

УДК 536.631:669.721'891

Удельная теплоемкость сплавов магния с кальцием в твердом состоянии*

Д.А. Самошкин, Р.Н. Абдуллаев, С.В. Станкус, А.Ш. Агажанов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: d.a.samoshkin@gmail.com

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено экспериментальное исследование теплоемкости сплавов Mg-Ca с содержанием 10,50, 33,34 и 73,00 ат. % Ca, перспективных для использования в различных практических приложениях (биосовместимые и биоразлагаемые сплавы, сверхлегкие конструкционные материалы, анодные материалы, материалы-абсорбенты водорода и др.). Получены новые достоверные экспериментальные результаты по удельной теплоемкости в интервале температур от 190 до 576–692 К в твердом состоянии. Оцениваемая погрешность полученных данных составила 2–3 %. Разработаны справочные таблицы температурных зависимостей удельной теплоемкости сплавов Mg-Ca. Установлено, что в широком интервале температур теплоемкость твердых магниевых-кальциевых сплавов с высокой точностью может быть оценена с использованием правила Неймана – Коппа.

Ключевые слова: магниевые-кальциевые сплавы, эвтектический сплав, интерметаллид, удельная теплоемкость, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Введение

В настоящее время исследования сплавов на основе магния (Mg) и кальция (Ca) остаются актуальными, поскольку расширяется область их применения в разных отраслях промышленности. Благодаря таким уникальным свойствам, как низкая плотность и удельная прочность, сплавы Mg-Ca используются при изготовлении конструкционных материалов транспортных средств для достижения облегченной конструкции. Кроме того, кальций ингибирует воспламенение и окисление расплавленного магния и улучшает коррозионную стойкость сплавов Mg-Ca [1]. Благодаря своим механическим и биосовместимым свойствам бинарные магниевые-кальциевые сплавы являются наиболее многообещающими в качестве высокоэффективных несущих разлагаемых биоматериалов для имплантатов [2]. Интерметаллический сплав Mg_2Ca (33,34 ат. % Ca) со структурой Лавеса типа C14 обладает способностью обратимо абсорбировать и десорбировать большое количество водорода при температуре окружающей среды [3], поэтому может быть использован для создания систем, которые обеспечивают безопасную работу

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-79-10025).

с большим количеством водорода, а также его хранение и транспортировку. Так как кальций является полностью экологически чистым элементом и имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал, чем магний, то добавление Са в Mg может улучшить разрядное напряжение магниевых анодов. Поэтому Mg-Sa-сплавы могут быть использованы в качестве анодных материалов магниевоздушных первичных батарей, а также перезаряжаемых аккумуляторов [4], которые являются перспективными источниками питания для различных электроприборов и транспортных средств.

Однако внедрение Mg-Sa-сплавов в различные отрасли промышленности для конструирования на их основе новых перспективных материалов невозможно без исследования их свойств, в том числе теплофизических. Обзор имеющейся в литературе информации показал, что сегодня данные по многим теплофизическим свойствам (в том числе по теплоемкости) сплавов Mg-Sa либо полностью отсутствуют, либо представлены ограниченным числом работ. Так, например, авторам не удалось найти каких-либо сведений об экспериментальном исследовании теплофизических свойств эвтектических сплавов с содержанием 10,50 и 73,00 ат. % Са, а для интерметаллического сплава Mg_2Ca опубликовано всего две работы [5, 6], в которых исследована энтальпия и теплоемкость. В связи с этим основной целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование удельной теплоемкости сплавов Mg-Sa с содержанием 10,50, 33,34 и 73,00 ат. % Са в широком интервале температур (от 190 до 576–692 К).

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов сплавов $Mg_{90}Ca_{10}$ (эвтектический сплав с содержанием 10,5 ат. % Са), $Mg_{27}Ca_{73}$ (эвтектический сплав с содержанием 73 ат. % Са) и $Mg_{67}Ca_{33}$ (Mg_2Ca , интерметаллический сплав с отношением магния к кальцию 2:1) были использованы слитки магния чистотой 99,95 вес. % по сертификату ОАО «Соликамский магниевый завод» ($Fe < 0,003$ %; $Si < 0,004$ %; $Ni < 0,001$ %; $Cu < 0,003$ %; $Al, Mn, Zn < 0,01$ %; $Pb, Sn < 0,005$ %; $Na, K < 0,004$ %) и дистиллированный кальций чистотой 99,75 вес. % ($Fe < 0,00056$ %; $Cu < 0,0015$ %; $Mg, Na < 0,018$ %; $Mn < 0,0013$ %; $Li < 0,001$ %; $Ba < 0,00005$ %; $Sr < 0,2$ %). Химический анализ кальция был проведен в Институте неорганической химии (ИНХ) СО РАН с использованием спектрометра iCAP-6500 фирмы Thermo Scientific. Для получения слитков кальция навески дистиллированного металла были переплавлены в атмосфере высокочистого аргона (99,992 об. %) в молибденовых тиглях. Согласно [7], молибден практически не взаимодействует с кальцием при температурах до 1300 К (растворимость молибдена в расплаве кальция при температуре 1200 К не превышает 0,00035 ат. %). Процедура приготовления сплавов Mg-Sa проводилась в герметичном перчаточном боксе с аргоновой атмосферой (99,992 об. %), оснащенном аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Металлы для приготовления сплава нужного состава помещали в молибденовые ячейки, после чего ячейки герметизировали с помощью аргонодуговой сварки. Фактическое содержание кальция в сплавах $Mg_{90}Ca_{10}$, $Mg_{27}Ca_{73}$ и $Mg_{67}Ca_{33}$ составило 10,50, 73,00 и 33,34 ат. % соответственно. Погрешность определения состава не превышала 0,02 ат. %. Навески внутри герметичных ячеек плавилась и выдерживались 4–5 часов при температуре 950 К внутри высокотемпературной электропечи. Перед следующим плавлением и температурной выдержкой ячейки переворачивали. Процедура повторялась несколько раз до полной гомогенизации сплавов. Образцы для измерений

теплоемкости вырезали из бездефектной части слитков, полученных после вскрытия молибденовых ампул.

Удельная изобарная теплоемкость (c_p) полученных образцов исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии на экспериментальной установке DSC 404 F1 (NETZSCH). Образцы взвешивались на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0,3 мг, их масса составила 41,32, 41,05 и 24,88 мг для Mg90Ca10, Mg27Ca73 и Mg67Ca33 соответственно. Контрольные измерения массы проводились непосредственно до и после каждого термического цикла. Следует заметить, что после первого и последующих термических циклов масса исследуемых образцов не изменялась. Измерения c_p осуществлялись в ходе нескольких режимов нагрева и охлаждения образцов в низкотемпературном (190–375 К) и высокотемпературном (от 320 до 576–692 К) интервалах со скоростями нагрева 2 и 10 К/мин соответственно в проточной (20 мл/мин) атмосфере аргона особой чистоты (99,992 об. %). Перед проведением термических циклов рабочий объем печи откачивался до вакуума 1 Па и несколько раз промывался аргоном.

Калибровка калориметра DSC 404 F1 по температуре и энтальпии плавления проводилась с использованием следующих стандартов: Hg, In, Sn, Bi, Pb, Zn, Al, Ag. Все металлы имели степень чистоты не ниже 99,99 вес. %.

Удельная теплоемкость определялась «методом отношений». Перед основными экспериментами осуществлялись измерения пустых тиглей (коррекция), практически идентичных по массе. В проводимых экспериментах коррекция выполнялась три раза до полной воспроизводимости нулевой линии. Затем поочередно измерялись ДСК-сигналы стандартов (тарировочный эксперимент) и исследуемых образцов Mg-Ca-сплавов с учетом уже измеренной нулевой линии. В качестве стандартов использовались материалы с хорошо известной теплоемкостью: сапфир (поставлялся фирмой NETZSCH в качестве эталона) массой 85,28 мг и нержавеющая сталь марки 12X18H10T [8] массой 81,62 мг для низко- и высокотемпературного интервалов соответственно. Калибровка калориметра по тепловому потоку осуществлялась путем сопоставления экспериментального ДСК-сигнала стандартов с истинным тепловым потоком, найденным через теплоемкость и скорость нагрева стандартов. Коррекция, тарировочный эксперимент и эксперименты с исследуемыми образцами Mg-Ca-сплавов проводились при одних и тех же условиях с использованием одних и тех же платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек, положение которых относительно друг друга и печи калориметра было неизменным, начиная с измерения нулевой линии и заканчивая экспериментами с образцами. Оцениваемая погрешность полученных данных по c_p на калориметре DSC 404 F1, подтвержденная измерениями эталонных материалов (высокочистая платина и сапфир), составляет 2–3 %.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты измерений удельной массовой теплоемкости эвтектических сплавов Mg27Ca73 (в интервале 190–576 К), Mg90Ca10 (в интервале 190–692 К) и интерметаллида Mg67Ca33 (в интервале 300–692 К), полученные в ходе 2–3 циклов нагрева–охлаждения образцов, а также аппроксимация экспериментальных значений. Результаты различных экспериментов, полученные для каждого магниево-кальциевого сплава, воспроизводятся между собой в пределах оцениваемой погрешности измерений, что свидетельствует об отсутствии существенного загрязнения исследуемых

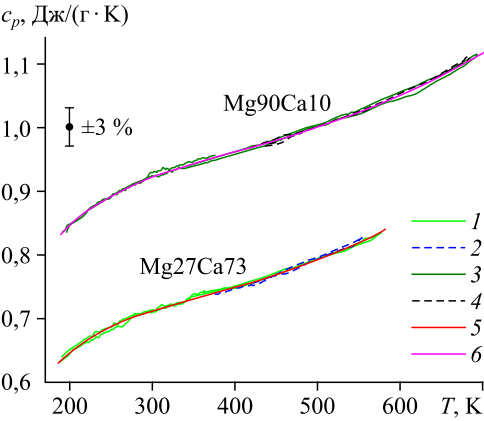


Рис. 1. Удельная теплоемкость сплавов Mg27Ca73 и Mg90Ca10.

1, 2 — нагревы и охлаждения, полученные для Mg27Ca73, 3, 4 — нагревы и охлаждения, полученные для Mg90Ca10, 5, 6 — результаты аппроксимации (1) и (2) для Mg27Ca73 и Mg90Ca10 соответственно.

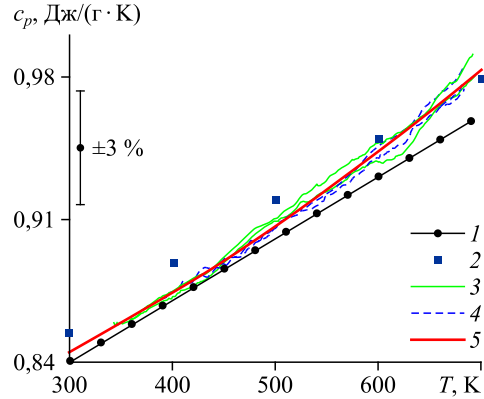


Рис. 2. Теплоемкость интерметаллида Mg₂Ca.

1, 2 — данные работ [5] и [6]; 3, 4 — данные настоящей работы, полученные в циклах нагревов и охлаждений соответственно, 5 — аппроксимация (3).

образцов проточной атмосферой печи калориметра. Температурная зависимость удельной теплоемкости исследованных сплавов в твердом состоянии изменяется монотонно, фазовых переходов в рассматриваемых интервалах температуры не обнаружено.

Аппроксимацией экспериментальных результатов по теплоемкости Mg-Ca-сплавов методом наименьших квадратов получены уравнения:

— для Mg27Ca73:

$$c_p(T) = 1,162 - 1,18 \cdot 10^{-3} T + 1,416 \cdot 10^{-6} T^2 - 67,1 T^{-1}, \quad 190 \leq T \leq 576 \text{ K}; \quad (1)$$

— для Mg90Ca10:

$$c_p(T) = 1,341 - 9,74 \cdot 10^{-4} T + 1,135 \cdot 10^{-6} T^2 - 68,99 T^{-1}, \quad 190 \leq T \leq 692 \text{ K}; \quad (2)$$

— для Mg67Ca33:

$$c_p(T) = 0,781 + 1,58 \cdot 10^{-4} T + 1,87 \cdot 10^{-7} T^2, \quad 300 \leq T \leq 692 \text{ K}; \quad (3)$$

где c_p измеряется в Дж/(г К), T — в К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных по уравнениям (1)–(3) не превышает 0,4 %. В таблице представлены рекомендуемые данные по c_p исследованных сплавов, полученные на основании уравнений (1)–(3).

Таблица
Рекомендуемые данные по удельной теплоемкости сплавов Mg-Ca

$c_p, \text{ Дж/(г·К)}$			
$T, \text{ K}$	Mg90Ca10	Mg27Ca73	Mg67Ca33
200	0,847	0,647	—
300	0,921	0,712	0,845
400	0,961	0,749	0,874
500	1,000	0,792	0,907
600	1,050	0,852	0,943
700	1,117	—	0,983

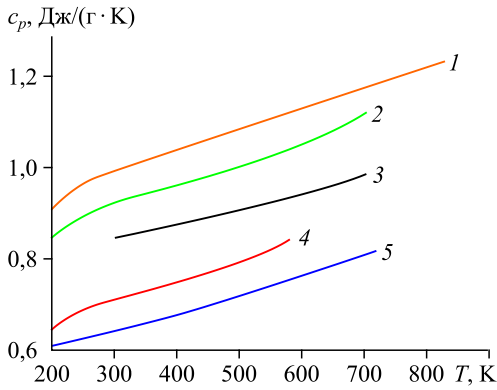


Рис. 3. Удельная массовая теплоемкость сплавов Mg-Ca и чистых Mg и Ca.
1 — Mg [9], 2 — Mg90Ca10, 3 — Mg67Ca33, 4 — Mg27Ca73, 5 — Ca [10].

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных результатов по теплоемкости интерметаллического сплава Mg_2Ca . Видно, что данные [5, 6] в пределах погрешности совпадают с результатами настоящей работы.

Авторам не удалось найти каких-либо литературных сведений об экспериментальном исследовании теплофизических свойств эвтектических сплавов Mg27Ca73 и Mg90Ca10 . Таким образом, для интервала температур от 190 до 576–692 К твердого состояния экспериментальные данные по удельной теплоемкости эвтектик Mg-Ca получены впервые.

На рис. 3 приведено сопоставление данных по удельной теплоемкости твердых магния [9], кальция [10] и сплавов Mg90Ca10 , Mg67Ca33 , Mg27Ca73 . Видно, что с увеличением содержания кальция в сплавах Mg-Ca удельная массовая теплоемкость уменьшается.

На рис. 4 представлены результаты расчета удельной молярной теплоемкости сплавов Mg-Ca по правилу Неймана–Коппа. В первом случае (линии 4–6) удельная теплоемкость Mg-Ca-сплавов рассчитывалась по значениям теплоемкости чистых Mg [9] и Ca [10]. Во втором случае (линии 7, 8) удельная теплоемкость эвтектического сплава Mg90Ca10 рассчитывалась по значениям теплоемкости Mg [9] и интерметаллида Mg67Ca33 (результаты настоящей работы), а теплоемкость эвтектического сплава Mg27Ca73 — по значениям Ca [10] и Mg67Ca33 . На рис. 4 видно, что для всех сплавов результаты экспериментов (кривые 1–3) согласуются с результатами расчета по правилу Неймана–Коппа в обоих вариантах. Также следует отметить хорошее совпадение результатов расчета теплоемкости для каждого эвтектического сплава, полученных в первом и во втором вариантах. На рис. 5 приведены

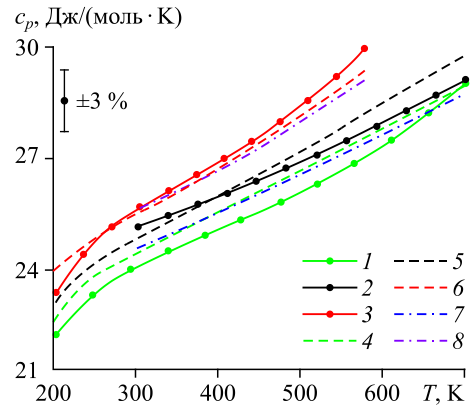
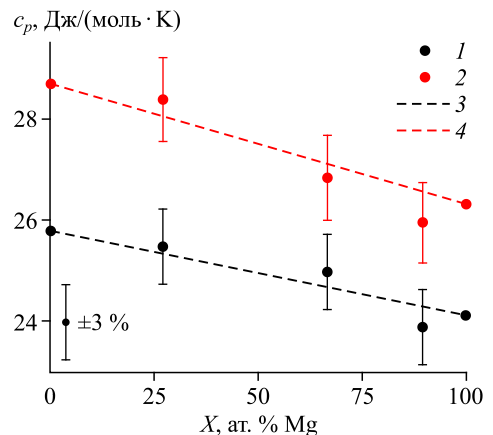


Рис. 4. Удельная молярная теплоемкость сплавов Mg-Ca.
1 — Mg90Ca10, 2 — Mg67Ca33, 3 — Mg27Ca73, 4–6 — расчет по правилу Неймана–Коппа (по значениям c_p чистых Mg и Ca) для Mg90Ca10, Mg67Ca33 и Mg27Ca73 соответственно, 7, 8 — расчет по правилу Неймана–Коппа для Mg90Ca10 (по значениям c_p Mg и Mg67Ca33) и Mg27Ca73 (по значениям c_p Ca и Mg67Ca33) соответственно.

Рис. 5. Концентрационная зависимость удельной молярной теплоемкости сплавов системы Mg-Ca.

1, 2 — экспериментальные результаты при 300 и 500 К соответственно, 3, 4 — расчет по закону идеального раствора при 300 и 500 К соответственно.



концентрационные зависимости удельной молярной теплоемкости сплавов системы Mg-Ca при 300 и 500 К. Видно, что в интервале концентраций 27–90 ат. % Mg отличие экспериментальных результатов (точки 1 и 2) от аддитивных значений (линии 3 и 4) не превышает пределов погрешности измерений. Таким образом, теплоемкость твердых Mg-Ca-сплавов может быть оценена с использованием правила Неймана–Коппа в широком интервале температур и концентраций практически в пределах неопределенности экспериментальных данных.

Заключение

Получены новые экспериментальные данные по удельной теплоемкости сплавов Mg-Ca с содержанием 10,50, 33,34 и 73,00 ат. % Ca в широком интервале температур твердого состояния с погрешностью 2–3 %. Результаты по удельной теплоемкости эвтектических сплавов Mg₂₇Ca₇₃ и Mg₉₀Ca₁₀ получены впервые и в настоящий момент являются единственными. Проведено сопоставление полученных результатов по удельной теплоемкости интерметаллического сплава Mg₆₇Ca₃₃ с имеющимися литературными данными. Представлены рекомендуемые температурные зависимости и таблица справочных данных по теплоемкости магниевых-кальциевых сплавов. Показано, что теплоемкость твердых магниевых-кальциевых сплавов в пределах погрешностей измерений может быть оценена с использованием правила Неймана–Коппа в широком интервале температур.

Список литературы

1. Cho S.Y., Chae S.W., Choi K.W., Seok H.K., Kim Y.C., Jung J.Y., Yang S.J., Kwon G.J., Kim J.T., Assad M. Biocompatibility and strength retention of biodegradable Mg-Ca-Zn alloy bone implants // J. Biomedical Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 2013. Vol. 101, No. 2. P. 201–212.
2. Jeong Y.S., Kim W.J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 392–403.
3. Terashita N., Akiba E. Hydrogenation properties of CaMg₂ based alloys // Mater. Trans. 2004. Vol. 45, No. 8. P. 2594–2597.
4. Deng M., Höche D., Lamaka S.V., Snihirova D., Zheludkevich M.L. Mg-Ca binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 396. P. 109–118.
5. Davison J.E. A measurement of the heat capacity of CaMg₂ and a calculation of the cohesive energy of CaMg₂. Retrospective Theses and Dissertations. Iowa State Univ., 1966. P. 1–42.
6. Barin I. Thermochemical data of pure substances, 3rd ed. VCH: Weinheim, Germany, 1995. 1885 p.
7. Сайт SpringerMaterials—properties of materials. Точка доступа: <https://materials.springer.com/> (дата обращения: 10.02.2023).
8. Гомельский К.З., Лугинина В.Ф., Сенникова В.Н. Таблицы стандартных справочных данных. Стали 12X18H9T и 12X18H10T. Удельная энтальпия и удельная теплоемкость в диапазоне температур 400–1380 К при атмосферном давлении. ГСССД 32-82. М.: Изд-во стандартов, 1983. 12 с.
9. Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. Heat capacity of pure magnesium and ultralight congruent Magnesium–Lithium alloy in the temperature range of 300 K to 825 K // J. Engng Thermophys. 2021. Vol. 30, No. 2. P. 207–212.
10. Alcock C.B., Chase M.W., Itkin V.P. Thermodynamic properties of the group IIA elements // J. Phys. and Chem. Reference Data. 1993. Vol. 22, No. 1. P. 1–85.

*Статья поступила в редакцию 19 декабря 2022 г.,
после доработки — 28 декабря 2022 г.,
принята к публикации 2 марта 2023 г.*