

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7+669.245:891

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВОВ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ
СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–КАЛЬЦИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин^а, Ю. Ж. Тулеушев^{а,*}

^аРГП “Институт ядерной физики”, Алматы, Казахстан

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

На основании величин давления пара кальция, определенных методом точек кипения (изотермический вариант) при 900–1300°C (1173–1573 K), и никеля, найденных численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы никель–кальций. Установлено, что образование сплавов до 65.5 мол. % (остальное никель) экзотермично, более указанного содержания – эндотермично. Избыточная энтропия смешения отрицательна до содержания ~64 мол. % Ca, что свидетельствует о некотором упорядочении в расплавах вследствие существования ассоциатов. На основании данных о величине давления насыщенного пара кальция и никеля диаграмма состояния дополнена полями сосуществования расплавов и пара при атмосферном давлении и в вакууме 1.33 и 0.7 кПа. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о возможности дистилляционного разделения системы Ni–Ca на металлы дистилляцией последнего в вакууме.

Ключевые слова: кальций, никель, сплав, давление пара, дистилляция, кипение, конденсация, диаграмма состояния, границы фаз

DOI: 10.31857/S0044453720080312

Если количество выполненных термодинамических исследований жидких сплавов кальция с медью, аналогом никеля по свойствам и способу получения, относительно велико [1–6], то сведения о системе Ni–Ca весьма ограничены, а опубликованные результаты отрывочны.

В справочнике [7] приведены парциальные и интегральные термодинамические функции смешения для сплавов, содержащих 12.6–47.5 мол. % Ca, рассчитанные на основании величин давления насыщенного пара компонентов системы. Исследователями [8] с использованием калориметра и применением модели ассоциированных растворов [9–11] определена интегральная энтальпия смешения для сплавов в интервале концентраций 60–100 мол. % Ca при температурах 980–1190 K. В работе [12] автором на изопериметрическом калориметре определены парциальная и интегральная энтальпия смешения для сплавов никелевого края диаграммы состояния (~30 мол. % Ca). В приложении к монографии [13] приведены коэффициенты термодинамической активности для сплавов системы кальций–никель до концентрации 40 мол. % Ca, определенные для температуры 1750 K.

Из изложенного вытекает явная недостаточность физико-химических сведений о системе никель–кальций, используемой в различных процессах, в том числе, в вакуум-термических технологиях.

Целью настоящего исследования являлось определение термодинамических функций смешения и испарения сплавов системы Ni–Ca, а также определение границ полей сосуществования расплавов и пара при атмосферном давлении и вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Функции смешения и испарения сплавов системы никель–кальций определяли по известным зависимостям на основании величин давления насыщенного пара металлов, где первые находят на основании значений термодинамической активности, определяемой как отношение давления пара над раствором к давлению пара над чистым элементом, вторые – как функции парциального давления пара.

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании величин давления насыщенного пара составляющих сплава.

При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара кальция и никеля равна атмосферному или другому, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав газовой фазы при температуре кипения над бинарным раствором состава (x_{Ca} , $x_{Ni} = 1 - x_{Ca}$, где x_i — концентрация i — компонента в сплаве, мольная доля) определяли как часть парциального давления компонента в суммарном давлении над сплавом:

$$y_{Ca} = \frac{p_{Ca}}{p_{Ca} + p_{Ni}},$$

где: y_{Ca} — концентрация кальция в паре, мольная доля; p_{Ca} и p_{Ni} — парциальные давления насыщенного пара кальция и никеля. Концентрацию никеля в паровой фазе (y_{Ni}) определяли как $y_{Ni} = 1 - y_{Ca}$.

Границы полей сосуществования расплавов и пара, рассчитанные для атмосферного и низких давлений, нанесены на известную диаграмму состояния никель—кальций [14, 15].

При этом важной являлась оценка понижения давления в пределах одной атмосферы на температуру фазовых переходов конденсированной фазы. Авторами [16] при исследовании диаграммы кадмий—свинец и увеличении давления до 4 ГПа установлена зависимость температуры ликвидуса от давления. При изменении давления с переходом в вакуум (на 0.1 МПа) температура плавления могла быть снижена на $5.6 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$. То есть, низкие давления практически не оказывают влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при построении диаграммы нами не учитывались.

Для определения величины давления насыщенного пара кальция использован метод точек кипения (изотермический вариант), в основу которого положено резкое увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого металла при понижении давления над расплавом [17]. Так как давление пара кальция при одинаковой температуре на несколько порядков превышает такое для никеля, считали, что паровая фаза представлена только кальцием.

Температурную зависимость парциального давления пара кальция для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации кальция (x_{Ca}), получали температурно-концентрационную зависимость давления пара $\ln p_{Ca}[\text{Па}] = f(x_{Ca}, T)$. Аналогичное уравнение зависимости давления пара никеля от состава и температуры $[\ln p_{Ni}[\text{Па}] = f(x_{Ni}, T)]$ найдено численным интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема. Величины давления пара элементов, представленные таким образом, позволили рассчитать термоди-

намические функции смешения и испарения сплавов, а также границы фазового перехода жидкость—пар: температуру кипения и соответствующий ей состав пара в системе никель—кальций.

В исследованиях использованы сплавы, приготовленные нагревом соответствующих количеств бидистиллированного кальция (99.9 мас. %) и никеля (99.99 мас. %) до температур, на 50°C выше линии ликвидуса, в тонкостенных (200 мкм) тиглях из малоуглеродистой стали, с механическим перемешиванием при расплавлении в атмосфере очищенного аргона. После охлаждения тигель со слитка удаляли механически. Инертный газ очищали последовательным пропусканием через емкости, заполненные пентаоксидом фосфора, омедненным силикагелем при температуре 350°C и титановой губкой при $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Слитки во избежание оксидирования хранили в емкостях, заполненных очищенным аргоном. Приготовлены сплавы с содержанием 0.13, 0.2494, 0.3338, 0.5197, 0.6889 и 0.8757 мольных долей (9.26, 18.54, 25.54, 42.82, 60.21 и 82.83 мас. % соответственно) кальция, остальное — никель.

Нагреваемые части установок, контактирующие с паром кальция и сплавами его с никелем, выполнены из малоуглеродистой стали. В качестве заполнителя в методе точек кипения использован аргон.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины давления насыщенного пара элементного кальция (p_{Ca}^0), определенные нами, соответствовали зависимости: $\ln p_{Ca}^0[\text{Па}] = 22.046 - 18483T^{-1}$, здесь и далее T — температура, К.

Величины парциального давления насыщенного пара кальция (p_{Ca}) над сплавами с никелем приведены в табл. 1 и аппроксимированы зависимостью:

$$\begin{aligned} \ln p_{Ca}[\text{Па}] = & (7485x_{Ca}^4 - 2800x_{Ca}^3 - 22386x_{Ca}^2 + \\ & + 22949x_{Ca} - 23731)T^{-1} - 2.848x_{Ca}^4 + 0.345x_{Ca}^3 + \\ & + 10.341x_{Ca}^2 - 10.093x_{Ca} + 24.301 + \ln x_{Ca}. \end{aligned} \quad (1)$$

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры — 1%, взвешивания — 0.1%, давления 0.5%, аппроксимации экспериментальных данных — 6.18%, равной 7.78%.

Парциальное давление насыщенного пара никеля (p_{Ni}) соответствует зависимости:

$$\begin{aligned} \ln p_{Ni}[\text{Па}] = & (7485x_{Ni}^4 - 37120x_{Ni}^3 + \\ & + 54834x_{Ni}^2 - 27965x_{Ni} - 41781 - \\ & - 283 \ln x_{Ni})T^{-1} - 2.848x_{Ni}^4 + 14.844x_{Ni}^3 - \\ & - 22.282x_{Ni}^2 + 11.192x_{Ni} + 24.598 + 1.232 \ln x_{Ni}. \end{aligned} \quad (2)$$

Таблица 1. Давление пара кальция в системе кальций–никель

[Ca]	T, К	p ₁ , Па	p ₂ , Па	Δ, %	[Ca]	T, К	p ₁ , Па	p ₂ , Па	Δ, %	
0.8757	1173	470	509	-7.66	0.3338	1423	2970	2725	+8.99	
		530		+4.13			2560		-6.06	
		530		+4.13			2650		-2.75	
	1423	7560	7869	-3.93			1523	7110	6421	+10.73
		8370		+6.37				5480		-14.66
0.6889	1173	7680		-3.67	0.2494	1473	6170		-3.91	
		430	471	-8.70			2320	2572	-9.80	
		490		+4.03			2660		+3.42	
	1423	510		+8.28		2740		+6.53		
		6250	6744	-7.33		1573	6430	5946	+8.14	
		7100		+5.28			6070		+2.09	
6880		+2.02	5340		-10.19					
0.5197	1273	1150	1252	-8.15	0.1300	1523	1360	1407	-3.34	
		1220		-2.56			1610		+14.43	
		1390		+11.02			1250		-11.15	
	1423	5370	5421	-0.94		1573	2080	2187	-4.89	
		5229		-3.71			2220		+1.51	
		5679		+4.59			2260		+3.34	

$$|\Delta_{cp}| = 6.18$$

Обозначения: [Ca] – содержание кальция в сплаве, мол. доля, p₁ – давление пара кальция (эксперимент), p₂ – давление пара кальция (расчетн.), Δ – погрешность относительная.

при этом зависимость давления насыщенного пара элементного никеля от температуры заимствована из [18].

Изменение парциальных и интегральных энтальпий смешения в зависимости от состава, определенное нами, а также другими авторами приведены на рис. 1, энтропий – на рис. 2.

Анализируя зависимости можно видеть, что наши результаты определения энтальпии совпадают с результатами работы [12] и подтверждают данные [7], где указано на знакопеременный характер изменения активности кальция. Сплавы, имеющие в своем составе до 65.5 мол. % кальция, образуются с выделением тепла, сверхуказанной концентрации – протекание процесса эндотермично. Интегральная энтальпия смешения для никелевого угла диаграммы состояния, определенная авторами [8] несколько отличается в отрицательную сторону.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения в зависимости от состава сплавов системы никель–кальций (рис. 2) во всем интервале концентраций сопровождается увеличением беспорядка в системе, причем, несколько меньшим для никелевого края диаграммы состояния. При этом определенная нами избыточная по отношению к идеальному раствору энтропия смешения отрицательна до содержания ~64 мол. %

Ca в сплаве и совпадает с данными работы [12] для максимально рассчитанной авторами концентрации 20 мол. %. Отрицательная величина избыточной энтропии свидетельствует о некотором упорядочении в расплавах, которое обусловлено существованием ассоциатов. При больших содержаниях щелочно-земельного металла интегральная избыточная энтропия смешения изменяет знак на положительный.

Парциальные функции энтальпии и энтропии испарения кальция и никеля ($\Delta\bar{H}_{Ca(Ni)}^{исп}$, $\Delta\bar{S}_{Ca(Ni)}^{исп}$) найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса ($\Delta\bar{G}_{Ca(Ni)} = -RT \ln p_{Ca(Ni)}$) по температуре, интегральные – суммированием долей парциальных функций:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Ni-Ca}^{исп} (\Delta S_{Ni-Ca}^{исп}) &= \\ &= x_{Ca} \Delta \bar{H}_{Ca}^{исп} (\Delta \bar{S}_{Ca}^{исп}) + x_{Ni} \Delta \bar{H}_{Ni}^{исп} (\Delta \bar{S}_{Ni}^{исп}). \end{aligned}$$

Термодинамические функции испарения сплавов системы никель–кальций приведены в табл. 2, 3. Интегральные функции энтальпии и энтропии (в пределах ошибки эксперимента) испарения линейно зависят от состава сплава и увеличиваются от кальция к никелю. Рассчитанные величины делают возможным определение энергетических затрат дистилляционного процесса

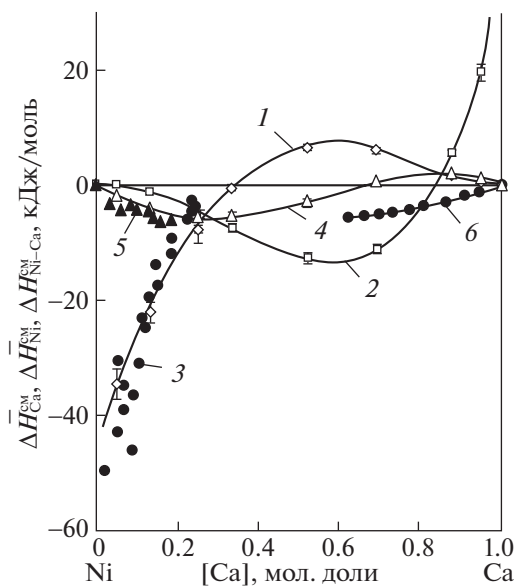


Рис. 1. Зависимости парциальных (1–3) и интегральных энтальпий (4–6) смешения никеля и кальция от состава сплава: 1, 3 – кальция; 2 – никеля; 1, 2, 4 – наши данные; 3, 5 – [12]; 6 – [8].

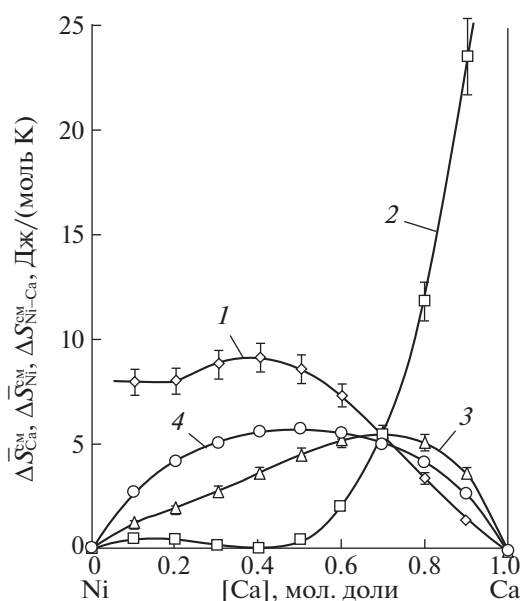


Рис. 2. Зависимости парциальных (1, 2) и интегральных (3, 4) энтропий смешения никеля и кальция от состава сплава: 1 – кальция, 2 – никеля, 3 – реальной системы, 4 – то же идеальной.

разделения жидких сплавов системы никель–кальций.

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин парциального давления насыщенного пара кальция (1) и никеля (2) рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара системы Ni–Ca с дополнением диаграммы состояния [14, 15] фазовыми переходами жидкость–пар при атмосферном и низких давлениях (рис. 3).

На диаграмме состояния отображены три поля сосуществования расплава и пара (Ж+П) при ат-

мосферном давлении (101.33 кПа) и в вакууме 1.33 и 0.7 кПа, т.е. для давлений, при которых может быть технически реализован процесс дистилляционного разделения сплавов с конденсацией пара в жидком виде. Поля (Ж + П) в вакууме частично перекрывают область сосуществования расплава и пара при атмосферном давлении, что свидетельствует об относительно слабой зависимости суммарного давления насыщенного пара от температуры.

Очевидно, что процесс испарения кальция из его сплавов с никелем при атмосферном давле-

Таблица 2. Изменение парциальных и интегральной энтальпий испарения в системе никель–кальций

Состав сплава, мол. доли		$\Delta \bar{H}_{\text{Ca}}^{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}^{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{Ni-Ca}}^{\text{исп}}$, кДж/моль
кальций	никель			
1	0	153.67 ± 11.96	—	153.67 ± 11.96
0.9	0.1	152.48 ± 11.86	360.96 ± 28.08	173.33 ± 13.49
0.8	0.2	150.21 ± 11.69	374.23 ± 29.11	195.02 ± 15.17
0.7	0.3	147.99 ± 11.51	381.10 ± 29.65	217.92 ± 16.95
0.6	0.4	146.79 ± 11.42	383.44 ± 29.83	241.45 ± 18.78
0.5	0.5	147.45 ± 11.47	382.72 ± 29.78	265.09 ± 20.62
0.4	0.6	150.66 ± 11.72	380.16 ± 29.58	288.36 ± 22.43
0.3	0.7	156.94 ± 12.21	376.82 ± 29.32	310.86 ± 24.18
0.2	0.8	166.68 ± 12.97	373.61 ± 29.07	332.22 ± 25.85
0.1	0.9	180.11 ± 14.01	371.26 ± 28.88	352.15 ± 27.40
0	1	—	370.38 ± 28.82	370.38 ± 28.82

нии не может быть реализован из-за технологических затруднений, обусловленных высокими температурами кипения сплавов, агрессивностью кальция и прочностными характеристиками сплавов железа, не взаимодействующих со щелочноземельным металлом.

Состав паровой фазы в вакууме практически полностью представлен кальцием. Так при дистилляции кальция из сплава, содержащего 1 мол. % Ca (остальное никель) в паровой фазе, а, следовательно, и в конденсате будет присутствовать лишь 0.54 мол. % (0.79 мас. %) Ni при разрежении 1.33 кПа и 0.31 мол. % (0.45 мас. %) Ni при 0.7 кПа.

Температуры кипения сплавов никелевого края диаграммы состояния в вакууме (1.33 и 0.7 кПа) частично накладываются на поля существования конденсированных гетерогенных фаз, что может вызвать технологические затруднения дистилляционного разделения жидких сплавов, богатых никелем.

Из изложенного вытекает принципиальная возможность разделения никель–кальциевого расплава.

Таким образом, на основании величин давления пара кальция, определенных методом точек кипения (изотермический вариант) при 900–1300°C (1173–1573 K), и никеля, найденных численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции испарения расплавов системы никель–кальций, представленные в виде графических зависимостей для всего интервала концентраций.

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин давления насыщенного пара, определены термодинамические активности компонентов сплава, на основании ко-

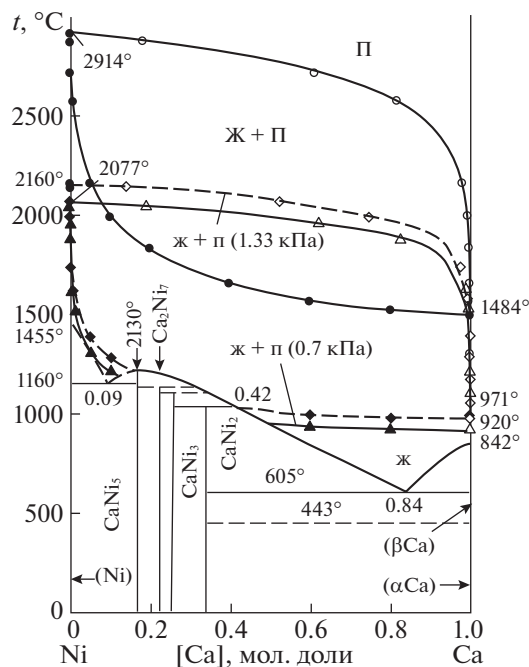


Рис. 3. Диаграмма состояния системы никель–кальций.

торых рассчитаны термодинамические функции смешения расплавов системы никель–кальций. Установлено, что образование сплавов до 65.5 мол. % экзотермично, более указанного содержания – эндотермично.

Избыточная энтропия смешения отрицательна до содержания ~64 мол. % Ca, что свидетельствует о некотором упорядочении в расплавах вследствие существования ассоциатов. При больших содержаниях щелочноземельного металла

Таблица 3. Изменение парциальных и интегральной энтропий испарения в системе никель–кальций

Состав сплава, мол. доли		$\Delta \bar{S}_{Ca}^{исп}$, Дж/(моль К)	$\Delta \bar{S}_{Ni}^{исп}$, Дж/(моль К)	$\Delta S_{Ni-Ca}^{исп}$, Дж/(моль К)
кальций	никель			
1	0	87.47 ± 6.80	—	87.47 ± 6.80
0.9	0.1	86.01 ± 6.69	92.67 ± 7.21	86.68 ± 6.74
0.8	0.2	84.02 ± 6.54	104.35 ± 8.12	88.09 ± 6.85
0.7	0.3	81.94 ± 6.37	110.74 ± 8.61	90.58 ± 7.05
0.6	0.4	80.12 ± 6.23	114.17 ± 8.88	93.74 ± 7.29
0.5	0.5	78.87 ± 6.14	115.75 ± 9.00	97.31 ± 7.57
0.4	0.6	78.36 ± 6.10	116.18 ± 9.04	101.05 ± 7.86
0.3	0.7	78.65 ± 6.12	116.04 ± 9.03	104.82 ± 8.15
0.2	0.8	79.48 ± 6.18	115.77 ± 9.00	108.51 ± 8.44
0.1	0.9	79.54 ± 6.19	115.73 ± 9.00	112.11 ± 8.72
0	1	—	116.22 ± 9.04	116.29 ± 9.04

интегральная избыточная энтропия смешения изменяет знак на положительный.

На основании данных о величине давления насыщенного пара кальция и никеля диаграмма состояния дополнена полями сосуществования расплавов и пара при атмосферном давлении и в вакууме 1.33 и 0.7 кПа.

Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о возможности дистилляционного разделения системы Ni–Ca на металлы дистилляцией последнего в вакууме, причем, паровая фаза представлена практически кальцием.

Понижение давления снижает температуру кипения расплавов и делает возможным конструктивное оформление технологического процесса из традиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богословский С.С., Крестовников А.Н., Лысенко Н.Л.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 5. С. 51.
2. *Ram A. Sharma* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3896.
3. *Djamshidi B., Notin M., Gachon J.Cl., Hertz J.* // Scr. Met. 1980. V. 14. № 5. P. 493.
4. *Быков А.С., Лепинских Б.М., Востряков А.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 1000.
5. *Володин В.Н., Василец С.Г., Терликбаев М.А., Шадаев М.Т.* // Комплексное использование минерального сырья. 1989. № 2. С. 38.
6. *Володин В.Н., Терликбаев М.А., Василец С.Г.* // Там же. 1989. № 9. С. 24.
7. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. New York: ASM, 1973. 558 p.
8. *Sommer F., Lee J.-J., Predel B.* // Z. Metalk. 1983. Bd. 74. H. 2. S. 100.
9. *Sommer F.* // Z. Metalk. 1981. Bd. 72. H. 4. S. 219.
10. *Sommer F.* // Ibid. 1982. Bd. 73. H. 2. S. 72.
11. *Sommer F.* // Ibid. 1982. Bd. 73. H. 2. S. 77.
12. *Судавицова В.С.* // Расплавы. 1990. № 2. С. 109.
13. *Yong Nian Dai, Bing Yang.* Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press, 2000. V. 3. 547 p.
14. *Вол А.Е., Казан И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
16. *Clark J.B., Richter P.W.* // High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot, 1979. V. 1. Oxford, 1980. P. 363.
17. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.* // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 2005. № 3. С. 22.
18. *Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б.* Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.