

УДК 536.6:669.721.5'891

Калорические свойства интерметаллического соединения Mg_2Ca в твердом и жидком состояниях*

Р.Н. Абдуллаев, А.Р. Хайрулин, А.Ш. Агажанов

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

E-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Методом смешения на массивном калориметре с изотермической оболочкой проведены измерения энтальпии и теплоемкости интерметаллического сплава Mg_2Ca в интервале температур 298,15–1177,0 К в твердом и жидком состояниях. Погрешность полученных результатов по энтальпии и теплоемкости не превышает 0,2 и 2 % соответственно. Определена энтальпия плавления интерметаллида Mg_2Ca , равная (483 ± 3) Дж/г. Показано, что теплоемкость расплава Mg_2Ca постоянная в интервале 993,2–1177,0 К. Проведено сравнение данных настоящей работы с результатами других авторов.

Ключевые слова: метод смешения, сплав Mg_2Ca , энтальпия, теплоемкость.

Сплавы магния с кальцием рассматриваются в качестве перспективных легких конструкционных материалов [1], биосовместимых и биоразлагаемых сплавов [2], материалов – абсорбентов водорода [3] и др. Согласно фазовой диаграмме [4], в системе магний–кальций существует лишь одно интерметаллическое соединение — сплав Mg_2Ca , конгруэнтно плавящийся при 988 К. Интерметаллид Mg_2Ca имеет структуру фаз Лавеса [1, 3, 4] и, так или иначе, входит в состав всех сплавов магния с кальцием. В связи с этим для оптимизации технологий производства и применения перспективных материалов на основе магниевых сплавов необходимы надежные данные по физическим свойствам не только чистых магния и кальция, но и их интерметаллического соединения. В уточнении, в частности, нуждаются имеющиеся в настоящий момент данные по калорическим свойствам [4–6]. Так, например, расхождение литературных данных по энтальпии плавления сплава Mg_2Ca достигает около 40 % [4].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости сплава Mg_2Ca в интервале температуры 298,15–1177,0 К в твердом и жидком состояниях. Кроме того, была определена энтальпия плавления при фазовом переходе твердое тело – жидкость.

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

Главными трудностями при исследовании щелочно-земельных металлов являются их высокие давление паров в жидком состоянии, химическая активность и недостаточная чистота исходных образцов. Эти проблемы были решены в настоящей работе путем использования чистых магния (не менее 99,95 мас. %) и кальция (не менее 99,65 мас. %), а также герметичной ячейки из тантала марки ТВЧ-1. Операции по приготовлению сплава Mg_2Ca проводились в боксе, заполненном чистым аргоном (99,992 об. %). Составные компоненты образца — навески магния (массой 5,703 г) и кальция (массой 4,703 г) — взвешивались на аналитических весах с точностью 2–3 мг. Подготовленные навески погружались в танталовый тигель. Тигель закрывался танталовой крышкой, в состав которой входила заранее приваренная защитная гильза под термопару типа S. Проверка и корректировка градуировки термопары выполнялась по температурам кристаллизации высокочистых металлов, некоторые из них являются первичными или вторичными реперными точками температурной шкалы МТШ-90 (олово, свинец, висмут, магний, алюминий, медь). Герметизация собранной танталовой ампулы с образцом Mg_2Ca осуществлялась аргонодуговой сваркой непосредственно в инертной атмосфере бокса. Опыт применения тантала в экспериментальных исследованиях жидких щелочно-земельных металлов [7–9] указывает на отсутствие взаимодействия между танталом и расплавами магния и кальция.

Измерение инкремента энтальпии ($H_T - H_{298}$) и изобарной теплоемкости (c_p) Mg_2Ca проводились на массивном изотермическом калориметре смешения. Конструкция калориметра, методика получения и обработки первичных экспериментальных данных подробно описывались в [7, 10]. Полный цикл измерений включал: калибровку калориметрического блока для определения его теплового эквивалента и коэффициента теплоотдачи; измерение энтальпии пустой танталовой ампулы и основной эксперимент с образцом, загруженным в ампулу. Во всех трех случаях рост температуры калориметрического блока измерялся единообразно. Калибровка пустой ампулы массой 101,749 г выполнялась в условиях, идентичных основным опытам со сплавом. Аprobация калориметра проводилась в экспериментах с сапфиром [10] в интервале температур 573–1273 К. Сравнение результатов [10] со справочными данными [11] показало, что отклонение по энтальпии не превышает 0,05 %, а по теплоемкости — 0,16 %.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по энтальпии сплава Mg_2Ca приведены в таблице и на рисунке. Результаты для твердого состояния были аппроксимированы методом наименьших квадратов (с учетом значения $H_T - H_{298} = 0$ Дж/г при $T = 298,15$ К):

$$H_T - H_{298} = 0,8377(T - 298,15) + 1,5947 \cdot 10^{-4}(T - 298,15)^2. \quad (1)$$

Температура затвердевания гомогенного расплава Mg_2Ca ($T_f = (993,2 \pm 1,0)$ К) была определена непосредственно в калориметре методом термического анализа. Согласно [4], значение T_f лежит в середине разброса опубликованных данных по температуре кристаллизации Mg_2Ca (от 987 до 998 К). В жидком состоянии данные по энтальпии были аппроксимированы линейной зависимостью:

$$H_T - H_{298} = 1142,35 + 1,2741(T - 993,2). \quad (2)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчета по (1) и (2) составило 0,3 и 1,2 Дж/г соответственно. Теплота плавления сплава Mg_2Ca ($\Delta H_f = (483 \pm 3)$ Дж/г) рассчитана путем экстраполяции зависимостей (1), (2) к температуре

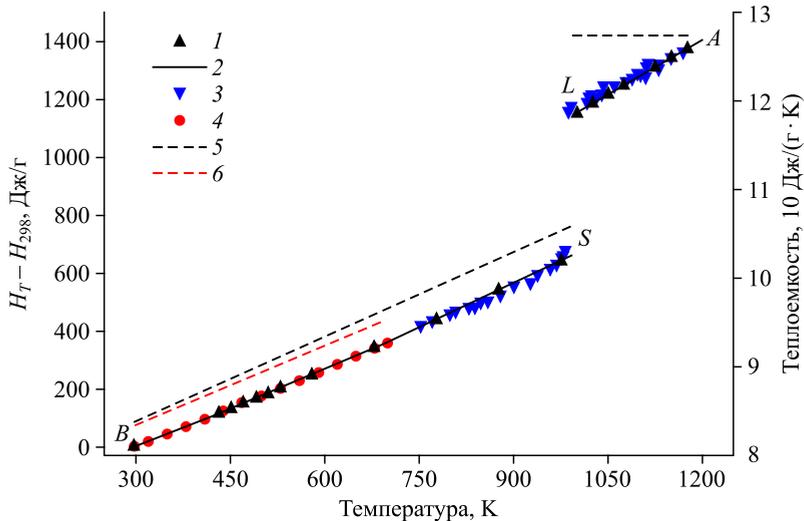
Таблица
Экспериментальные данные по энтальпии сплава Mg_2Ca

Фаза	Температура, К	$H_T - H_{298}$, Дж/г	$H_T - H_{298}$, кДж/моль
Твердая	431,0	113,9	10,10
	450,8	131,6	11,67
	470,6	149,5	13,26
	490,4	167,2	14,83
	510,1	184,6	16,38
	530,0	202,5	17,96
	579,4	248,3	22,02
	678,6	342,0	30,33
	777,5	438,1	38,86
	876,9	537,5	47,67
Жидкая	975,6	641,1	56,86
	1000,7	1150,2	102,01
	1025,5	1185,2	105,11
	1050,5	1215,8	107,83
	1075,4	1246,7	110,57
	1125,5	1311,3	116,29
	1150,8	1343,3	119,13
1176,6	1375,4	121,98	

плавления T_f . Полученное значение энтальпии плавления интерметаллического соединения значительно выше величин ΔH_f для чистых магния и кальция (348 Дж/г [7] и 201 Дж/г [8]), а также лежит между полученными ранее экспериментальными результатами [4].

Температурная зависимость теплоемкости (c_p , Дж/(г·К)) интерметаллида Mg_2Ca в твердом состоянии (см. рисунок) получена дифференцированием уравнения (1):

$$c_p = 0,838 + 3,189 \cdot 10^{-4}(T - 298,15). \quad (3)$$



Температурные зависимости энтальпии и теплоемкости сплава Mg_2Ca
в твердом (BS) и жидком (LA) состояниях.

1 — экспериментальные данные настоящей работы по энтальпии, 2 — зависимости энтальпии (1), (2) для твердого и жидкого Mg_2Ca , 3 — данные [6] по энтальпии, 4 — данные [5] по энтальпии, 5 — зависимости теплоемкости (3), (4) для твердого и жидкого Mg_2Ca , 6 — данные [5] по теплоемкости.

Согласно (2), теплоемкость расплава Mg_2Ca , как и c_p жидких магния [7] и кальция [8], не зависит от температуры до 1177 К:

$$c_p = (1,274 \pm 0,025) \text{ Дж/(г·К)}. \quad (4)$$

Расчет по правилу Коппа–Неймана с использованием данных для чистых магния [7] и кальция [8] дает значение теплоемкости расплава, равное 1,211 Дж/(г·К). Расхождение между экспериментальным (4) и расчетным результатами значительно превышает суммарные погрешности измерений, что подтверждает выводы об отклонении термодинамических свойств жидких сплавов магния с кальцием от идеального поведения [12].

На рисунке приведено сравнение полученных в настоящей работе результатов по энтальпии и теплоемкости твердого и жидкого сплава Mg_2Ca с известными данными. Видно, что данные [5] удовлетворительно согласуются с зависимостями (1)–(4), отклонение лежит в пределах суммарных ошибок измерений. Однако стоит отметить худшее качество приготовленного в [5] образца — отклонение от стехиометрического состава интерметаллида Mg_2Ca достигает 1 ат. %. Результаты [6] по энтальпии, как видно на рисунке, имеют заметно больший разброс по сравнению с нашими данными, что указывает на значительные ошибки в измерениях [6]. Приведенный выше краткий анализ опубликованных данных, а также успешная апробация использованной установки на сапфире [10] позволяют утверждать, что построенные в настоящей работе температурные зависимости энтальпии (1), (2) и теплоемкости (3), (4) твердого и жидкого сплава Mg_2Ca являются наиболее надежными.

Список литературы

1. Zehnder C., Czerwinski K., Molodov K.D., Sandlöbes-Haut S., Gibson J.S.L., Korte-Kerzel S. Plastic deformation of single crystalline C14 Mg_2Ca Laves phase at room temperature // Mater. Sci. and Engng: A. 2019. Vol. 759. P. 754–761.
2. Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // Biomaterials. 2008. Vol. 29, No. 10. P. 1329–1344.
3. Terashita N., Akiba E. Hydrogenation properties of $CaMg_2$ based alloys // Mater. Trans. 2004. Vol. 45, No. 8. P. 2594–2597.
4. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. The Ca–Mg (Calcium–Magnesium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. Vol. 8, No. 1. P. 58–65.
5. Davison J.E. A measurement of the heat capacity of $CaMg_2$ and a calculation of the cohesive energy of $CaMg_2$. Iowa State Univ. Sci. and Technology. 1966. 42 p.
6. Agarwa R., Lee J.J., Lukas H.L., Sommer F. Calorimetric measurements and thermodynamic optimization of the Ca–Mg system // Intern. J. Mater. Res. 1995. Vol. 86, No. 2. P. 103–108.
7. Abdullaev R.N., Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermophysical properties of magnesium in solid and liquid states // J. Engng Thermophys. 2022. Vol. 31, No. 3. P. 384–401.
8. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Агажанов А.Ш., Хайрулин А.Р., Козловский Ю.М., Самошкин Д.А. Плотность, тепловое расширение, энтальпия, теплоемкость и теплопроводность кальция в интервале температур 720–1290 К // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68, № 3. С. 158–166.
9. Bohdansky J., Schins H.E.J. Surface tension and density of the liquid earth alkaline metals Mg, Ca, Sr, Ba // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, No. 9. P. 2331–2337.
10. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования теплофизических характеристик веществ в твердом и жидком состояниях // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 150–156.
11. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the relative enthalpy of pure $\alpha-Al_2O_3$ (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No. 720) from 273 to 1173 K // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. A, Phys. and Chem. 1971. Vol. 75, No. 5. P. 401–420.
12. Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 91. P. 293–301.

*Статья поступила в редакцию 7 декабря 2022 г.,
после доработки — 23 января 2023 г.,
принята к публикации 2 марта 2023 г.*