

Полученные экспериментальные данные позволяют конкретизировать установленные ранее [1, 2] общие положения о закономерностях процессов в данной системе. При взаимодействии жидкого алюминия и расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ происходят следующие физико-химические превращения: в начальный период времени идет быстрое взаимодействие Si(IV) с жидким алюминием и накоплением в электролите труднорастворимого соединения $\text{Si(IV-}n\text{)}$ (где $n = 1$ или 2), которое в дальнейшем довосстанавливается до металла и образует алюмокремниевый сплав. С превышением растворимости $\text{Si(IV-}n\text{)}$ образуется осадок $[\text{Si(IV-}n\text{)}]_s$ на поверхности жидкого алюминия, который представляет собой сложный оксифторид, распадающийся при охлаждении на элементарный кремний, аморфный диоксид кремния и кремнефторид натрия. Дальнейшее взаимодействие между $[\text{Si(IV-}n\text{)}]_s$ и алюминием приводит к образованию твердого промежуточного слоя B . Скорость взаимодействия в этом случае определяется внутренней диффузией реагентов через покрывающий слой, она ниже, чем у других стадий процесса взаимодействия [2], протекающих по внешнедиффузионному механизму.

Поэтому при разработке промышленного способа получения сплавов Al—Si необходимо выбирать такие условия, чтобы исключить образование описанного выше пассивирующего слоя на поверхности жидкого алюминиевого катода, который может быть причиной технологических нарушений процесса.

1. *Механизм взаимодействия жидкого алюминия с расплавом $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$* / Ю. К. Делимарский, Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 734—736.
2. *Кинетика образования алюмокремниевое сплава в системе жидкий алюминий — криолитглиноземкремнеземный расплав* / Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов и др. — Там же, № 8, с. 845—849.
3. *Карякин Л. И.* Петрография огнеупоров. — Харьков: Металлургия, 1962.—314 с.
4. *Борковский А. А., Порфирьев Н. А.* Определение Na_2SiF_6 в криолите. — Журн. прикл. химии, 1934, 7, № 4, с. 623—627.
5. *Русаков Л. Н., Дубровин А. С.* О структурных признаках распада низших оксидов в шлаках. — Докл. АН СССР, 1963, 149, № 1, с. 107—110.
6. *Русаков Л. Н., Дубровин А. С., Лякишев Н. П.* О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония. — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 31—36.
7. *Литвинова Т. И., Пирожкова В. П., Петров А. К.* Петрография неметаллических включений. — М.: Металлургия, 1972.—184 с.
8. *Гельд П. В., Есин О. А.* Процессы высокотемпературного восстановления. — Свердловск: Металлургиздат, 1957.—646 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 11.01.83

УДК 542.936

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

И. М. Пиевский, М. А. Хозяинов, Р. А. Чернышева

Понимание термодинамических основ процесса дегидратации двухводного гипса осложняется характером кривой равновесия диссоциации при температурах, превышающих критическую. Поскольку мы считаем удаление воды в виде жидкости при автоклавной обработке двугидрата сульфата кальция твердо установленным фактом, то остается предположить, что кривая равновесия отражает термодинамическое давление, при котором наступает равновесие двугидрата, полугидрата и водного раствора сульфата кальция. Этой кривой оперируют для коли-

чественного отражения термодинамической неравновесности системы при той или иной температуре [1]. С нашей точки зрения, порядок давлений, присущих данной кривой, не может отражать условия равновесия дигидрата, полугидрата и жидкой фазы. Кроме того, для полного представления о термодинамической устойчивости двуводного гипса, его менее гидратированных и безводных форм необходимо знать температуру и условия перехода одной формы в другую.

Термическая диссоциация двуводного гипса при температурах, более высоких, чем критическая, в присутствии жидкой воды сопровождается объемным расширением системы, что позволяет применять дилатометрический метод определения условий термодинамического равновесия для системы дигидрат — полугидрат — жидкая вода. Использование дилатометрии обусловлено тем, что смещение равновесия в указанной системе за счет растворимости CaSO_4 в воде незначительно, а влиянием повышенного давления, которым сопровождается данный эксперимент, можно пренебречь.

Многие исследователи [2—4] дилатометрический метод применяли для определения температуры инконгруэнтного плавления дигидрата сульфата кальция при нормальном давлении. Однако значительное отличие результатов исследований требует проведения тщательного анализа косвенных данных, подтверждающих дилатометрические измерения. В работах Вант-Гоффа и его сотрудников [2] рассматриваются пределы стабильности сульфата кальция и его гидратов, включая и процесс превращения в полугидрат. Температура перехода двуводного кальция в полуводный по дилатометрическим измерениям Вант-Гоффа составляет $107,2^\circ$. Она подтверждена в его же работах в результате определения равновесных давлений водяного пара для системы дигидрат — полугидрат — водяной пар при различных температурах.

Используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, записанное для систем вода — водяной пар и дигидрат — полугидрат — водяной пар,

$$\frac{\partial \left(\ln \frac{P_{\text{с.к}}}{P_{\text{в}}} \right)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{с.к}} - \Delta H_{\text{в}}}{2T^2} = \frac{\Delta H}{2T^2}$$

и исходя из условия $P_{\text{с.к}} = P_{\text{в}}$ (где $P_{\text{с.к}}$ — равновесное давление водяных паров для системы, содержащей кристаллогидраты; $P_{\text{в}}$ — равновесное давление водяных паров для чистой воды), Вант-Гофф определил температуру, равную 107° , что согласуется с его дилатометрическими исследованиями. Исходные величины для подстановки в указанное уравнение были получены Вант-Гоффом с помощью водных растворов неорганических солей. Анализ экспериментов Вант-Гоффа показывает, что им было достигнуто равновесие системы полугидрат — дигидрат — водный раствор соли, а не равновесие в системе дигидрат — полугидрат — водяной пар, что необходимо для подстановки в уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Совпадение температур перехода дигидрата в полугидрат в обоих случаях свидетельствует лишь о неточности дилатометрических изменений Вант-Гоффа.

В работе [4] приведены результаты непосредственных измерений равновесных давлений водяного пара для системы дигидрат — полугидрат — водяной пар при различных температурах. Оперируя, подобно Вант-Гоффу, этими данными, можно получить температуру около 104° в качестве точки перехода двуводного сульфата кальция в полуводный.

Дилатометрические измерения, проведенные Суттардом [4], дали разбросанные результаты, что свидетельствует об их невысокой точности. Найденную им температуру точки превращения дигидрата в полугидрат, равную $97 \pm 1^\circ$, автор пытается подтвердить при помощи диаграммы растворимости, представленной на рис. 1. Однако, как указывает Апелтауэр [1], пересечение кривых растворимости дигидрата и полугидрата на этой диаграмме не может служить подтверждением полученной Суттардом температуры, поскольку данные по растворимо-

сти полугидрата в воде, используемые в данной диаграмме, не достаточно точны.

Келли [4] определил температуру точки перехода двугидрата в полугидрат dilatометрическим методом: она равна $100 \pm 1^\circ$. Температуру $107,2^\circ$, полученную Вант-Гоффом, Келли считает завышенной, так как она была определена до того, как в dilatометре были полностью ликвидированы утечки.

Экспериментально полученную температуру $100 \pm 1^\circ$ Келли пытается обосновать при помощи соотношений между термодинамическими

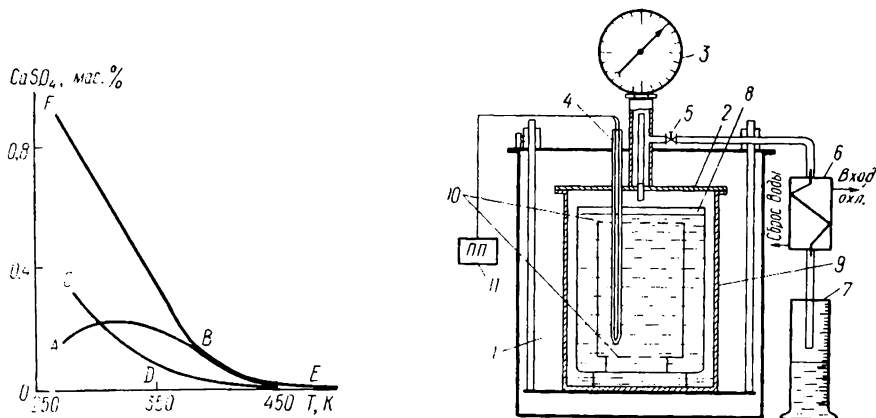
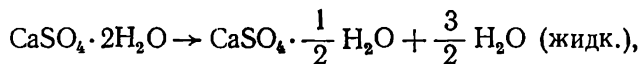


Рис. 1. Диаграмма растворимости гидратов сульфата кальция: ABE — двугидрат; CDE — ангидрит; FBE — полугидрат.

Рис. 2. Схема установки для определения температур равновесия гидратных форм сульфата кальция.

величинами для двухводного гипса и продуктов его дегидратации. В основе его исследований лежит уравнение свободной энергии для реакции



которое базируется на теплоте реакции и данных энтропии реагентов:

$$\Delta F_T^0 = -856 - 50,99 T \lg T + 0,0185 T^2 + 127,28 T.$$

По уравнению температура равна 123° и является точкой, соответствующей равновесию ($\Delta F_T^0 = 0$) двугидрата, полугидрата и жидкой воды при нормальном давлении, что значительно отличается от экспериментально определенной температуры.

Более точные результаты, по нашему мнению, мог бы дать анализ уравнений свободной энергии для реакций перехода двугидрата в полугидрат в водной среде и в среде водяного пара:

$$\Delta F_{T \text{ пар}}^0 = 19,486 - 14,49 T \lg T + 0,017 T^2 - 20,5 T;$$

$$\Delta F_{T \text{ ж}}^0 = -856 - 50,99 T \lg T + 0,0185 T^2 + 127,28 T.$$

Расчетным путем можно определить поправку к энтропийному члену данных уравнений таким образом, чтобы $\Delta F_{T \text{ пар}}^0$ и $\Delta F_{T \text{ ж}}^0$ равнялись нулю при одной и той же температуре, что физически обосновано. В результате расчета получена поправка к энтропийному члену $0,6$ кал/(моль·град) и температура $102,5^\circ$.

Подводя итоги результатам исследований различных авторов, можно сделать вывод, что температура перехода двугидрата сульфата кальция в полугидрат при нормальном давлении лежит в области $97-107^\circ$, а анализ методик получения этих результатов позволяет заключить, что существующие данные не обладают необходимой точностью.

Для определения температур инконгруэнтного плавления двухводного и полуводного сульфатов кальция при нормальном давлении нами была принята методика, заключающаяся в выпаривании водного раствора CaSO_4 при постоянных температурах и давлениях. Раствор приготавливали растворением химически чистого сульфата кальция в дистилляте. Поэтому точность экспериментов не зависела от большого количества факторов, способных смещать температуру равновесия в исследуемой трехфазной системе. Как показал термодинамический анализ, влиянием растворимости CaSO_4 в воде и повышенным давлением, которое сопутствует данным опытам, можно пренебречь. При выпаривании водяного раствора CaSO_4 при определенной температуре выпадает наиболее термодинамически устойчивая гидратная форма сульфата кальция.

Модификационный анализ и микроскопия выпавшей твердой фазы позволяют определить, какая из двух гидратных форм сульфата кальция или ангидрит устойчивы по отношению к жидкой воде при данной температуре. Для проведения этих опытов была сооружена экспериментальная установка, отвечающая требованиям настоящих исследований с теплотехнической точки зрения. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. В термостат 1, заполненный маслом, помещен металлический стакан 2, крышка которого служит местом крепления образцового манометра 3 и термопары 4. Паровое пространство стакана соединено через точный регулировочный вентиль 5 с конденсатором 6. Замер количества конденсата производится мерным цилиндром 7. В металлический стакан 2 вставлена открытая стеклянная емкость 8, заполненная водным раствором CaSO_4 , приготовленным на дистиллированной воде. В этой емкости выделен контрольный жидкостный объем за счет полого тонкостенного стеклянного цилиндра 9, ограниченного по торцам металлическими сетками 10. В контрольном объеме производится замер температуры раствора при помощи хромель-алюмелевой термопары 4 и потенциометра 11, а также отбор проб твердой фазы на модификационный анализ и микроскопию. Максимальное количество воды, залитой в металлический стакан 2, предотвращает выпадение кристаллов твердой фазы в период выхода раствора на требуемую температуру.

Подготовленный к опыту металлический стакан погружают в термостат, заранее разогретый до требуемой температуры. После удаления воздуха из системы и выхода на заданную температуру начинается выпаривание раствора при постоянных температуре и давлении. Постоянство этих параметров обеспечивает соответствующее открытие регулировочного вентиля 5. Образцовый манометр 3 служит индикатором постоянства параметров на протяжении всего опыта.

По скорости выпаривания можно определить тепловой поток, который позволяет вычислить возможный перегрев жидкости. Его величина для контрольного объема не превышала в наших опытах $0,2^\circ$. Выпаривание раствора при температурах более низких, чем $102,6^\circ$, приводит к стабильному образованию в контрольном объеме только двуhydrата сульфата кальция. Выпаривание раствора при температурах выше $103,4^\circ$ приводит к стабильному образованию в контрольном объеме только полугидрата сульфата кальция. Опыты при промежуточных температурах $102,6$ — $103,4^\circ$ не отличаются стабильностью и однородностью получаемой твердой фазы. Максимально возможная погрешность в замере температуры в наших опытах составила $0,2+0,4^\circ$. Таким образом была получена температура равновесия системы двуhydrат — полугидрат — жидкая вода, равная $103\pm 0,4^\circ$.

Приведенная методика определения температуры равновесия смежных кристаллогидратов с жидкой водой обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее используемыми. Модификационный анализ и микроскопия не вызывают сомнений в определении природы получаемой твердой фазы. Поэтому достоверность результатов зависит только от точности определения температуры в контрольном объеме.

Аналогичные исследования были проведены для определения температуры равновесия системы полугидрат — ангидрит — жидкая вода. Данные различных авторов по этому вопросу лежат в очень широком интервале температур [1, 3]. В наших опытах получена температура равновесия системы полугидрат — ангидрит — жидкая вода, равная $165 \pm 5^\circ$.

1. *Апельтауэр Е.* Обработка гипсового камня и получение из него различных полуводных модификаций. — *Zem. — Kalk — Gips.*, 1958, N 6, S. 264—272; N 7, S. 304—316.
2. *Белянкин Д. С.* Вант-Гофф и дегидратация гипса. — *Природа*, 1933, № 34, с. 53—59.
3. *Юнг В. Н.* Введение в технологию цемента. — М.; Л.: Госстройиздат, 1938.—368 с.
4. *Kelly K. K., Southard J. C., Anderson G. T.* Thermodynamic properties of gypsum. — U. S. Bureau of mines: Techn. Papers, 1941.—625 p.

Институт технической теплофизики
АН УССР, Киев

Поступила 26.11.82

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ИТТРИЕМ

М. И. Иванов, Г. М. Лукашенко

Иттрий по металло-химическим свойствам во многом подобен «тяжелым» лантаноидам и обычно причисляется к редкоземельным металлам (РЗМ) иттриевой группы [1]. Поэтому в ходе исследований термодинамических характеристик бинарных сплавов РЗМ с серебром интересно рассмотреть и систему Ag—Y, которую ранее не изучали.

В данной работе исследованы термодинамические активности компонентов в сплавах серебра с иттрием при температуре 1346 К в области составов $0,230 \leq x_{Ag} \leq 0,881$ путем измерения давления пара интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена [2]. Давление пара твердого иттрия пренебрежимо мало по сравнению с давлением пара серебра (при 1346 К соответственно $3 \cdot 10^{-5}$ и 4 Па по данным [2—4]). Поэтому единственным летучим компонентом сплавов должно быть серебро, испаряющееся атомарно [2, 3]. Специальные опыты показали, что испарение чистого иттрия в виде мелкой стружки в условиях эксперимента не наблюдалось. Термодинамическую активность серебра рассчитывали по уравнению $a_{Ag} = v_{Ag}/v_{Ag}^0$, где v_{Ag}^0 и v_{Ag} — соответственно скорости испарения чистого жидкого серебра и сплава данного состава.

Методика измерений существенно не отличается от описанной в работе [5]. Все опыты проводили в вакууме с остаточным давлением менее 10^{-3} Па. Время изотермической экспозиции составляло 1—3,5 ч, коэффициент Клаузинга 0,525, площадь эффузионного отверстия $6,079 \cdot 10^{-7}$ м². Чистое серебро и все сплавы в каждой серии испарялись в строго одинаковых условиях.

Сплавы серебра с иттрием выплавляли в молибденовых тиглях (молибден практически не взаимодействует с иттрием при температуре опыта [6]) непосредственно в эффузионной камере при температуре 1500—1800 К из иттрия марки ИтМ-1 (99,98 % основного металла) после электронно-лучевой переплавки и серебра чистотой 99,99 %. Массу серебра, испарившегося в процессе нагрева и охлаждения камеры, определяли в специальных опытах с нулевой экспозицией (табл. 1). Погрешность определения активности оценивали с доверительной вероятностью 0,95, исходя из среднеквадратичных отклонений для массы испарившегося серебра δ_m . Принимали во внимание изменение состава