

ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 669.45'891'3:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–КАЛЬЦИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин^{a, b}, Ю. Ж. Тулеушев^{a, *}, Н. М. Бурабаева^b, А. S. Kerimshe^a

^aИнститут ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Казахстан

^bИнститут металлургии и обогащения, ул. Шевченко, 29/33, Алматы, 050010 Казахстан

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

Поступила в редакцию 03.12.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

На основании величин давления пара, определенных методом точек кипения с привлечением опубликованных данных, рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы Pb–Ca. Образование сплавов с концентрацией <66.67 ат. % Ca эндотермично и сопровождается увеличением беспорядка, >66.67 ат. % Ca – экзотермично с упорядочением в системе. По разнице энтальпий сублимации и испарения найдена энтальпия плавления Ca₂Pb, равная 13 ± 1.6 кДж/моль. На основании данных о величине давления пара компонентов диаграмма состояния Pb–Ca дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме 1.33 и 0.7 кПа. Обнаружено существование двух азеотропных жидкостей с концентрацией кальция 37.6 и 81.3 ат. % и температурами кипения 2217 и 1635°C (2490 и 1908 K) соответственно. С понижением давления (температуры кипения) составы нераздельно кипящих жидкостей изменяются в соответствии с законами Вревского. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения системы Pb–Ca на металлы дистилляцией.

Ключевые слова: давление пара, диаграмма состояния, энтальпия, энтропия

DOI: 10.31857/S0044457X20050256

ВВЕДЕНИЕ

Использование кальция в пирометаллургической схеме рафинирования свинца от висмута вследствие образования тугоплавких соединений с меньшей плотностью, всплывающих на поверхность расплава, привело к появлению исследований технологической направленности, касающихся растворов кальция в свинце [1–3]. Развитие дистилляционных технологий разделения сплавов и очистки металлов испарением в вакууме при высокой температуре обусловило изучение парожидкостного равновесия в двойных системах свинца со многими металлами – примесями [4, 5]. Однако количество термодинамических исследований системы Pb–Ca в ретроспективе нескольких десятков лет крайне ограничено.

Авторами [6] определена энтальпия образования соединений кальция с элементами VIa подгруппы Периодической системы, в том числе свинца, при использовании калориметра с изотермической оболочкой.

В исследовании [7] эффузионным методом с применением спектрального анализа конденсата выполнены измерения величины давления пара

свинца и кальция в интервале температур 670–890°C. Затем коллективом авторов [8, 9] с использованием масс-спектрометра МИ-1305 установлено присутствие в паровой фазе атомов металлов и молекул интерметаллида Ca₂Pb. Немногочисленные сведения о двойной системе Pb–Ca обобщены в работе [10].

Позднее в [11] с помощью калориметрических определений найдена энтальпия образования твердых интерметаллидов CaPb₃, CaPb, Ca₅Pb₃, Ca₂Pb и определена избыточная свободная энергия для жидких растворов в интервале 10–40 ат. % кальция при 1073 K (800°C). В исследовании [12] аналогичным образом найдена энтальпия образования Ca₂Pb, составившая величину -62 ± 2 кДж/моль при 747°C (1020 K).

Автором [13] в рамках теории регулярных растворов рассчитаны значения энтальпии плавления соединений Ca₂Pb и CaPb₃, равные 10.92 и 7.45 кДж/моль соответственно, при этом температура плавления Ca₂Pb указана заниженной на ~100°C (~100 K).

Немногочисленные сведения, касающиеся жидких элементов, составляющих систему Pb–Ca, приведены в работах [14–17].

Изложенное выше свидетельствует о явной недостаточности физико-химических данных о системе Pb–Ca, используемой в различных процессах, в том числе о затруднениях очистки свинца от примеси кальция при получении металла высших марок вакуум-термической технологией.

Цель настоящего исследования – определение термодинамических характеристик жидкой фазы и границ полей сосуществования расплавов и пара при атмосферном давлении и в вакууме на основании величин давления пара над расплавами системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В системе Pb–Ca существуют четыре интерметаллических соединения, из которых CaPb_3 и Ca_2Pb плавятся конгруэнтно при температурах 666 и 1205°C (939 и 1478 K) [18]. Полагая, что интерметаллид Ca_2Pb испаряется конгруэнтно, в пользу чего свидетельствуют данные работы [8], авторы которой при масс-спектрометрическом исследовании не обнаружили в паре ионов кальция, в то время как в конденсате нашли большое количество последнего, диаграмма состояния Pb–Ca рассмотрена как две частные: Pb– Ca_2Pb и Ca_2Pb –Ca. Поскольку уже имеются сведения о термодинамических характеристиках сплавов, содержащих до 40 ат. % Ca [11], нами исследована система Ca_2Pb –Ca с содержанием Ca 66.67–100 ат. %.

Для исследования были приготовлены сплавы, содержание кальция в которых (остальное свинец) составляло 27.90, 38.17, 42.13, 53.48 и 71.18 мас. % (66.67, 76.14, 79.01, 85.60 и 92.74 ат. % соответственно). Концентрация 66.67 ат. % Ca соответствует стехиометрии интерметаллического соединения Ca_2Pb .

Сплавы готовили нагреванием соответствующих количеств бидистиллированного кальция (99.9 мас. %) и свинца (99.99 мас. %) до температур, на 50°C (50 K) выше линии ликвидуса, в тонкостенных (200 мкм) тиглях из малоуглеродистой стали с перемешиванием при расплавлении в атмосфере очищенного аргона. После охлаждения слитков от тигля отделяли механически.

Инертный газ очищали последовательным пропусканием через емкости, заполненные пентаоксидом фосфора, омедненным силикагелем при температуре 350°C (623 K) и титановой губкой при 800–900°C (1073–1173 K). Слитки во избежание окисливания хранили в емкостях, заполненных очищенным аргоном.

В связи с тем, что давление пара кальция, свинца и соединения Ca_2Pb имеет сопоставимые

величины, а состав паровой фазы точно не определен [7–9], давление насыщенного пара кальция над расплавами находили произведением суммарной величины давления пара на долю кальция в паре. Доля кальция в паре (y_{Ca}) была предварительно определена статическим методом как среднее значение при температурах проведения экспериментов (1200 и 1300°C (1473 и 1573 K)). Зависимость доли кальция от состава сплава соответствует выражению: y_{Ca} , мол. д. = $115.81x_{\text{Ca}}^4 - 409.94x_{\text{Ca}}^3 + 529.21x_{\text{Ca}}^2 - 292.39x_{\text{Ca}} + 58.31$. Здесь и далее x_{Ca} – концентрация кальция в сплаве, мол. д. Погрешность аппроксимации составляет 5.84%.

Для определения величины суммарного давления насыщенного пара использовали метод точек кипения (изотермический вариант), в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом [19] при заданной температуре.

Нагреваемые части установок, контактирующие с паром кальция и его сплавами со свинцом, выполнены из малоуглеродистой стали. В качестве газа-заполнителя объема в методе точек кипения использовали аргон.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Температурную зависимость парциального давления пара кальция (p_{Ca}) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации кальция (x_{Ca}) в сплаве, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара $\ln p_{\text{Ca}}$ [Па] = $f(x_{\text{Ca}}, T)$. Аналогичное уравнение зависимости давления пара соединения Ca_2Pb ($p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$) от состава и температуры $\ln p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ [Па] = $f(x_{\text{Ca}_2\text{Pb}}, T)$ найдено численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [20, 21], как $p_{\text{Ca}_2\text{Pb}} = p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^0 \gamma_{\text{Ca}_2\text{Pb}} x_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$, где $\gamma_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ найдено из равенства:

$$\ln \gamma_{\text{Ca}_2\text{Pb}} = \frac{\ln \gamma_{\text{Ca}} x_{\text{Ca}} x_{\text{Ca}_2\text{Pb}}}{x_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^2} \int_{x_{\text{Ca}}=0}^{x_{\text{Ca}}} \frac{\ln \gamma_{\text{Ca}}}{(1-x_{\text{Ca}})^2} dx_{\text{Ca}},$$

где $p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ – давление насыщенного пара над раствором, Па; $p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^0$ – давление насыщенного пара над соединением Ca_2Pb , Па; γ_{Ca} – коэффициент активности кальция; $\gamma_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ – коэффициент активности Ca_2Pb ; x_{Ca} и $x_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ – содержание кальция и Ca_2Pb в сплаве, мол. д.

Парциальные энтропии смешения кальция, свинца и интерметаллида Ca_2Pb ($\Delta\bar{S}_{\text{Ca}}^{\text{см}}, \Delta\bar{S}_{\text{Pb}}^{\text{см}}, \Delta\bar{S}_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{см}}$) найдены дифференцированием парциальной энергии смешения Гиббса ($\Delta\bar{G}_i^{\text{см}}$) по температуре $\partial\Delta\bar{G}_i^{\text{см}}/\partial T = -\Delta\bar{S}_i^{\text{см}}$ с последующим вычислением парциальных энтальпий смешения ($\Delta\bar{H}_{\text{Ca}}^{\text{см}}, \Delta\bar{H}_{\text{Pb}}^{\text{см}}, \Delta\bar{H}_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{см}}$), где $\Delta\bar{G}_i^{\text{см}} = -RT \ln p_i$; a_i – активность компонента расплава, найденная как отношение давления насыщенного пара над раствором к давлению над чистым веществом.

Парциальные функции энтропии испарения ($\Delta\bar{S}_{\text{Ca}}^{\text{исп}}, \Delta\bar{S}_{\text{Pb}}^{\text{исп}}, \Delta\bar{S}_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{исп}}$) найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса ($\Delta\bar{G}_i^{\text{исп}} = RT \ln p_i$) по температуре $\partial\Delta\bar{G}_i^{\text{исп}}/\partial T = -\Delta\bar{S}_i^{\text{исп}}$ с последующим вычислением изменения парциальной энтальпии испарения компонентов ($\Delta\bar{H}_{\text{Ca}}^{\text{исп}}, \Delta\bar{H}_{\text{Pb}}^{\text{исп}}, \Delta\bar{H}_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{исп}}$), составляющих систему. Интегральные характеристики определены суммированием долей парциальных функций.

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании парциальных величин давления насыщенного пара составляющих сплава. При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара кальция (свинца) и интерметаллида равна атмосферному или другому, соответствующему условиям вакуумных технологий.

Состав паровой фазы (концентрацию кальция (y_{Ca}) и Ca_2Pb ($y_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$)) при температуре кипения определяли на основании уравнения Клапейрона–Менделеева $P_i V = n_i RT$, откуда:

$$y_{\text{Ca}} (y_{\text{Ca}_2\text{Pb}}) [\text{мол. доля}] = \frac{n_{\text{Ca}} (n_{\text{Ca}_2\text{Pb}})}{n_{\text{Ca}} + n_{\text{Ca}_2\text{Pb}}} = \frac{p_{\text{Ca}} (p_{\text{Ca}_2\text{Pb}})}{p_{\text{Ca}} + p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}},$$

где n_{Ca} и $n_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ – число молей кальция и Ca_2Pb в паровой фазе; p_{Ca} и $p_{\text{Ca}_2\text{Pb}}$ – парциальные давления насыщенного пара кальция и интерметаллида, Па.

Избыточные функции кальция [12] в частной системе $\text{Pb}-\text{Ca}_2\text{Pb}$ отнесены к интерметаллическому соединению. На основании этих функций расчетом, аналогичным приведенному выше для Ca_2Pb и свинца, определено давление пара над расплавами системы $\text{Pb}-\text{Ca}_2\text{Pb}$. При этом давление насыщенного пара элементного свинца определено нами ранее [22], а коэффициенты активности свинца и интерметаллида приняты независимыми от температуры.

При построении диаграммы состояния при давлении < 1 атм важна оценка понижения давления на температуру фазовых переходов конденсированной фазы. Авторами [23] 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 0.01 Па) температура плавления может быть снижена по той же зависимости (рассчитано нами) на $(5.6 \times 10^{-3})^\circ\text{C}$, т.е. низкие давления практически не оказывают влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при построении диаграммы нами не учитывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины давления насыщенного пара элементного кальция (p_{Ca}^0), определенные нами методом точек кипения, соответствуют зависимости: $\ln p_{\text{Ca}}^0 [\text{Па}] = 22.046 - 18483 T^{-1}$ (здесь и далее T – температура, К), следовательно температура кипения при атмосферном давлении равна 1484°C (1757 К). Полученные величины значительно отличаются от данных [14] и хорошо совпадают с результатами [15–17]. В частности, температура кипения кальция, определенная аналогичным образом [16], соответствует 1494°C (1767 К), а в работе [17], где выполнена коррекция справочных данных с целью согласования температуры и теплоты испарения с температурной зависимостью давления пара простых веществ, – 1484°C (1757 К). Хорошее согласование полученных нами величин давления пара кальция с данными [15–17] свидетельствует о достаточной надежности выполненных определений.

Величины парциального давления насыщенного пара кальция (p_{Ca}) над сплавами с интерметаллическим соединением для концентрации 0–100 ат. % Ca системы $\text{Ca}_2\text{Pb}-\text{Ca}$ аппроксимированы зависимостью:

$$\ln p_{\text{Ca}}^0 [\text{Па}] = (-17200x_{\text{Ca}}^3 + 24452x_{\text{Ca}}^2 + 3832x_{\text{Ca}} - 29567)T^{-1} + 11.539x_{\text{Ca}}^3 - 18.091x_{\text{Ca}}^2 + 2.95x_{\text{Ca}} + 25.648 + \ln x_{\text{Ca}},$$

пересчитаны на концентрацию 66.67–100 ат. % Ca (система $\text{Pb}-\text{Ca}$) и совместно с экспериментальными данными приведены в табл. 1.

Общая погрешность определена как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры – 1, взвешивания – 0.1, давления – 0.5, аппроксимации экспериментальных данных – 4.08, аппроксимации данных по определению состава пара – 5.84, химического анализа конденсата в статическом методе – 0.5 и равна 12.02%.

Таблица 1. Давление пара кальция над сплавами системы Pb–Ca

x_{Ca} в сплаве, мол. д.	T, K ($t, ^\circ C$)	p_{Ca}^0, kPa		$\Delta, \%$	x_{Ca} в сплаве, мол. д.	T, K ($t, ^\circ C$)	p_{Ca}^0, kPa		$\Delta, \%$	
		эксперимент	расчет				эксперимент	расчет		
0.6667	1493 (1220)	1.81*	1.81*	0	0.7901	1573 (1300)	6.49	6.69	-2.99	
		1.95*		+7.73			6.71		+0.30	
		1.87*		+3.31			6.69		0	
		1.61*		-11.05			6.87		+2.69	
	1573 (1300)	4.93*	5.03*	-1.99		0.8560	1473 (1200)	3.43	3.59	-4.46
		5.34*		+6.16				3.67		+2.23
		4.44*		-11.73				3.29		-8.36
		5.47*		+8.75		3.99		+11.1		
0.7614	1473 (1200)	1.97	1.96	+0.51	0.9274	1573 (1300)	9.28	9.28	0	
		2.15		+9.69			8.99		-3.13	
		1.85		-5.61			9.46		+1.94	
		1.90		-3.06			9.40		+1.29	
	1573 (1300)	6.48	6.49	-0.15		1473 (1200)	7.37	7.47	-1.34	
		6.23		-4.01			7.65		+2.41	
		6.76		4.16			7.91		+5.89	
		6.47		-0.31		6.97		-6.69		
0.7901	1473 (1200)	2.23	2.22	+0.45	1573 (1300)	18.17	18.17	0		
		2.35		+5.86		17.79		-2.09		
		1.97		-11.26		17.90		-1.49		
		2.34		+5.41		18.81		+3.52		

* Давление пара Ca_2Pb , $|\Delta_{cp}| = 4.08$. Δ – относительная погрешность, %.

Давление насыщенного пара соединения Ca_2Pb соответствует уравнению: $\ln p_{Ca_2Pb}^0 [Pa] = 27.638 - 30068/T$, следовательно изменение энтропии испарения $\Delta S_{Ca_2Pb}^{исп} = 133.96 \pm \pm 16.07$ Дж/(моль К), энтальпии $\Delta H_{Ca_2Pb}^{исп} = 250 \pm \pm 30$ кДж/моль. Так как величина энтальпии плавления равна разнице между изменениями энтальпий сублимации и испарения, изменение энтальпии плавления равно $\Delta H_{Ca_2Pb}^{пл} = 13 \pm 1.6$ кДж/моль, что достаточно хорошо совпадает с рассчитанной (10.92 кДж/моль) в рамках теории регулярных растворов [13]. При этом изменение энтальпии сублимации (263 кДж/моль) вычислено нами на основании данных [9] о суммарном давлении пара компонентов кристаллического сплава, близкого по составу (66.5 ат. % Ca) к стехиометрии Ca_2Pb .

Интегральные и парциальные термодинамические функции смешения – изменение энтропии и энтальпии, рассчитанные на основании величин

активности компонентов сплава, отображены на рис. 1, 2. В связи с тем, что коэффициенты активности, определенные на основании калориметрических измерений для температуры 800°С (1073 К) в работе [11], не зависят от температуры, изменение энтальпий рассчитано только для составов сплавов в интервале 66.67–100 ат. % Ca.

Образование сплавов в этом случае сопровождается увеличением беспорядка в частной системе Pb– Ca_2Pb (изменение энтропии положительно) и некоторым упорядочением в системе Ca_2Pb –Ca (отрицательно). Последнее, по-видимому, связано с наличием ассоциатов в растворе. Образование жидких сплавов в интервале концентраций 66.67–100 ат. % кальция сопровождается выделением тепла, до 66.67 ат. % – эндотермично. Экстремумы на интегральных зависимостях энтальпии (-38.0 ± 4.6 кДж/моль) и энтропии ($+32.0 \pm 3.84$ и -6.90 ± 0.83 Дж/(моль К) смешения примерно соответствуют приведенным ниже составам азеотропных смесей при атмосферном давлении. Термодинамические функции испаре-

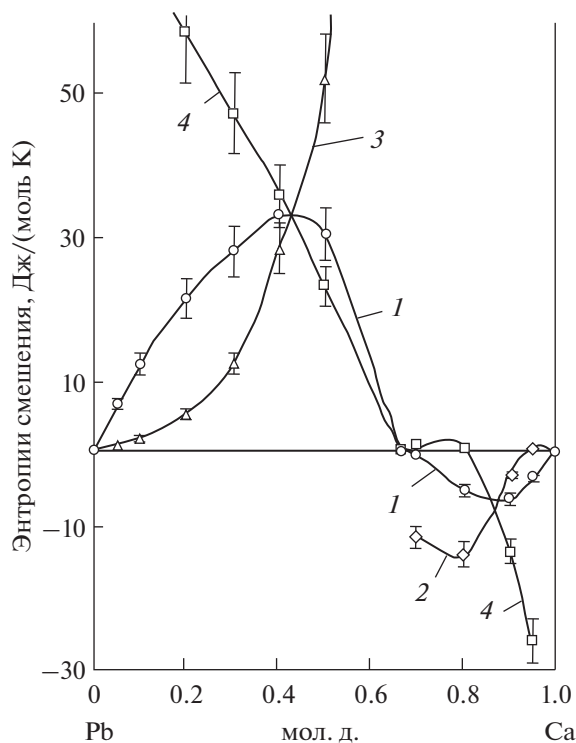


Рис. 1. Зависимости интегральной (1) и парциальных (2–4) энтропий смешения от состава сплава: 2 – Ca, 3 – Pb, 4 – Ca_2Pb .

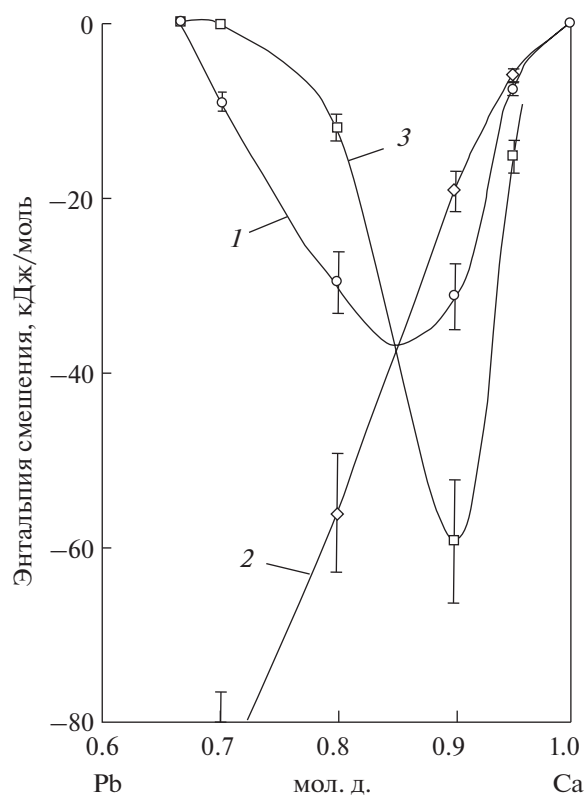


Рис. 2. Зависимости интегральной (1) и парциальных (2, 3) энтальпий смешения от состава сплава: 2 – Ca, 3 – Ca_2Pb .

ния, рассчитанные на основании парциального давления насыщенного пара компонентов, приведены на рис. 3, 4.

На кривых зависимостей интегральных характеристик испарения от состава сплава наблюдаются максимумы, соответствующие стехиометрии интерметаллического соединения Ca_2Pb ($\Delta S_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{исп}} = 133.96 \pm 16.07$ Дж/(моль К) и $\Delta H_{\text{Ca}_2\text{Pb}}^{\text{исп}} = 250 \pm 30$ кДж/моль) и обусловленные преобладающим вкладом парциальных функций соединения. Причем изменение парциальной энтропии испарения Ca_2Pb имеет явный минимум при концентрации ~25 ат. % Ca, что соответствует соединению CaPb_3 и, возможно, способствует образованию неуставленных ассоциатов в паровой фазе. Второй, не столь выраженный, минимум этой зависимости присутствует в частной системе Ca_2Pb –Ca и не поддается объяснению.

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара компонентов расплава определены границы полей сосуществования жидкости и пара в системе Pb–Ca, а диаграммы состояния [18] дополнены фазовыми переходами жидкость–пар (рис. 5) при атмосферном и низком давлении (1.33 и 0.7 кПа).

На фазовой диаграмме при атмосферном давлении присутствуют две азеотропные смеси, содержащие 37.55 и 81.34 ат. % Ca с температурой кипения 2217 и 1635°C (2490 и 1908 К) соответственно. Понижение давления до 1.33 и 0.7 кПа сопровождается сдвигом состава азеотропной смеси в сторону более высокой концентрации интерметаллида Ca_2Pb , что согласуется со вторым законом Вревского [24]: если давление системы раствор–пар имеет минимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше. В нашем случае парциальная энтальпия испарения интерметаллического соединения Ca_2Pb (250 кДж/моль) больше, чем свинца (184.29 кДж/моль) и кальция (153.67 кДж/моль).

Состав азеотропных смесей при 1.33 кПа соответствует 0.436 и 0.760 мол. д. кальция при температурах кипения 1482 и 1215°C (1755 и 1488 К) соответственно; при 0.7 кПа – 44.2 и 75.7 ат. % при 1410 и 1169°C (1683 и 1442 К) соответственно.

Температура кипения металлических растворов ($t_k^{\text{аз}}$, $T_k^{\text{аз}}$) понижается с уменьшением давления в системе и линейно зависит от изменения

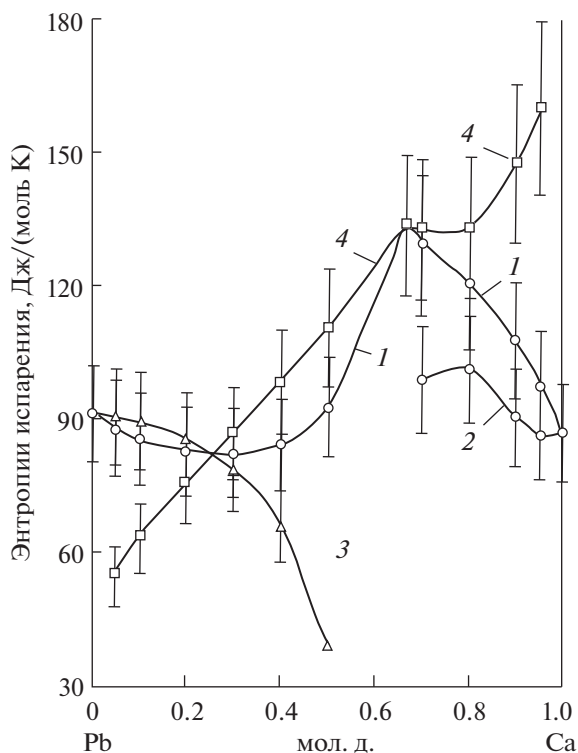


Рис. 3. Зависимости интегральной (1) и парциальных (2–4) энтропий испарения от состава сплава: 2 – Ca, 3 – Pb, 4 – Ca_2Pb .

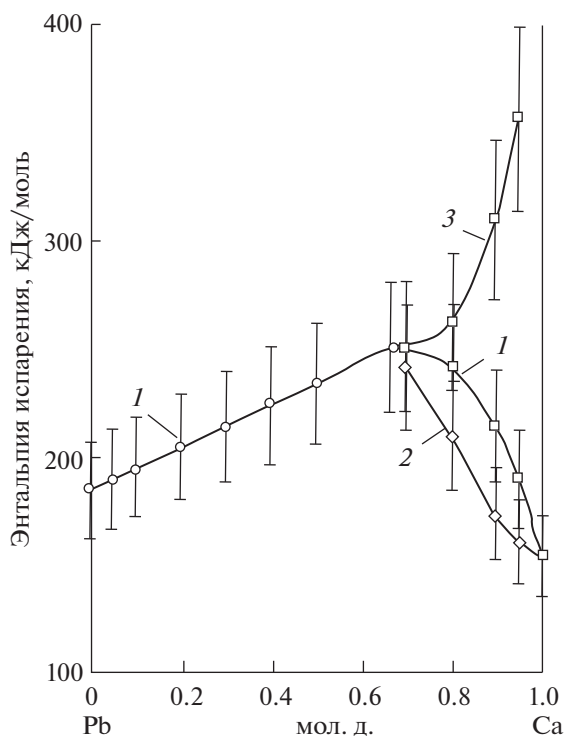


Рис. 4. Зависимости интегральной (1) и парциальных (2, 3) энтальпий испарения от состава сплава: 2 – Ca, 3 – Ca_2Pb .

состава азеотропа ($x_{\text{Ca}}^{\text{аз}}$ – мольная доля кальция в сплаве): $t_{\text{к}}^{\text{аз}}, ^\circ\text{C} = -12141x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} + 6776$ ($T_{\text{к}}^{\text{аз}}, \text{K} = -12236x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} + 7090.9$) и $t_{\text{к}}^{\text{аз}}, ^\circ\text{C} = 8085.4x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} - 4941.1$ ($T_{\text{к}}^{\text{аз}}, \text{K} = 8144.8x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} - 4713.1$).

Исходя из формы границ областей сосуществования жидкости и пара при низких давлениях на диаграмме состояния, разделение системы свинец–кальций на элементы дистилляцией технологически не может быть реализовано. Возможно (при многократном повторении циклов дистилляция–конденсация) разделение сплавов свинцового края диаграммы состояния на элементный свинец и азеотропную смесь свинца с соединением Ca_2Pb , сплавов кальциевого края – на кальций и нераздельно кипящую жидкость кальция с интерметаллидом. Это объясняет трудности вакуум-термического рафинирования свинца от примеси кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных о величине давления пара кальция и интерметаллического соединения, определенных методом точек кипения (изотермический вариант) для интервала концентраций 66.67–100 ат. % Ca, с привлечением опубликованных данных других авторов рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы свинец–кальций, представленные в виде графических зависимостей для всего интервала концентраций.

Образование сплавов в интервале концентраций 0–66.67 ат. % Ca сопровождается увеличением беспорядка (изменение энтропии положительно), более 66.67 ат. % Ca – некоторым упорядочением в системе. Образование жидких сплавов до 66.67 ат. % Ca – эндотермично, более указанного содержания сопровождается выделением тепла. Экстремумы на интегральных зависимостях энтальпии и энтропии смешения примерно соответствуют составам азеотропных смесей при атмосферном давлении.

Определено изменение энтальпии плавления соединения Ca_2Pb , составившее 13 ± 1.6 кДж/моль.

На зависимостях интегральных характеристик испарения от состава сплава наблюдаются максимумы, соответствующие стехиометрии интерметаллического соединения Ca_2Pb , обусловленные преобладающим вкладом парциальных функций соединения.

На основании данных о величине давления насыщенного пара компонентов сплава диаграмма состояния Pb–Ca дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме 1.33 и 0.7 кПа. Обнаружено суще-

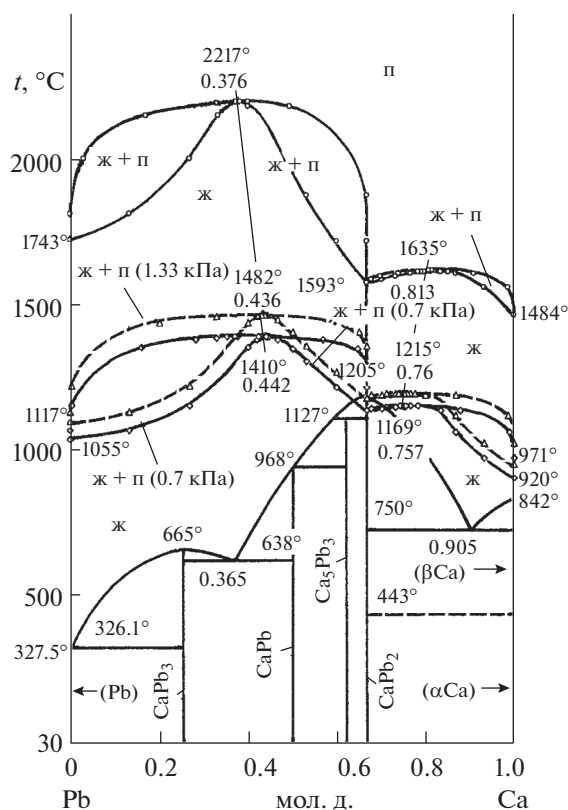


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ca–Pb.

ствование двух азеотропных жидкостей с концентрацией кальция 37.6 и 81.3 ат. % с температурами кипения 2217 и 1635°C (2490 и 1908 K) соответственно. С понижением давления (температуры кипения) составы нераздельно кипящих жидкостей смещаются в сторону состава Ca_2Pb , что согласуется с законами Вревского.

Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения системы Pb–Ca на металлы дистилляцией.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рожавский Г.С., Смирнов М.П. // Цветные металлы. 1961. № 6. С. 13.
2. Федоров П.И., Шачнев В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1963. № 3. С. 77.
3. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.
4. Кунаев А.М., Кожажметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии: теория, технология и освоение новых металлургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1982. 391с.
5. Володин В.Н., Исакова Р.А. Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd., 2015. 260 с. <https://doi.org/10.31643/2015-2019.003>
6. Шукарев С.А., Морозова М.П., Пронь Г.Ф. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 7. С. 2069.
7. Мурадов В.Г., Гельд П.В. // Ученые записки Ульяновского гос. педагогического ин-та. 1966. Т. 20. Вып. 4. С. 116.
8. Мурадов В.Г., Габескирия В.Я. // Ученые записки Ульяновского гос. педагогического ин-та. 1966. Т. 21. Вып. 9. С. 3.
9. Мурадов В.Г., Гельд П.В., Кочеров П.В. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 576.
10. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. N.Y., 1973. 558 p.
11. Notin M., Bouirden L., Belbacha E., Hertz J. // J. Less-Common Met. 1989. V. 154. № 1. P. 121.
12. Sommer F., Borzone G., Parodi N., Ferro R. // Intermetallics. 2006. V. 14. № 3. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.06.003>
13. Бурyleв Б.П. // Термодинамические и термохимические константы. М.: Наука, 1970. С. 32.
14. Schürmann E., Schmid R. // Arch. Eisenhüttenw. 1975. Bd. 46. № 12. S. 773.

15. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 63 с.
16. Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press, 2000. V. 3. 547 p.
17. Мальшев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
19. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 2005. № 3. С. 22.
20. Rao Y.K. // Metall. Trans. B. 1983. V. 14. № 1–4. P. 308.
21. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
22. Володин В.Н. Фазовый переход жидкость–пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко, 2012. 291 с.
23. 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.
24. Вревский М.С. Работы по теории растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 335 с.