

*Н.М. БУРАБАЕВА\*, В.Н. ВОЛОДИН, С.А. ТРЕБУХОВ, А.К. КАСЫМЖАНОВА*

*АО "Центр наук о Земле, металлургии и обогащения",  
Алматы, \*Nurilyam\_86@mail.ru*

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОСТАВЛЯЮЩИХ В СИСТЕМЕ СВИНЕЦ-СЕЛЕНИД СВИНЦА

В работе приведены экспериментальные и расчетные результаты по определению давления насыщенного пара над жидкими растворами двойной системы свинец-селенид свинца, а также над жидким свинцом. Определение величин давления пара над сплавами на основе свинца выполнено косвенным вариантом статического метода, а на основе селенида свинца – методом точек кипения при температурах 800-1100 °С. Давление пара над жидким свинцом соответствует зависимости:  $\ln p_{Pb} [\text{Па}] = 22,941 - 22994 \cdot T^{-1}$ , что практически совпадает со справочными данными. Полученные данные величин давления пара свинца и селенида свинца представлены в виде температурно-концентрационных зависимостей, позволяющих определить термодинамические характеристики конденсированной и паровой фаз.

**Ключевые слова:** свинец, селенид свинца, двойная система, сплав, давление пара, конденсированная фаза, раствор, паровая фаза.

**Введение.** Диаграмма состояния Pb – Se и отдельные ее фрагменты исследовались неоднократно. Методами термического, микроструктурного анализа, рентгеновской дифрактометрии и другими способами установлено, что PbSe является единственным соединением.

Было установлено, что PbSe [1] практически не имеет области гомогенности ( $\pm 0,012$  ат. % [2]) и плавится при 1080,7 °С (1353,7 К). Эвтектика при 327,2 °С вырождена, сплав эвтектического состава содержит 0,013 ат. % Se. При 76-98,8 ат. % селена наблюдается расслаивание.

В связи с тем, что PbSe представляет собой традиционный материал для термоэлектричества и инфракрасной оптоэлектроники [3,4] большая часть термодинамических исследований системы свинец-селен посвящена именно этому соединению в кристаллическом состоянии.

Имеются сведения по определению давления и состава пара твердого селенида свинца распространенным методом определения малых величин давления эффузионным методом Кнудсена при 914-991 К и методом испарения с открытой поверхности, предложенным Лэнгмюром, при 774-941 К [5-8]. В работе [8] приводятся

сведения о том, что давление пара селена для квазибинарной диаграммы Pb-PbSe вплоть до 930 °С меньше 0,1 Па, в паре присутствует в основном селенид свинца. Рассчитанная величина теплоты сублимации селенида свинца – 211,17 кДж/моль.

Проведены исследования [9] по давлению насыщенного пара твердого селенида свинца в интервале температур 501-668 °С. Для измерения давления насыщенного пара полученный селенид свинца тщательно растирали и отжигали в вакууме. Отсчет времени экспозиции начинался, когда достигалось разрежение 0,13 Па ( $10^{-3}$  мм. рт. ст.). Расчет давления пара производился на основании убыли массы навески при определенной температуре и времени экспозиции по формуле Лэнгмюра. Также имеются данные [10] по измерению теплоемкости и расчетам термодинамических функций твердого селенида свинца от 298,15 К до температур, близких к температурам плавления этих соединений. Оценка проводилась по методу Келли-Паркса-Хаффмана.

Ранее авторами [11] определено давление пара составляющих в двойной системе

PbSe-Se, где было установлено, что пар над жидкими растворами PbSe-Se представлен практически селеном.

В связи с тем, что основным способом очистки чернового селена является вакуумная дистилляция, представляется необходимым знание величин давления пара компонентов над жидкими растворами системы Pb-Se во всем интервале концентраций компонентов. Сведений, касающихся определения величин давления пара над жидкими растворами системы Pb – PbSe, не обнаружено.

**Целью** настоящего исследования являлось определение величин давления насыщенного пара над жидкими сплавами системы свинец – селенид свинца, на основании которых определяют термодинамические функции конденсированной и паровой фаз.

**Экспериментальная часть.** В экспериментах использован особо чистый свинец с содержанием 99,999 масс. % и селен высокой чистоты 99,99 масс. % основного элемента. Приготовлены сплавы с содержанием 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 80 и 90 мол. % селенида свинца (остальное свинец).

Приготовление сплавов выполнено плавлением навесок свинца и селена в эвакуированных кварцевых ампулах с нагревом выше температуры плавления и выдержке при этой температуре 24 часа с перемешиванием встряхиванием ампулы. По окончании выдержки, во избежание неравномерного распределения компонентов при кристаллизации, производили закаливание в воде.

Априорно отмечена относительно небольшая разница в величинах давления пара составляющих для сплавов на основе свинца и значительная для сплавов на основе селенида свинца в квазибинарной системе свинец – селенид свинца. В связи с этим предпочтительным было использование метода определения давления пара над сплавами, обогащенными PbSe, по точкам кипения, основанного на резком увеличении скорости испарения летучего компонента вблизи выравнивания давлений насыщенного пара элемента и заданного давления инертного газа. Так как в этом случае будет происходить испарение практически одного из составляющих квазибинарную систему – селенида свинца, что без значительной ошибки позволяет определить давление пара этих составляющих. Для определения величины давления пара над сплавами свин-

цового края диаграммы состояния использован статический метод.

При косвенном статическом методе определения давления пара селенида свинца считали, что пар представлен PbSe.

В связи с тем, что давление пара ( $p_i$ ) в координатах  $\ln p_i - T^{-1}$ , где:  $T$  – температура, К, представляет собой линейную зависимость, суммарное давление пара определено повторением опытов на границах некоторого температурного интервала, соответствующего полю жидких растворов на диаграмме состояния.

Давление пара жидкого селенида свинца над сплавами свинцового края диаграммы состояния определяли статическим методом (косвенный вариант). При этом давление пара свинца в квазибинарной системе определено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

При определении состава пара с использованием статического метода определения давления концентрацию компонентов в газовой фазе рассчитывали на основании химического анализа.

Экспериментальные данные для каждого состава сплавов аппроксимировали уравнением Аррениуса:  $\ln p_i = B - A \cdot T^{-1}$ . Далее, описывая зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  от концентрации PbSe ( $x_{PbSe}$ ), получали температурно-концентрационную зависимость давления пара в виде  $\ln p_i = f(x_i, T)$ . При этом давление пара свинца определено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

**Обсуждение результатов.** Вначале определено давление пара жидкого свинца при температурах 900 и 1100 °С (1173 и 1373 К). Значения давления пара приведены в таблице 1.

Таблица 1– Давление пара над жидким свинцом

Температура, К	1173			1373		
Давление пара (эксперимент.), Па	31	16	45	602	395	493
Давление пара (расчетное), Па	28			490		

Суммарное давление над жидким свинцом соответствует зависимости:

$$\ln p_{Pb} [\text{Па}] = 22,941 - 22994 \cdot T^{-1}, \quad (1)$$

где  $p_{Pb}$  – давление пара свинца,

$T$  – температура, К.

Рассчитанная на основании полученного уравнения температура кипения жидкого свинца при атмосферном давлении (101325 Па) со-

ставляет 2014 К (1741 °С), при 100 и 10 Па – 1254 и 1114 К (981 и 841 °С) соответственно.

Полученные данные близки к данным, приведенным в работах [6, 7], где зависимость давления пара жидкого свинца соответствует выражению:

$$\ln p_{Pb} [\text{Па}] = 22,521 - 22165,3 \cdot T^{-1}, \quad (2)$$

Температура кипения в этом случае равна при атмосферном давлении 1743 °С, при 100 и 10 Па – 964 и 823 °С соответственно. Это сви-

детельствует о правильности выбранной методики и корректности проведения экспериментов.

Определение давления пара составляющих сплавов, содержащих до 50 мол. % селенида свинца, выполнено статическим методом, сплавов на основе селенида свинца, содержащих 70, 80 и 90 мол. % PbSe, методом точек кипения (изотермический вариант). Результаты определений приведены в таблице 2. Приведены также величины давления пара, рассчитанные по уравнениям, полученным на основании обработ-

Таблица 2 – Состав сплава, температура эксперимента и соответствующие им величины давления пара селенида свинца над сплавами со свинцом

1. Состав сплава	95 мол. % Pb + 5 мол. % PbSe					
Температура, К	1173			1373		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	5	16	9	214	287	140
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=23,676-25199 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	9			205		
2. Состав сплава	90 мол. % Pb + 10 мол. % PbSe					
Температура, К	1073			1273		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	6	2	–	108	93	188
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=24,386-24911 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	3			124		
3. Состав сплава	80 мол. % Pb + 20 мол. % PbSe					
Температура, К	1173			1273		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	30	39	41	187	222	251
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=26,148-26774 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	36			218		
4. Состав сплава	70 мол. % Pb + 30 мол. % PbSe					
Температура, К	1173			1273		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	87	113	98	530	553	561
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=26,403-25584 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	99			548		
5. Состав сплава	60 мол. % Pb + 40 мол. % PbSe					
Температура, К	1223			1323		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	293	433	399	2280	1970	1740
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=28,159-27206 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	370			1990		
6. Состав сплава	50 мол. % Pb + 50 мол. % PbSe					
Температура, К	1223			1323		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	422	588	682	3440	2570	2990
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=28,592-27224 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	560			3025		
7. Состав сплава	30 мол. % Pb + 70 мол. % PbSe					
Температура, К	1173			1373		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	1980	2830	2570	10880	12220	10870
Уравнение	$\ln p_{PbSe} [Па]=28,891-26853 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	2430			11310		

8. Состав сплава	20 мол. % Pb + 80 мол. % PbSe					
Температура, К	1173			1373		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	3200	2330	4020	15380	14230	12180
Уравнение	$\ln p_{PbSe}[\text{Па}]=28,582-26148 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	3110			13870		
9. Состав сплава	10 мол. % Pb + 90 мол. % PbSe					
Температура, К	1323			1373		
Давление пара PbSe (эксперимент.), Па	9080	7580	8630	14780	20330	14990
Уравнение	$\ln p_{PbSe}[\text{Па}]=27,581-24534 \cdot T^{-1}$					
Давление пара PbSe (расчетное), Па	8410			16520		

ки экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Полученные экспериментальные данные величин давления пара над сплавами на основе свинца и селенида свинца и описывающие их уравнения позволяют установить температурно-концентрационную зависимость давления пара селенида свинца в квазибинарной системе свинец – селенид свинца.

Определены температурно-концентрационные зависимости давления пара в квазибинарной системе Pb-PbSe. Давление пара селена в системе Pb-PbSe для разных составов сплавов преобразованы в аналогичные по форме уравнения для коэффициентов активности селена (таблица 3) и для удобства последующих расчетов. Состав жидких растворов здесь и далее пересчитан для условия  $x_{Pb} + x_{PbSe} = 1$ , где  $x_{Pb}$  и

Таблица 3 – Температурная зависимость давления пара и коэффициента активности селена при различных составах сплава

Содержание PbSe в сплаве*, мол. доля	Уравнение зависимости коэффициента активности селена от температуры
0,05	$\ln \gamma_{PbSe} = -0,7483 - 1108 \cdot T^{-1}$
0,1	$\ln \gamma_{PbSe} = -0,7314 - 820 \cdot T^{-1}$
0,2	$\ln \gamma_{PbSe} = 0,3374 - 2683 \cdot T^{-1}$
0,3	$\ln \gamma_{PbSe} = 0,1870 - 1493 \cdot T^{-1}$
0,4	$\ln \gamma_{PbSe} = 1,6553 - 4115 \cdot T^{-1}$
0,5	$\ln \gamma_{PbSe} = 1,8651 - 3133 \cdot T^{-1}$
0,7	$\ln \gamma_{PbSe} = 1,8277 - 2762 \cdot T^{-1}$
0,8	$\ln \gamma_{PbSe} = 1,3851 - 2057 \cdot T^{-1}$
0,9	$\ln \gamma_{PbSe} = 1,2664 - 443 \cdot T^{-1}$
1	$\ln \gamma_{PbSe} = 0$

Примечание: \* – остальное свинец

$x_{PbSe}$  – мольные доли свинца и селенида свинца в сплаве.

Аппроксимацией коэффициентов уравнения зависимости коэффициента активности по концентрации селенида свинца полиномом найдена

его температурно-концентрационная зависимость:

$$\ln \gamma_{PbSe} = (-2343 x_{PbSe}^3 + 15774 x_{PbSe}^2 - 12682 x_{PbSe} - 746) \cdot T^{-1} + 0,637 x_{PbSe}^3 - 9,143 x_{PbSe}^2 + 11,085 x_{PbSe} - 1,269$$

На основании того, что давление пара селенида свинца ( ) над раствором связано с коэффициентом активности ( ) выражением:

$$p_{PbSe} = p_{PbSe}^0 \cdot \gamma_{PbSe} \cdot x_{PbSe} \quad (3)$$

где  $p_{PbSe}^0$  – давление пара жидкого селенида свинца,  $x_{PbSe}$  – мольная доля селенида свинца) зависимость давления пара селенида свинца, в этом случае, будет иметь вид:

$$\ln p_{PbSe}[\text{Па}] = (486 x_{PbSe}^3 + 11520 x_{PbSe}^2 - 11170 x_{PbSe} - 24927) \cdot T^{-1} - 0,637 x_{PbSe}^3 - 9,143 x_{PbSe}^2 + 11,085 x_{PbSe} + 26,151 + \ln x_{PbSe}$$

Зависимость парциального давления пара свинца в системе свинец – селенид свинца получена через коэффициент его активности интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема в виде:

$$\ln \gamma_2 = -\frac{\ln \gamma_1 x_1 x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} dx_1, \quad (4)$$

где:  $\gamma_1, \gamma_2$  – коэффициенты активности;  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли первого и второго компонентов бинарного сплава.

Найденное таким образом парциальное давление пара свинца выражено следующим образом:

$$\ln p_{Pb}[\text{Па}] = (-486 x_{Pb}^3 + 13707 x_{Pb}^2 - 39284 x_{Pb} + 3069 + 13328 \ln x_{Pb}) \cdot T^{-1} + 0,673 x_{Pb}^3 - 12,171 x_{Pb}^2 + 31,544 x_{Pb} + 2,895 - 8,22 \ln x_{Pb}$$

Термодинамическая активность селена в

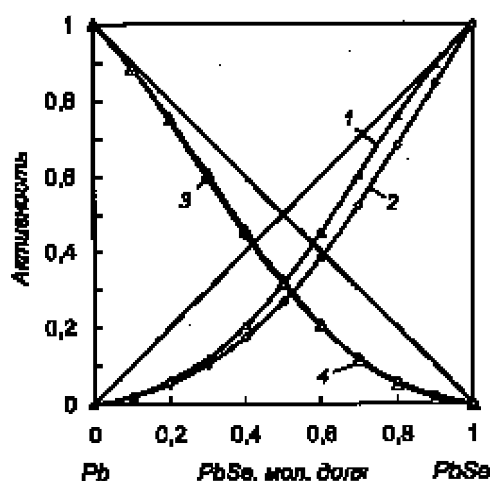
системе Pb-PbSe, полученная на основании величины парциального давления пара как отношение величины давления пара над сплавом к величине давления пара над чистым компонентом, выражена зависимостью:

$$\ln a_{\text{PbSe}} = (-2343x_{\text{PbSe}}^3 + 15774x_{\text{PbSe}}^2 - 12682x_{\text{PbSe}} - 746) \cdot T^{-1} + 0,637x_{\text{PbSe}}^3 - 9,143x_{\text{PbSe}}^2 + 11,085x_{\text{PbSe}} - 1,269 + \ln x_{\text{PbSe}},$$

активность свинца –

$$\ln a_{\text{Pb}} = (-486x_{\text{Pb}}^3 + 13707x_{\text{Pb}}^2 - 39284x_{\text{Pb}} + 26063 + 13328 \ln x_{\text{Pb}}) \cdot T^{-1} + 0,637x_{\text{Pb}}^3 - 12,171x_{\text{Pb}}^2 + 31,544x_{\text{Pb}} - 20,046 - 8,22 \ln x_{\text{Pb}}.$$

Концентрационные изменения активностей компонентов жидкого сплава при температурах 1373 и 1473 К (1100 и 1200 °С) приведены на рисунке 1. Диагональные прямые соответствуют изменению активностей компонентов идеального раствора.



1,2 – активность селенида свинца; 3,4 – то же свинца;  
1,3 – при температуре 1373 К; 2,4 – при 1473 К

Рисунок 1 – Активность составляющих в системе Pb-PbSe

Систему отличает отрицательное отклонение от закона идеальных растворов. Что свидетельствует о межчастичном взаимодействии компонентов расплава. Зависимость термодинамической активности селенида свинца от температуры незначительна, свинца же – остается практически постоянной.

**Выводы.** В результате дистилляционного испарения селенида свинца и исследования конденсата рентгеновской дифрактометрией кос-

венно установлено, что жидкий селенид свинца испаряется конгруэнтно – конденсат представлен селенидом свинца. Определено давление пара составляющих в двойной системе Pb-PbSe, представленное в виде температурно-концентрационных зависимостей, позволяющих определить термодинамические характеристики конденсированной и паровой фаз. Пар над жидкими растворами селенида свинца и свинца представлен атомами свинца и молекулами селенида свинца. Систему отличает отрицательное отклонение от закона идеальных растворов, что свидетельствует о межчастичном взаимодействии компонентов расплава.

Полученные термодинамические величины могут быть использованы в качестве справочных данных, а также при разработке дистилляционной технологии рафинирования селена и свинца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3, кн. 1. – 872 с.
2. Шанк Ф. Структура двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 760 с.
3. Khokhlov D. Lead chalcogenides: physics and applications. CRC Press. 2002, 720 p.
4. Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус У.Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца // Прикладная физика. 2001. – № 6 – С. 66-112.
5. Зломанов В.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердого селенида свинца // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. 4. – № 12. – С. 2661-2664.
6. Hansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. Sublimation Pressure and Sublimation Coefficient of Single-Crystal Lead Selenide // J. Amer. Ceram. Soc. – 1969. – V. 52. – № 11. – P. 610-612.
7. Соколов В.В., Пашинкин А.С., Новоселова А.В., Рязанцев В.А., Долгих В.А., Клиникова С.А. Давление насыщенного пара твердых теллуридов олова и свинца и селенида свинца // Известия АН СССР. Неорг. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 1. – С. 15-19.
8. Пашинкин А.С., Михайлова М.С., Малкова А.С., Федоров В.А. Теплоемкость и термодинамические свойства селенида и теллурида свинца // Неорг. материалы. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1308-1311.
9. Пашинкин А.С., Касенов Б.К. Экспериментальные методы химической термодинамики. Алматы: Алым, 2003. 100 с.
10. Корнеева И.В., Пашинкин А.С., Новоселова А.В., Приселков Ю.А. // Журнал неорганической химии. – 1957. – № 2. – С. 1720.

11. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А., Касымжанова А.К. // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – № 1. – С. 36-41.

## REFERENCES

- 1 Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvojnnykh metallicheskih sistem. M. Mashinostroenie. 2001*, 3, 1, 872 (in Russ.).
- 2 Shank F. *Struktura dvojnnykh splavov. M. Metallurgiya. 1983*. 760 (in Russ.).
- 3 Khokhlov D. *Lead chalcogenides: physics and applications. CRC Press. 2002*. 720 (in Eng.).
- 4 Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus U.R. *Prikladnaya fizika. 2001*. 6, 66-112 (in Russ.).
- 5 Zlomanov V.N., Popovkin B.A., Novoselova A.V. *Zh. neorg. khimii. 1959*. 4, 12, 2661-2664 (in Russ.).

6 Khansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. *J. Amer. Ceram. Soc. 1969*. 52, 11, 610-612 (in Eng.).

7 Sokolov V.V., Pashinkin A.S., Novoselova A.V., Ryazantsev V.A., Dolgikh V.A., Klinchikova S.A. *Izv. AN SSSR. Neorg. materialy. 1969*. 5, 1, 15-19 (in Russ.).

8 Pashinkin A.S., Mikhajlova M.S., Malkova A.S., Fedorov V.A. *Neorg. materialy. 2009*. 45, 11. 1308-1311 (in Russ.).

9 Pashinkin A.S., Kasenov B.K. *Ehksperimental'nye metody khimicheskoy termodinamiki Almaty: Gylym. 2003*. 100 (in Russ.).

10 Korneeva I.V., Pashinkin A.S., Novoselova A.V., Priselkov Yu.A. *Zh. neorg. khimii. 1957*. 2, 1720 (in Russ.).

11 Volodin V.N., Burabaeva N.M., Trebukhov S.A., Kasymzhanova A.K. *Kompleksnoe. ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 2014*. 1, 36-41. (in Russ.).

## ТҮЙІНДЕМЕ

Жұмыста қорғасын-қорғасын селениді екілік жүйелерінің сұйық ерітінділерінің, сонымен қоса сұйық қорғасынның үстіндегі қаныққан будың қысымын анықтауға арналған сынақтық және есептемелік нәтижелер келтірілген, қорғасынның балқымалардың үстіндегі бу қысымының көлемін анықтау қорғасын селениді негізінде статикалық әдістің жанама нұсқасы болып жасалған, ол қайнау нүктесі әдісімен 800-1000 °C температурада жүргізілген. Сұйық қорғасынның үстіндегі бу қысымы мынадай тәуелділікке сәйкес келеді:  $\ln p_{pb} [\text{Па}] = 22,941 - 22994 \cdot T^{-1}$ , бұл тәуелділік анықтамалық мәліметтерімен іс-жүзінде сәйкес келеді. Алынған мәліметтер қорғасын селениді-қорғасын бу қысымдарының көлемі температуралық-концентрационды тәуелділік түрінде ұсынылған, бұл сұйытылған және булы фазаның термодинамикалық сипаттамасын анықтауға мүмкіндік береді.

**Түйінді сөздер:** қорғасын, қорғасын селениді, екілік жүйе, қорытпа, бу қысымы, сұйытылған фаза, ерітінді, булы фаза.

## SUMMARY

The paper presents the experimental and calculated results for the determination of the vapor pressure of the liquid solutions of the binary system of lead-lead selenide, and over liquid lead. Determination of the vapor pressure of lead-based alloys was performed by indirect variant of a static method, and - on the basis of lead selenide by boiling point method at temperatures 800-1100 °C. The vapor pressure above the liquid lead corresponds to relationship:  $\ln p_{pb} [\text{Pa}] = 22,941 - 22994 \cdot T^{-1}$ , which practically coincides with the reference data. The obtained data of the lead and lead selenide vapor pressure were represented as temperature-concentration dependences, allowing to determine the thermodynamic characteristics of the condensed and vapor phases.

**Keywords:** lead, lead selenide, dual system, alloy, vapor pressure, condensed phase, solution, vapor phase.

Поступила 17.11.2014

