	56	55	50, 52	56	56	56	56
Соединение	Sn_2Bi_4	Sn_4Bi_2	Sn_5Bi	SnBi	Bi_2Sn_3	$Sn_{10}Bi_3$	$Pb_7Bi_4Sn_4$	$Pb_3Bi_9Sn_4$	$Pb_2Bi_7Sn_4$	$PbBi_2Sn_2$
Источник	53	53	53	47, 53, 54	56	53	56	56	56	56
Соединение	Sn_3Bi	$SnBi_5$	BiPb	Bi_5Pb_3	Bi_7Pb_3	Bi_7Pb	$Pb_2Bi_4Sn_4$	$Pb_9Bi_4Sn_4$	$PbBi_4Sn_4$	
Источник	53	53	22, 47	46, 47	46, 47	46, 47	56	56	56	

В работе [57] есть указания на существование семи сложных оксидных соединений системы Bi_2O_3-PbO. Два стабильных, сохраняющихся при комнатной температуре: $PbBi_2O_{19}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, и ряд устойчивых в узком интервале температур: $Pb_3Bi_2O_6$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_7Bi_6O_{16}$, $PbBi_8O_{13}$ и $Pb_2Bi_2O_5$ (три последних не отмечены на наиболее полной на сегодняшний день диаграмме состояния [58], и их существование ставится под сомнение). Изучение физических свойств соединений этой системы указывают на перспективы их практического применения, как материала для литиевых батарей, пьезоэлектрических датчиков поверхностно-акустических волн и др. [57].

В работе [59] проведен термодинамический анализ дефектных состояний в кристаллах сложных висмутосодержащих соединений Bi_2CdO_4 и $Bi_{10}Cd_3O_{18}$. Данные соединения образуются в квазибинарной системе Bi_2O_3 – CdO [60].

В работе [61] сообщается об образовании станната висмута состава $Bi_2Sn_2O_7$ со структурой пирохлора при атомарном отношении Bi:Sn = 1. При изменении соотношения Bi:Sn образуются двухфазные смеси указанного станната висмута и соответствующего оксида. Станнат висмута многофазного состава $Bi_2Sn_2O_7$ возможно получить по гидролитическому способу совместным осаждением Sn (IV) и Bi (III) из нитратных растворов.

В работе [62] изучалась структура и термическое поведение метастабильных твердых растворов со структурой селенита, полученных механохимической обработкой в планетарной мельнице с номинальным составом Bi_2PbO_4, $Bi_{12}CdO_{19}$ (в результате термического распада выше 700 К метастабильной фазы Bi_4CdO_7 с ОЦК-структурой). Автором исследовались образцы следующих составов: Bi_4CdO_7, Bi_4PbO_7, Bi_2PbO_4, $Cd_3Bi_{10}O_{18}$.

В работе [63] упоминается о рентгеноструктурном исследовании кристаллов $CdSnO_3$ при комнатной температуре.

В работе [64] обнаружены аномалии зависимости электропроводности монокристаллов $CdSnO_3$ от температуры при 80, 140 и 220 °С.

В работе [65] уточняется структура $CdSnO_3$, и рассчитываются величины смещений атомов металлов из центров кислородных полиэдров.

В работе [66] был проведен синтез станнатов $CdSnO_3$ и Cd_2SnO_4 путем термообработки соосажденных из растворов термически нестабильных соединений олова и кадмия.

В работе [67] говорится об образовании оксида $Bi_{12}PbO_{20}$ (гл. 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение) при выявлении кинетической закономерности катодного внедрения висмута и талия в медь, свинец и свинцовомедные электроды из водных растворов их солей. Найдено, что при катодном внедрении висмута свинца и талия в медь из водных растворов их солей помимо металлических фаз образуются оксиды и фазы различных составов, включая $Bi_{12}PbO_{20}$.

Термодинамические свойства перечисленных тройных оксидных соединений изучены недостаточно, имеются только отдельные данные для $PbBi_{12}O_{19}$ и $Pb_5Bi_8O_{17}$ [68–69].

Такми образом, в ходе проведенного обзора научных публикаций по теме выявлено, что в составе расплава Bi-Sn-Pb-Cd могут присутствовать порядка 29 интерметаллических соединений: PbSn, CdSn, SnBi, BiPb, Cd_3Bi_2, Bi_2Sn_3, Bi_5Pb_3, Bi_7Pb_3, Bi_7Pb, Pb_3Bi_4, Pb_3Bi, $PbSn_3$, Sn_2Bi_4, Sn_3Bi, Sn_4Bi_2, Sn_5Bi, $Sn_{10}Bi_3$, $SnBi_5$, $Pb_2Bi_4Sn_4$, $Pb_2Bi_7Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_9Sn_4$, Pb_3BiSn_4, $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$, $PbBi_2Sn_2$, $PbBi_4Sn_4$, $Pb_9Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_{15}$, которые могут оказывать влияние на его теплофизические свойства.

При окислении этого расплава могут образовываться 23 сложных и 9 простых оксидных соединений: $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, $Pb_3Bi_2O_6$, Bi_2PbO_4, Bi_4PbO_7, $Bi_{12}PbO_{20}$, $Pb_7Bi_6O_{16}$, $PbBi_8O_{13}$, $Pb_2Bi_2O_5$, $PbSnO_3$, $PbSnO_4$, $Bi_{12}CdO_{19}$, Bi_4CdO_7, $Cd_3Bi_{10}O_{18}$, Bi_2CdO_4, $Bi_2Sn_2O_7$, $CdPbO_3$, Cd_2PbO_4, $CdPb_2O_5$, $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4, $CdSnO_2$, Pb_3O_4, Pb_2O_3, PbO_2, PbO, SnO_2, SnO, Bi_2O_3, BiO, CdO.

Список литературы

1. Боришанский В.М. Жидкометаллические теплоносители 3-е изд-е. / В.М. Боришанский, С.С. Кутателадзе, И.И. Новиков, О.С. Федынский. – М.: Атомиздат, 1976. – 328 с.
2. Кириллов П.Л. Жидкие металлы в ядерной энергетике (взгляд инженера в прошлое и будущее) / П.Л. Кириллов // Атомная энергия. – 2018. – Т.124. – Вып. 3 – С. 132–138.
3. Хорасанов Г.Л. Свинцовый реактор малой мощности с металлическим топливом / Г.Л. Хорасанов, Д.С. Самохин, А.С. Зевякин, Е.А. Земсков, А.И. Блохин // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2018. – № 1. – С. 33–40.
4. Боришанский В.М. Жидкометаллические теплоносители 2-е изд-е. перераб. / В.М. Боришанский, С.С. Кутателадзе, И.И. Новиков, О.С. Федынский. – М.: Атомиздат, 1967. – 301 с.
5. Сорокин А.П. Актуальные проблемы теплофизики реакторов на быстрых нейтронах/ А.П.Сорокин, Ю.А. Кузин, А.А. Труфанов, А.А. Камаев, Ю.И. Орлов, В.В. Алексеев, В.А. Грабежная, Ю.И. Загорулько // Теплоэнергетика. – 2018. – № 10. – С. 60–69.
6. Сорокин А.П. Моделирование теплофизических процессов в обоснование проектов быстрых реакторов нового поколения с жидкометаллическими теплоносителями / А.П.Сорокин, Ю.А. Кузин, Ю.И. Орлов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. – Выпуск 3. – С. 240–265.
7. Легких А.Ю. Анализ подходов к моделированию физико-химических процессов в контурах ядерных реакторов с ТЖМТ / А.Ю. Легких, О.В. Лаврова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. – Выпуск 4. – С. 112–123.
8. Рачков В.И. Теплогидравлические исследования жидкометаллических теплоносителей в ядерных энергетических установках / В.И. Рачков. А.П.Сорокин, А.В. Жуков // Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56. – № 1. – С. 121–136.
9. Ильиных Н.И. Термодинамическое моделирование сплавов систем Al-РЗМ, Al-O и Al-РЗМ-O / В.Е.Сидоров, Т.В.Куликова // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды XIII Российской конференции. Секция физико-химических основ металлургических процессов. Научный совет по металлургии и металловедению РАН. Институт металлургии Уральского отделения РАН, Южно-Уральский государственный Университет. Физико-химический институт Уральского отделения РАН, 2011. – С. 181–183.
10. Ильиных Н.И. Термодинамическое моделирование сплавов системы cofebsin B – Zr / Сидоров В.Е. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды XIII Российского семинара. Министерство образования и науки РФ. Курган: ФГБОУ ВО Курганский государственный университет, 2016. – С. 26–27.
11. Абдулаев Р.Н. Термические свойства жидких сплавов литий-свинец околоэвтектического состава / Р.Н. Абдулаев, С.В. Станкус, А.Ш. Агажанов, Р.А. Хайрулин // Теплофизика и аэромеханика. – 2016. – Т. 23 – № 2 (98) – С. 257–263.
12. Савватимский А.И. Теплофизические свойства многокомпонентного никель-хромового сплава ВСДП – 3 при плавлении и в жидкой фазе / А.И.Савватимский, С.В. Онуфриев // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55 – № 5 – С. 846–849.
13. Хайрулин Р.А. Термические свойства жидких сплавов системы K-Pb / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдулаев // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22 – № 3 – С. 359–364.
14. Талуц С.Г. Теплофизические свойства сплава на основе металлов подгруппы железа при высоких температурах / С.Г. Талуц, А.Л. Смирнов, Ю.В. Глагольева, И.Г. Коршунов, В.И. Горбатов, В.Ф. Полев, А.Д. Ивлиев // научная монография. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2013. – 108 с.
15. Савченко И.В. Исследование теплопроводности и температуропроводности жидкого висмута в интервале температур 545–970 К / И.В. Савченко, С.В. Станкус, А.Ш. Агаджанов // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51 – № 5 – С. 314.

16. Хайрулин Р.А. Плотность и тепловое расширение жидких сплавов системы Na-Pb с малым содержанием свинца / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдулаев // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20 – № 2 – С. 225–228.

17. Смирнов А.Л. Температуропроводность сплавов цирконий-ниобий при высоких температурах / А.Л. Смирнов, С.Г. Талуц, А.Д. Ивлиев, В.И. Горбатов, В.Ф. Полев, И.Г. Коршунов // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55 – № 3 – С. 396–401.

18. Савватимский А.И. Теплоемкость жидкого железа от точки плавления до точки кипения / А.И. Савватимский, С.В. Онуфриев // Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56 – № 4 – С. 1019–1022.

19. Зборщик А.М. Теория металлургических процессов / А.М. Зборщик. – Донецк: ДонНУТ, 2008. – 101 с.

20. Петрунин В.Г. Справочник по пайке: 3-е изд-е. / В.Г. Петрунин. – М.: Машиностроение, 2003. – 480 с.

21. Синилов В.Г. Системы охранной, пожарной и охранно-пожарной сигнализации: Учеб. 3-е. изд-е. / В.Г. Синилов - М: Академия, 2006. – 174 с.

22. Parravano N. Le leghe quaternarie di piombo-cadmio-bismuto-stagno / N. Parravano, G. Sirovich // Gazz. chim. ital. – 1912. Vol. 42(1), № 6. – p. 630.

23. Чиркин С.В. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. / С.В. Чиркин – М.: Атомиздат, 1968. – 485 с.

24. Безносов Л.В. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в атомной энергетике / Л.В. Безносов, Ю.Г. Драгунов, В.И. Рачков – М.: ИздАт, 2007. – 434 с.

25. Захаров А.М. Исследование разреза тетраэдра Pb-Bi-Sn-Cd при 40 % Bi / А.М. Захаров // Металлы. – 1987. – № 1. – С. 219–223.

26. Ho The-Hsuan. Hofmann W., Hanemann H.Die Dreistoffsysteme Blei-Kadmium-Zinn und Blei – Zinn-Wismut // Z.Metallkunde. – 1953. – V. 44. – № 4. P. 127.

27. Гершман Р.Б. Тепловые эффекты при плавлении в системе Pb-Sn-Bi. Диаграмма равновесия тройной системы Pb-Sn-Bi / Р.Б. Гершман, Р.Г. Гершман // Ж. физич. химии. – 1958. – Т. 32 – № 1. – 12 с.

28. Hoffman W. Blei und Bleilegierungen// Metallkunde und Technologie. Berlin: Springer, 1941. – P. 131.

29. Захаров.А.М. Диаграммы состояний четверных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1964. – С. 140–142.

30. Mozer Z. / Z.Mozer, L. Zabdyr // Arch. Hutn – 1977. – V. 22, № 4. – P. 509.

31. Thompson W.T. / W.T. Thompson, A.Geung, D.G. Hurcot. // Can. Metall. Quart – 1973. – V. 12, № 4 – P. 421.

32. Мамедов А.Н. Термодинамическое исследование жидких сплавов системы Cd-Pb-Sn-Bi с использованием твердого электролита / А.Н. Мамедов, И.Г. Мехдиев Ш.Д. Джахандаров, С.А. Агаева // Ж. физич. химии. – 1995. – Т. 69 – № 4. – С. 742–744.

33. Elliott J.F., / J.F.Elliott, Chipman J. // Journal American Chemical Society. – 1951. Vol. 73. – P.2682.

34. Мамедов А.Н. Исследование термодинамических свойств жидких сплавов Cd-Sn-Pb с использованием твердого электролита / А.Н. Мамедов, И.Г. Мехдиев, С.А. Агаева, З.Б. Багиров // Ж. физич. химии. – 1996. – Т. 70 – № 10. – С. 1753–1757.

35. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.

36. Злобинский Б.М. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов / Б.М. Злобинский, В.Г. Иоффе, В.Б. Злобинский. – М.: Металлургия, 1972. – 264 с.

37. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

38. Безносов Т.А. Экспериментальное исследование истечения свинец-висмутового теплоносителя через трещину в атмосферу / Т.А. Безносов, А.В. Бокова // Тепломассоперенос

и свойства жидких металлов: сборник трудов межведомственного семинара – Обнинск, 2007. – С. 149–156.

39. Кащеев М.В. Расчетный анализ удержания расплава в корпусе БН-800 при тяжелой аварии / М.В. Кащеев, И.А. Кузнецов // Тепломассоперенос и свойства жидких металлов: сборник трудов межведомственного семинара – Обнинск, 2007. – С. 162–169.

40. Thompson J. G., Bur. Stand. Jour. Research, 1930. – Vol. 5. – P. 1085.

41. Strickler H.S. and Seltz H., J. Amer. Chem. Soc., 1936. – Vol. 58, № 11 – P. 2084.

42. Курнаков Н.С. Исследование двойных сплавов системы Pb-Bi / Н.С. Курнаков, В.А. Агеева – Изд. АН СССР, 1937. – С. 735–741.

43. Solomon D. The crystal structure of Pb-Sn, Bi-Sn / D. Solomon, W.Morris-Jones. – Philos. Mag, 1931 – Vol. 11 – P. 1090.

44. Хансен М. Структуры двойных сплавов. Т.1 / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – 349 с.

45. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.2. / А.Е Вол. - М.: Физматгиз, 1962. – 198 с.

46. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. академика РАН: Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. Т. 2.

47. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Date for Intermetallic Phases / P.Villars, L.D. Calvert. – Ohio: Metals Park, 1985 – P. 1–3.

48. Taylor N.W., Journal American Chemical Society, 1923. Vol. 45. – С. 2875.

49. J.Elliot, J. Chipman, Transactions Faraday Society, 1951. Vol. 47. – P. 138.

50. Никольская А.В. Исследования термодинамических свойств двойных металлических систем методом ЭДС. Система кадмий-висмут / А.В. Никольская, Я.И. Герасимова // Ж. физич. химии. – 1954. – Т. 28, № 4. – С. 712.

51. Lumsden J., Thermodynamics of Alloys / J.Lumsden // Institute of Metals, 1952. – P. 188–235.

52. Taylor N.W. The activities of zinc, cadmium, tin, lead and bismuth in their binary liquid mixtures. / T N. Waylor, bu Nelson. – Contribution from the Chemical Laboratory of the University of California, 1923. – P. 2865–2890.

53. Швидковский Е.Г. Вязкость сплавов висмут-олово / Г.И. Горяга // Вестн. Моск. ун-та. – 1953. – № 10. – С.125–129.

54. Bridgman P.W. Bull. Microgravity of Sn-Bi alloys. / P.W. Bridgman // Soc. Chim. Belges – 1953 – Vol. 62, № ½ – P. 26.

55. LeBlanc M. The thermal analysis of Sn-Rich Cd-Sn alloys- sachs.Ges.Wiss / M.LeBlanc, Naumann M., Tschesno D., Ber. Verhandl. K. // Math.-phys. – 1927. – Vol. 79. – P.72–106.

56. Karl Bux, Uber kristallographische Umwandlungen usw. -Eingegangen am 29 Januar 1923., P. 316–327.

57. Бордовский Г.А. Новые полупроводниковые материалы с позиционной неупорядоченностью кристаллической решетки / Г.А. Бордовский // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 106.

58. Biefeld R.M. Temperature/ Composition phase diagram of the system Bi_2O_3-PbO / R.M. Biefeld, White S.S. //J.Am.Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, № 3. – P. 182.

59. Шиманский А.Ф. Разупорядочение и ионный перенос в двойных оксидах висмута-кадмия / А.Ф. Шиманский, Е.В. Попельницкий, Ю.С. Лизунова // Физическая химия Вестник КрасГУ – 2003. – № 2. – С. 54–58.

60. Шиманский А.Ф. Уточнение фазовой диаграммы системы Bi_2O_2 – CdO, структура и электропроводность Bi_2CdO_4 / А.Ф. Шиманский, Т.И. Корягина, С.Д. Кирик // Изве. Высш. Учебн. Заведений. Материалы электронной техники. – 1998. – № 2. – С. 21–25.

61. Сачков В.И. Фотокаталитическое разделение изотопов на поверхности нанополупроводников / В.И. Сачков, О.С. Андриенко, М.А. Казарян, С.Т. Кабаев, А.С. Князев, Т. Д. Малиновская, В.С. Мальков, С.В. Турубаров // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. Scientific Technical Centre «TATA» – 2007. – Vol 50, № 6. – P. 76–84.

62. Зырянов В.В. Структура и термическое поведение нестабильных силленитов, полученных механохимическим синтезом / В.В. Зырянов // Журнал структурной химии. – 2004. Т. 45. Вып. 3. – С. 480 – 490.

63. Лебедев В.Н. Пространственная группа станната кадмия / В.Н. Лебедев Р.В. Колесова, Е.Г. Фесенко // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. Сб./ НПИ. – Новочеркасск, 1977. – 96 с.

64. Myasnikov E.N. Study of Spectra of $CdSnO_3$ Monocrystal / E.N. Myasnikov, Spinko R.I., Shalaeva E.A., Myasnikova N.R. // Ferroelectrics. – 1998. – Vol. 214. P. 177–180.

65. Пруцкова Н.В. Полярность в Cd-содержащих двойных оксидах / Н.В. Пруцкова, Ю.В. Кабиров // Ростовский государственный университет, физический факультет электронный журнал «Исследовано в России» http//zhurnalape.relarn.ru/articles/2004/226.pdf (h/ 2402–2409).

66. Сидорак А.В. Синтез станнатов кадмия термолизом совместно осажденных солей / А.В. Сидорак // Материалы международного молодежного научного форума Ломоносов. – 2011. – М.: МАКС Пресс.

67. Шустова Н.Г. Закономерности электрохимического наноструктурирования при катодном внедрении бария и кальция в матричные электроды на основе сплавов системы Bi(Ti)-Pb-Cd: дисс. канд. тех.наук: 02.00.05 / Шустова Наталья Григорьевна. – Саратов, 2010. – 154 с.

68. Ganesan R. Standart molar Gibbs energy of formation of $Pb_5Bi_8O_{17}$ and $PbBi_{12}O_{19}$ and phase diagram of the Pb-Bi-O system / R.Ganesan, T.Ghanasekaran, R.S. Srinivasa // J. Nucl. Mater. – 2008. – № 375. – P. 229.

69. Ganesan R. Venkatakrishnan Heat capacities of $PbBi_{12}O_{19}$ (s) and $Pb_5Bi_8O_{17}$ (s) / R. Ganesan, R. Asuvathraman, K. Nagarajan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa // J. Thermochimica Acta. – 2005. – № 439. – P. 27.

Глава 2. Свойства сплава системы Bi-Pb-Sn-Cd

2.1. Исследование термических свойств

Основными элементами установки для термического анализа (термоанализатора) являются печь, держатель образца и измерительная аппаратура.

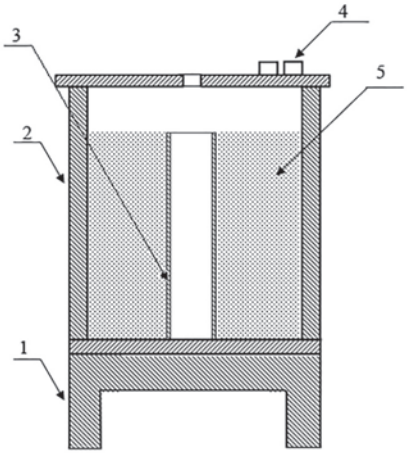


Рисунок 2.1. Схема вертикальной трубчатой печи для термического анализа: 1 – металлический каркас; 2 – корпус печи; 3 – электронагреватель; 4 – изолированные контакты токоподвода; 5 – измельчённый корунд

На рисунке 2.1 приведена схема вертикальной трубчатой печи для термического анализа. Нагреватель состоит из кварцевой трубы длиной 230 мм и внутренним диаметром 50 мм, на которую намотан нихромовый провод. Печь обеспечивает симметричное и равномерное нагревание образца.

Объектом исследования служил сплав системы Bi-Sn-Pb-Cd химического состава (мас. %): 42.0 Bi, 40.6 Pb, 10.0 Sn, 7.4 Cd. Для исследования процесса плавления и кристаллизации применяли метод термического анализа с последующим численным дифференцированием кривых нагрева и охлаждения по времени [1].

На рисунке 2.2 представлена конструкция измерительной ячейки. Она состоит из массивного никелевого блока 1, обеспечивающего достаточно хорошую изотермичность зоны расположения образца.

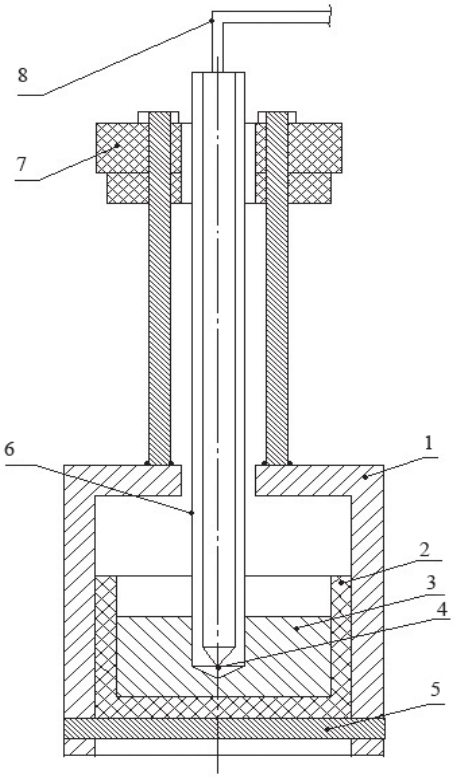


Рисунок 2.2. Измерительная ячейка:
1 – никелевый блок; 2 – тигель из Al_2O_3; 3 – исследуемый образец; 4 – горячий спай термопары; 5 – штифт; 6 – двухканальная огнеупорная «соломка»; 7 – огнеупорная опорная крышка; 8 – хромель-алюмелевая термопара

В нижнюю часть блока устанавливается корундовый тигель 2 с исследуемым образцом 3. Тигель с образцом фиксируется штифтом 5. Гранулы сплава Bi-Sn-Pb-Cd насыпают в тигель; на расстоянии 10 мм от донной части тигля в образце помещают горячий спай 4 хромель-алюмелевой термопары 8, помещенной в двухканальную «соломку» 6 из оксида алюминия. Холодные концы термопары погружаются в сосуд Дьюара, в котором находится равновесная система (тающий лёд и вода), за счет чего поддерживается температура 0 °С. Для измерения термо-ЭДС (Е, mV) применяется цифровой вольтметр Щ 31 с точностью определения ± 0,001 мВ.

Измерительную ячейку помещают в рабочее пространство вертикальной трубчатой печи, в которой осуществляется нагревание образца.

При монотонном нагревании образца до задаваемой температуры фиксировали через одинаковые промежутки времени числовые значения термо-ЭДС с помощью цифрового вольтметра. Строили графики в координатах скорость нагрева образца ($\Delta t/\Delta\tau$) – его температура (t), из которых находили значения температур солидуса t_S и ликвидуса t_ℓ с погрешностью ± 1 °С.

При достижении сплавом заданной температуры измерительную ячейку извлекали из нагревательной печи и продолжали снимать показания цифрового вольтметра в ходе охлаждения образца. Методика обработки значений термо-ЭДС и построения дифференциальных кривых описана ниже. Следует отметить, что кристаллизация образцов проходила в неравновесных условиях.

На нагреватель печи подавалось напряжение 60 В, с обеспечением силы тока 5А. В ходе монотонного повышения температуры образца от 25 °С до 150 °С или 500 °С фиксировали через одинаковые промежутки времени $\Delta\tau = 5$ с числовые значения термо-ЭДС В связи с тем, что график зависимости в координатах «температура (t, °С) – время (τ, с)» характеризуется при фазовых превращениях плавными переходами, определение температур равновесного и неравновесного солидуса сплавов, а также температур, соответствующих выделениям фаз, с минимальной погрешностью либо затруднено, либо невозможно. Для повышения точности определения этих температур зависимости «термо-ЭДС (Е, mV) – время (τ, с)» численно дифференцировали и строили графики в координатах «скорость нагревания образца ($\Delta E/\Delta\tau$, усл. ед.) – его температура (t, °С)».

В первой серии экспериментов исходные образцы сплава медленно нагревали до 150 °С. На рисунке 2.3 а представлена типичная термограмма нагрева.

При 72 °С наблюдается эндотермический пик, обусловленный плавлением эвтектики в сплаве. Процесс полного плавления заканчивается при 108 °С. Из термограммы охлаждения этого сплава (рисунок 2.3 б) видно, что при 108 °С из расплава начинает выделяться твердая фаза, а при 72 °С происходит кристаллизация эвтектики.

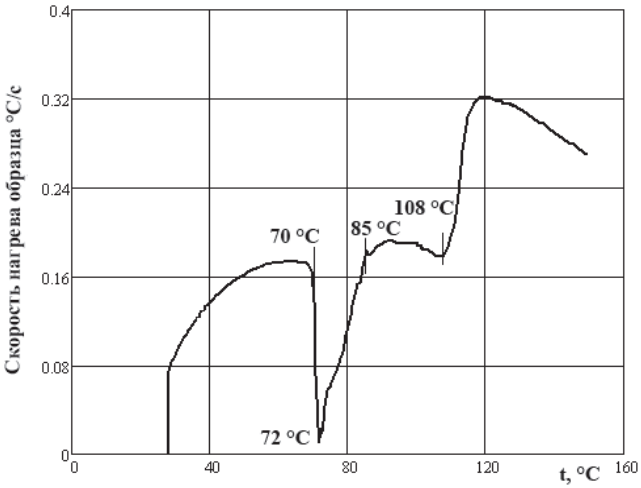


Рисунок 2.3 а. Термограмма нагрева сплава системы Bi-Sn-Pb-Cd до 150 °C

Во второй серии экспериментов исходные образцы сравнительно быстро нагревали до 500 °C.

На рисунке 2.4 дана термограмма нагрева. Несмотря на то, что скорость нагрева сплава к моменту плавления эвтектики в этом случае была примерно в 2 раза больше, чем в экспериментах при нагреве до 150 °C, температура плавления эвтектики не изменилась в пределах погрешности её определения. Температура полного плавления образца при нагревании его с большей скоростью понизилась на 4 °C и составила 104 °C.

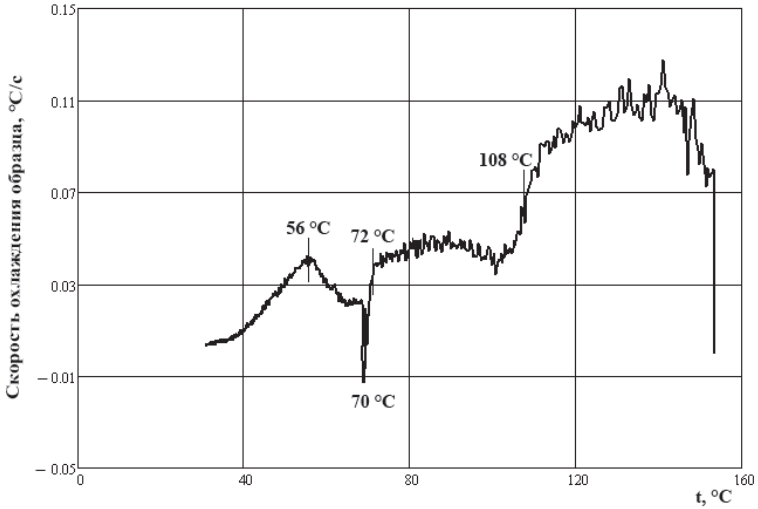


Рисунок 2.3 б. Термограмма охлаждения сплава системы Bi-Sn-Pb-Cd от 150 °C

Во второй серии экспериментов исходные образцы сравнительно быстро нагревали до 500 °С.

На рисунке 2.4 дана термограмма нагрева. Несмотря на то, что скорость нагрева сплава к моменту плавления эвтектики в этом случае была примерно в 2 раза больше, чем в экспериментах при нагреве до 150 °С, температура плавления эвтектики не изменилась в пределах погрешности её определения. Температура полного плавления образца при нагревании его с большей скоростью понизилась на 4 °С и составила 104 °С.

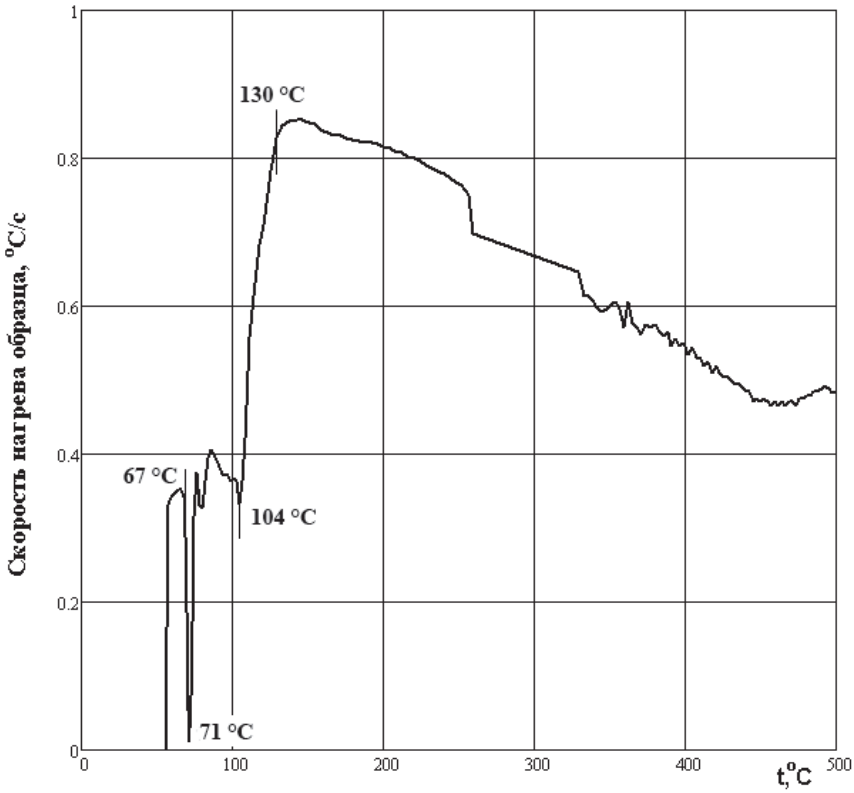


Рисунок 2.4. Термограмма нагрева сплава системы Bi-Sn-Pb-Cd до 500 °С

На рисунке 2.5 приведены участки термограммы охлаждения сплава после его нагрева до 500 °С. Видно, что наиболее интенсивное выделение кристаллов из жидкой фазы осуществляется в интервале 109–103 °С, а при 69 °С происходит кристаллизация эвтектики.