

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 669.55'891:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И АЗЕОТРОПИЯ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ ЦИНК–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 10.01.2020 г.

После доработки 13.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

На основании величин давления пара, определенных методом точек кипения, рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы Zn–Ca. Образование сплавов во всем интервале концентраций протекает с выделением тепла, сопровождается значительным упорядочением в системе по сравнению с идеальным раствором до концентрации ~70 ат. % Ca в сплаве и незначительным увеличением беспорядка при превышении указанной концентрации. На кривых зависимостей интегральных функций испарения при концентрации кальция ~85 ат. % присутствуют экстремумы: минимум изменения энтропии 85.48 Дж/(моль К) и максимум энтальпии 156.44 кДж/моль. На основании данных о величине давления пара компонентов диаграмма состояния Zn–Ca дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101.33 кПа) и в вакууме (1.33 и 0.7 кПа). Обнаружено существование нераздельно кипящей при температуре 1494°C жидкости с концентрацией кальция 93.2 ± 6.7 ат. %. С понижением давления (температуры кипения) состав азеотропной смеси незначительно смещается (в соответствии с законом Вревского) в сторону цинкового края диаграммы состояния, где цинку соответствует меньшая (118.6 кДж/моль) по сравнению с кальцием (153.7 кДж/моль) энтальпия испарения. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения системы Zn–Ca на металлы дистилляцией.

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

DOI: 10.31857/S0044457X20070235

ВВЕДЕНИЕ

Использование кальция в металлургических процессах восстановления тугоплавких редких элементов предполагает в нем минимальное содержание примесей, одной из которых может быть цинк. Рафинирование как цинка, так и кальция может быть осуществлено дистилляцией в вакууме, для этого необходимы сведения о термодинамике металлических растворов и парожидкостном равновесии в рассматриваемой системе. Однако количество термодинамических исследований системы Ca–Zn в ретроспективе нескольких десятков лет крайне ограничено.

Авторами [1] эффузионным методом Кнудсена определено давление пара цинка (p_{Zn}) над кристаллическим соединением $CaZn_2$ при температуре 385–500°C (658–773 K), представленное в виде зависимости: $\lg p_{Zn}$ [мм рт. ст.] = 15.47 – 12710 T^{-1} ($\ln p_{Zn}$ [Па] = 40.514 – 29266 T^{-1} пересчитано нами), здесь и далее T – температура, K. На основании величины

давления пара рассчитана теплота сублимации, равная $(58 \pm 6) \times 10^3$ ккал/моль (243.3 ± 25.2 кДж/моль).

В исследовании [2] аналогичным методом определено давление пара цинка над жидкими растворами с кальцием в интервале концентраций 32.6–92.4 ат. % (44.1–95.2 мас. %) Zn: при температуре 430–559°C (703–832 K) в начале интервала и 730–904°C (1003–1177 K) в конце. На основании величин давления пара определены термодинамические функции составляющих сплава, а также интерметаллических соединений $CaZn_{0.333}$, $CaZn_{0.571}$, $CaZn$, $CaZn_2$, $CaZn_{2.857}$, $CaZn_5$, $CaZn_{11}$ и $CaZn_{13}$. Для системы найдено незначительное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов, что не согласуется с наличием в системе большого количества интерметаллидов, сохраняющих, как правило, взаимодействие между разноименными металлами при расплавлении, а коэффициент термодинамической активности, по нашим расчетам, не зависит от температуры.

Позднее [3] в рамках теории регулярных растворов рассчитана энтальпия плавления соединения CaZn_2 , равная 9.23 кДж/моль, при этом температура плавления CaZn_2 занижена (688°C, 961 К) по сравнению с температурой (704°C, 977 К), указанной в справочных изданиях [4, 5].

Немногочисленные сведения о двойной системе $\text{Zn}-\text{Ca}$ обобщены в работе [6].

Авторами [7] при получении сплавов кальция и цинка из хлоридных расплавов электролитическим методом на основании величин деполяризации рассчитаны коэффициенты активности Ca в сплавах, содержащих 0.28–0.72 ат. % элемента, которые свидетельствуют о справедливости для них закона Генри.

Приведенные в работе [8] коэффициенты активности цинка при 827°C (1100 К) для сплавов, содержащих до 50 ат. % Ca , свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении растворов от закона Рауля.

Более поздние исследования системы $\text{Ca}-\text{Zn}$ посвящены термодинамическому моделированию [9–13], в том числе с использованием метода CALPAD, и оптимизации термодинамических параметров для различных фаз.

Термодинамические константы элементов, составляющих систему $\text{Zn}-\text{Ca}$, приведены в работах [14–17].

Представленные выше данные свидетельствуют о противоречивости результатов исследований и явной недостаточности физико-химических сведений о системе $\text{Zn}-\text{Ca}$, используемой в различных технологических процессах.

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

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи использовали значения термодинамической активности элементов, связанные известными зависимостями с термодинамическими константами раствора и определяемые как отношение давления насыщенного пара над раствором к давлению пара над чистым элементом.

В то же время суммарная величина давления пара компонентов над раствором, равная атмосферному давлению при некоторой температуре, соответствует температуре кипения этого раствора, а доля давления пара элемента в суммарном давлении, исходя из уравнения Клапейрона–Менделеева, соответствует мольной доле этого элемента в паре.

Объектом исследования были сплавы, содержание кальция в которых (остальное цинк) составляло, мас. %: 9.74, 20.44, 33.89, 52.02 и 74.86 (14.97, 29.53, 45.54, 63.88 и 82.93 ат. % соответственно).

Сплавы готовили нагреванием соответствующих количеств бидистиллированного кальция (99.9 мас. %) и цинка (99.99 мас. %) до температур, на 50°C (50 К) превышающих линию ликвидуса, в тонкостенных тиглях из ниобия с перемешиванием при расплавлении в атмосфере очищенного аргона. После охлаждения из-за смачивания расплавом внутренней поверхности тигля ниобий от слитка отделяли механически.

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

Для определения величины давления насыщенного пара использовали метод точек кипения (изотермический вариант), описанный нами ранее [18, 19] и подробно изложенный в [20], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

В связи с тем, что давление пара цинка при температуре его кипения 906°C (1179 К), по данным [15], в 2.11×10^2 раза превышает давление пара кальция при этой температуре, считали, что суммарное давление пара, определенное методом точек кипения, соответствует давлению насыщенного пара цинка.

Нагреваемые части установок, контактирующие с паровой фазой, были выполнены из кварцевого стекла. В качестве газа-заполнителя объема в методе точек кипения использовали аргон.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Температурную зависимость парциального давления пара цинка (p_{Zn}) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Затем, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации цинка (x_{Zn}) в сплаве, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара $\ln p_{\text{Zn}} [\text{Па}] = f(x_{\text{Zn}}, T)$. Аналогичное уравнение зависимости давления пара кальция (p_{Ca}) от состава и температуры имеет вид: $\ln p_{\text{Ca}} [\text{Па}] = f(x_{\text{Ca}}, T)$, где $p_{\text{Ca}} = p_{\text{Ca}}^{\circ} \gamma_{\text{Ca}} x_{\text{Ca}}$, а γ_{Ca} найдено численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема с исполь-

зованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [21, 22], связывающей $\ln \gamma_{Zn}$ и $\ln \gamma_{Ca}$:

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

здесь и далее p_{Ca}^o — давление насыщенного пара над элементарным кальцием, Па; γ_{Ca} — коэффициент активности кальция; γ_{Zn} — коэффициент активности цинка; x_{Ca} — содержание кальция в сплаве, мол. д.

Парциальные энтропии смешения кальция и цинка ΔS_{Ca}^{cm} , ΔS_{Zn}^{cm} найдены дифференцированием парциальной энергии смешения Гиббса $\overline{\Delta G_i^{cm}}$ по температуре: $\frac{\partial \overline{\Delta G_i^{cm}}}{\partial T} = -\overline{\Delta S_i^{cm}}$ с последующим вычислением парциальных энтальпий смешения $\overline{\Delta H_{Ca}^{cm}}$, $\overline{\Delta H_{Zn}^{cm}}$, где $\frac{\partial \overline{\Delta G_i^{cm}}}{\partial T} = -RT \ln a_i$.

Парциальные функции энтропии испарения $\Delta S_{Ca}^{исп}$, $\Delta S_{Ca}^{исп}$ найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса $\overline{\Delta G_i^{исп}} = -RT \ln a_i$ по температуре: $\frac{\partial \overline{\Delta G_i^{исп}}}{\partial T} = -\overline{\Delta S_i^{исп}}$ с последующим вычислением изменения парциальной энтальпии испарения компонентов $\overline{\Delta H_{Ca}^{исп}}$, $\overline{\Delta H_{Zn}^{исп}}$, 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 и цинка равна атмосферному или другому, соответствующему условиям вакуумных технологий.

Состав паровой фазы (концентрацию кальция y_{Ca} и цинка y_{Zn}) при температуре кипения определяли на основании уравнения Клапейрона–Менделеева как:

$$y_{Ca}(y_{Zn})[\text{мол.д.}] = \frac{n_{Ca}(n_{Zn})}{n_{Ca} + n_{Zn}} = \frac{p_{Ca}(p_{Zn})}{p_{Ca} + p_{Zn}},$$

где n_{Ca} и n_{Zn} — число молей кальция и цинка в паровой фазе; p_{Ca} и p_{Zn} — парциальные давления насыщенного пара кальция и цинка, Па.

Вследствие того, что снижение температуры при понижении давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высокий вакуум (0.01 Па) составляет, по нашим расчетам [23], $5.6 \times 10^{-30} \text{C}$, уменьшение температуры фазовых переходов

конденсированных систем при низком давлении при построении диаграммы не учитывалось. Границы фазовых переходов жидкость–пар в вакууме нанесены на диаграммы, на которых границы существования конденсированных фаз определены при атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины давления насыщенного пара над элементарным кальцием (p_{Ca}^o), определенные нами методом точек кипения, приведены в табл. 1 и соответствуют зависимости: $\ln p_{Ca}^o [\text{Па}] = (22.046 \pm 1.272) - (18483 \pm 1066)T^{-1}$, откуда температура кипения при атмосферном давлении равна 1484°C (1757 К). Полученные значения сильно отличаются от данных [15] и хорошо совпадают с результатами [8, 16, 17]. В частности, температура кипения кальция, определенная аналогичным образом [8], соответствует 1494°C , а в работе [17], где выполнена коррекция справочных данных с целью согласования температуры и теплоты испарения с температурной зависимостью давления пара простых веществ, равна 1484°C . Хорошее согласование величин давления пара кальция, по нашим данным и результатам [8, 16, 17], свидетельствует о достаточной надежности выполненных определений.

Величины парциального давления насыщенного пара цинка (p_{Zn}) над сплавами с кальцием аппроксимированы зависимостью:

$$\ln p_{Zn} [\text{Па}] = (-14857x_{Zn}^4 + 46122x_{Zn}^3 - 52090x_{Zn}^2 + 28936x_{Zn} - 22365)T^{-1} + 8.189x_{Zn}^4 - 9.574x_{Zn}^3 - 6.544x_{Zn}^2 + 8.91x_{Zn} + 22.634 + \ln x_{Zn}, \quad (1)$$

кальция:

$$\ln p_{Ca} [\text{Па}] = (-14857x_{Ca}^4 + 33115x_{Ca}^3 - 22825x_{Ca}^2 + 2038x_{Ca} - 15954 + 3694 \ln x_{Ca})T^{-1} + 8.189x_{Ca}^4 - 34.101x_{Ca}^3 + 48.641x_{Ca}^2 - 27.592x_{Ca} + 26.909 + 0.856 \ln x_{Ca}. \quad (2)$$

Величины давления пара элементарного цинка при разных температурах определены нами ранее [24] и совместно с экспериментально найденными и рассчитанными по уравнениям (1), (2) величинами давления пара цинка и кальция над растворами приведены в табл. 2. Общая погрешность определений вычислена как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры — 1, взвешивания — 0.1, давления — 0.5, аппроксимации экспериментальных данных — 5.13 и равна 6.73.

Из анализа данных табл. 2 видно, что наше допущение о преобладающем количестве цинка в

Таблица 1. Давление пара жидкого кальция

Температура, К (°С)	Давление пара Са, кПа (мм рт. ст.)		Погрешность аппроксимации, отн. %
	эксперимент	расчет	
1273 (1000)	1.73 (13)	1.857 (13.9)	-6.84
	2.00 (15)		+7.70
	1.73 (13)		-6.84
	2.13 (16)		+14.70
1473 (1200)	13.07 (98)	13.335 (100.0)	-1.99
	12.93 (97)		-3.04
	14.00 (105)		+4.99
	13.33 (100)		-0.04
			$ \Delta_{\text{ср}} = 5.77$

паровой фазе верно при понижении концентрации цинка в расплаве до 36.12 ат. % — концентрация кальция в паре не превышает 0.9–1.0 ат. %, что значительно ниже погрешностей эксперимента. При концентрации Zn в расплаве 17.07 ат. % (остальное кальций) количество цинка в паровой фазе снижается до 62.0–1.3 ат. %. Для жидких растворов цинк–кальций характерно сильное отрицательное отклонение от закона Рауля. Расчетная величина активности цинка (a_{Zn}) в расплаве ука-

занной концентрации при 1173 К (900°С) и в паровой фазе, полностью представленной цинком, равна 5×10^{-3} . Снижение в паре реального содержания цинка до 62.0–61.3 ат. % влечет за собой уменьшение a_{Zn} до $(3.05\text{--}3.06) \times 10^{-3}$, что практически незначимо и в дальнейших расчетах не учитывалось.

Интегральные и парциальные термодинамические функции смешения — изменения энтропии и энтальпии, рассчитанные на основании величин активности компонентов сплава, — отображены на рис. 1, 2. Там же приведены термодинамические функции, рассчитанные нами на основании данных работ [2, 8].

Видно, что образование сплавов сопровождается значительным упорядочением в системе по сравнению с идеальным раствором до концентрации ~70 ат. % Са в сплаве и незначительным увеличением беспорядка при превышении указанной концентрации. Парциальная энтропия смешения кальция в указанном интервале имеет отрицательную величину, что свидетельствует о присутствии в жидком сплаве ассоциатов и согласуется с наличием ряда конденсированных интерметаллических соединений кальция и цинка на диаграмме состояния. Результаты исследования [2] расположены значительно выше интервала погрешностей при определении интегральной функции в нашем исследовании, а значения парциальной энтропии смешения цинка, рассчитанные нами на основании данных [8], значительно превышают величины для идеального раствора. Последнее не соответствует упорядочению при наличии соединений Са с Zn и не коррелирует с отрицательными величинами энтальпии смешения (рис. 2), свидетельствующими об экзотермическом характере образования сплавов.

Термодинамические функции испарения, рассчитанные на основании парциального давления

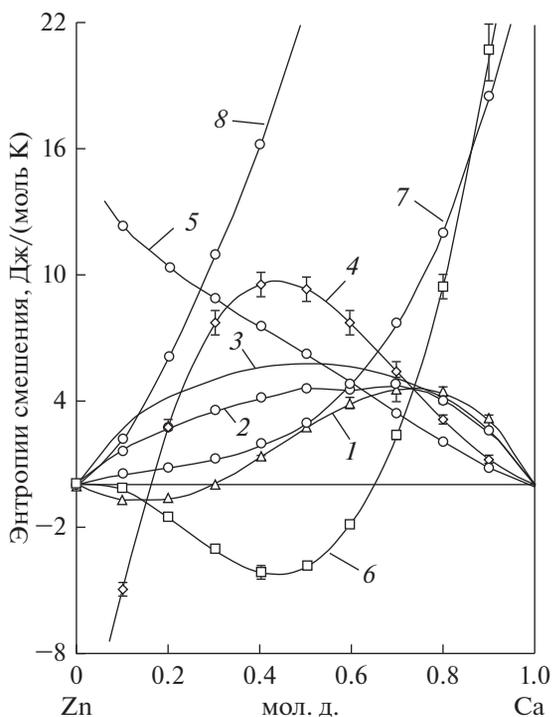


Рис. 1. Зависимость интегральных (1–3) и парциальных (4–8) энтропий смешения от состава сплава: 1 — наши данные; 2 — [2]; 3 — для идеальных растворов; 4, 5 — кальций; 4, 6 — наши данные; 5 — [2]; 6–8 — цинка; 6 — наши данные; 7 — [2]; 8 — [8].

Таблица 2. Давление пара цинка и кальция в системе цинк–кальций

Содержание в сплаве, мол. д.		Температура, К (°C)	Давление пара Zn, кПа		Давление пара Ca (расчет), кПа	Погрешность аппроксимации, отн. %
Zn	Ca		эксперимент	расчет		
1.0	—	873 (600)	1.47	1.46	—	+0.55
			1.33			—9.03
			1.60			+9.45
		1073 (800)	30.80	30.66	—	+0.45
			29.33			—4.34
			32.00			+4.37
0.8503	0.1497	1023 (750)	10.26	10.01	1.36×10^{-5}	+2.53
			9.33			—6.77
			9.13			—8.76
		1173 (900)	65.33	63.92	1.88×10^{-3}	+2.21
			61.81			—3.29
			56.69			—11.30
0.7047	0.2953	973 (700)	34.20	3.61	5.76×10^{-4}	—5.18
			38.10			+5.63
			36.30			+0.64
		1173 (900)	51.87	53.27	2.33×10^{-2}	—2.63
			54.40			+2.12
			53.55			+0.52
0.5446	0.4554	973 (700)	2.13	2.33	1.17×10^{-3}	—8.58
			2.27			—2.58
			2.53			+8.58
		1223 (950)	62.13	66.19	8.08×10^{-2}	—6.14
			65.46			—1.11
			71.40			+7.06
0.3612	0.6388	1173 (900)	11.33	11.56	1.02×10^{-1}	—1.99
			12.13			+4.93
			11.24			—2.81
		1273 (1000)	34.26	35.60	3.78×10^{-1}	—3.76
			34.13			—4.13
			38.41			+7.89
0.1707	0.8293	1173 (900)	0.53	0.49	0.30	+8.16
			0.40			—18.03
			0.48			—1.64
		1273 (1000)	1.60	1.71	1.08	—6.49
			1.73			+1.11
			1.87			+9.29

 $|\Delta_{\text{сп}}| = 5.13$

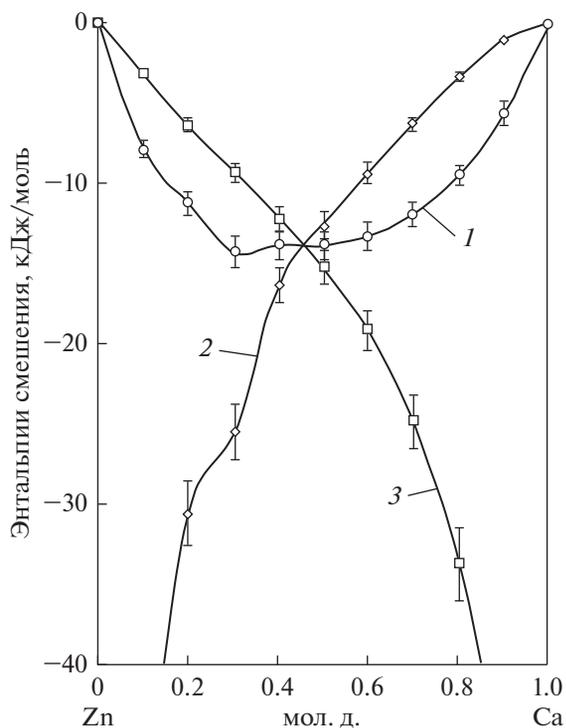


Рис. 2. Зависимость интегральной (1) и парциальных (2, 3) энтальпий смешения от состава сплава: 2 – кальция; 3 – цинка.

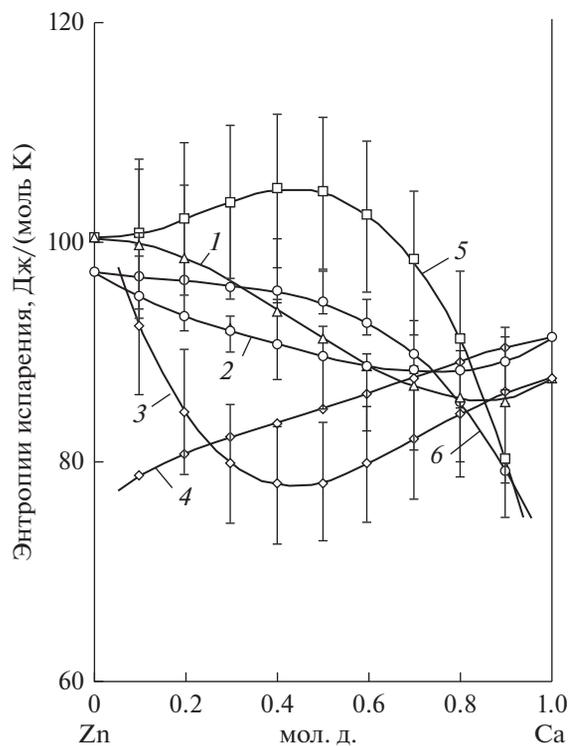


Рис. 3. Зависимость интегральных (1, 2) и парциальных (3–6) энтропий испарения от состава сплава: 3, 4 – кальция; 5, 6 – цинка; 1, 3, 5 – наши данные; 2, 4, 6 – [2].

насыщенного пара компонентов, приведены на рис. 3, 4.

Кривые зависимостей интегральных функций испарения при концентрации кальция ~85 ат. % содержат экстремумы: минимум изменения энтропии 85.5 ± 5.7 Дж/(моль К) и максимум энтальпии 156.4 ± 10.5 кДж/моль, что близко, как будет показано ниже, к составу обнаруженной азеотропной смеси (93.2 ат. % Ca). Минимум энтропии на кривой, рассчитанной на основании результатов исследования [2], значительно смещен в область меньших концентраций кальция.

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин парциального давления насыщенного пара компонентов расплава рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара системы Zn–Ca с дополнением диаграммы состояния [4, 5] фазовыми переходами жидкость–пар (рис. 5) при атмосферном (101.33 кПа) и низких давлениях, соответствующих условиям вакуум-термических технологий (1.33 и 0.7 кПа).

При расчете состава паровой фазы использованы величины парциального давления пара из аппроксимирующей зависимости для цинка и уравнения зависимости давления пара кальция, найденные в результате интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема.

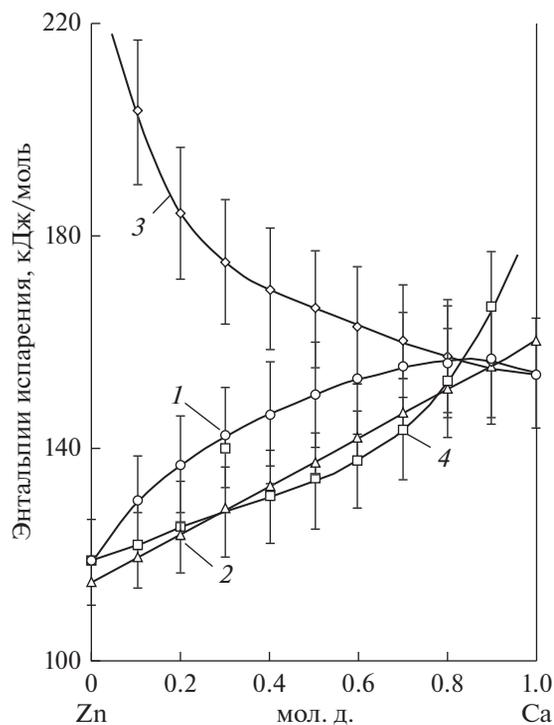


Рис. 4. Зависимость интегральных (1, 2) и парциальных (3, 4) энтальпий испарения от состава сплава: 3 – кальция; 4 – цинка; 2 – [2].

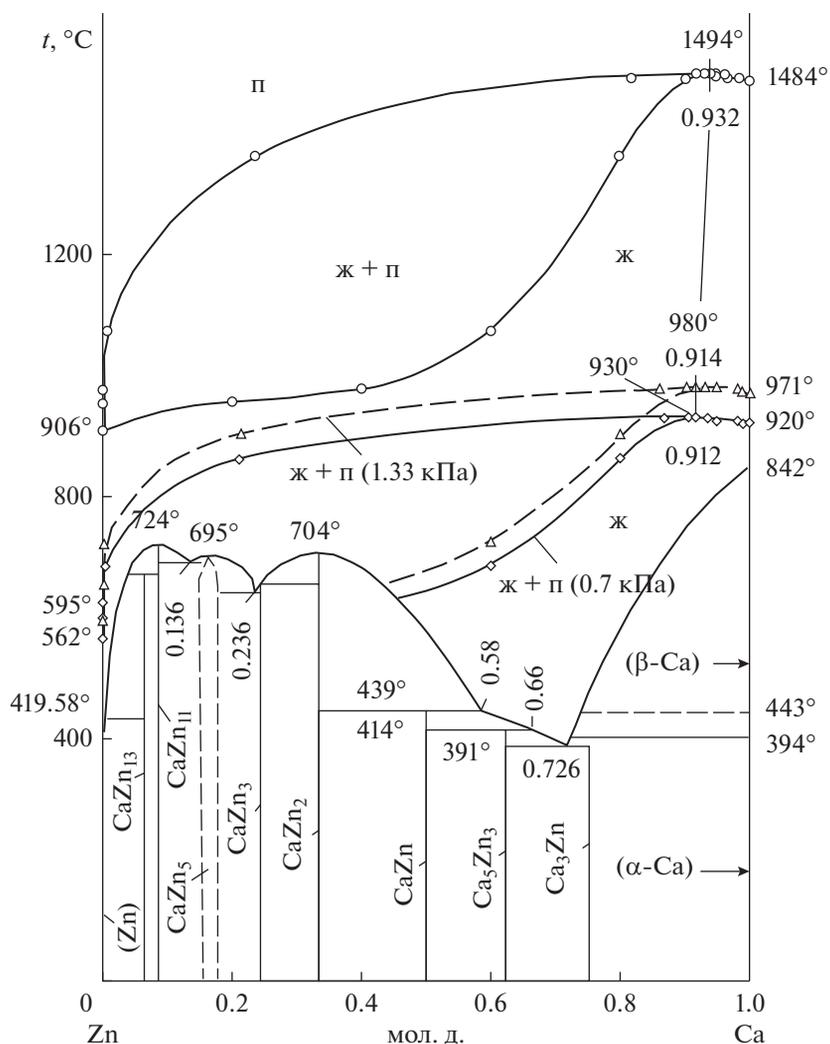


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Zn–Ca.

На фазовой диаграмме при атмосферном давлении присутствует азеотропная смесь, имеющая в своем составе 93.2 ± 6.3 ат. % Ca, с температурой кипения 1494°C . Понижение давления до 1.33 и 0.7 кПа сопровождается сдвигом состава азеотропной смеси в сторону более высокой концентрации цинка, что находится в соответствии со вторым законом Вревского [25]: 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 кальция (153.7 ± 8.9 кДж/моль) больше, чем цинка (118.6 ± 8.0 кДж/моль).

Состав нераздельно кипящей жидкости при 1.33 кПа соответствует 91.4 ± 6.1 ат. % кальция при температуре кипения 980°C , а при 0.7 кПа – 91.2 ± 6.1 ат. % кальция при 930°C .

Температура кипения нераздельно кипящих металлических растворов ($t_{\text{к}}^{\text{аз}}$) понижается с уменьшением давления в системе и линейно зависит от изменения состава азеотропа ($x_{\text{Ca}}^{\text{аз}}$, мольная доля кальция в сплаве): $t_{\text{к}}^{\text{аз}} (^\circ\text{C}) = -28341x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} + 3419.8$ и $T_{\text{к}}^{\text{аз}} (\text{K}) = 28341x_{\text{Ca}}^{\text{аз}} - 3692.8$.

Исходя из границ областей сосуществования жидкости и пара при низких давлениях на диаграмме состояния, разделение системы цинк–кальций на элементы дистилляцией не может быть технологически реализовано. Возможно разделение сплавов цинкового края диаграммы состояния на элементный цинк и азеотропную смесь при повторении циклов дистилляция–конденсация. Дистилляционное разделение сплавов с большей концентрацией кальция, чем состав нераздельно кипящих растворов, практически

невозможно из-за вырожденной по температуре области сосуществования расплава и пара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании парциальных величин давления пара кальция и цинка, определенных методом точек кипения (изотермический вариант), рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции смещения и испарения расплавов системы цинк–кальций, представленные в виде графических зависимостей для всего интервала концентраций.

Образование сплавов сопровождается значительным упорядочением в системе по сравнению с идеальным раствором до концентрации ~70 ат. % Са в сплаве и незначительным увеличением беспорядка более указанной концентрации. Парциальная энтропия смещения кальция в указанном интервале имеет отрицательную величину, что свидетельствует о присутствии в жидком сплаве ассоциатов и согласуется с наличием ряда конденсированных интерметаллических соединений кальция и цинка на диаграмме состояния.

Энтальпия смещения отрицательна во всем интервале концентраций элементов системы, что свидетельствует об экзотермическом характере образования сплавов.

На основании данных о величине давления насыщенного пара компонентов сплава диаграмма состояния Zn–Са дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101.33 кПа) и в вакууме (1.33 и 0.7 кПа). Обнаружено существование нераздельно кипящей при температуре 1494°C жидкости с концентрацией кальция 93.2 ат. %. С понижением давления (температуры кипения) состав азеотропной смеси смещается в сторону цинкового края диаграммы состояния, что согласуется с законами Вревского.

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulze G.E.R., Werncke U. // Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften. 1963. Bd. 5. H. 2. S. 68.
2. Chiotti P., Hecht R.J. // Trans. Met. Soc. 1967. V. 239. № 4. P. 536.
3. Бурyleв Б.П. // Термодинамические и термохимические константы. М.: Наука, 1970. С. 32.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
6. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. N.Y.: ASM, 1973. 558 p.
7. Журавлев В.И., Волкович А.В., Журков Г.Н. // Физ. химия и электрохимия редк. и цв. мет.: Тез. докл. 7 кол. семин. Апатиты, 1992. С. 38.
8. Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press, 2000. V. 3. 547 p.
9. Brubaker C.O., Zi-Kui Liu // Calpad. 2001. V. 25. № 3. P. 381. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00057-8)
10. Yu Zhong, Koray Ozturk, Zi-Kui Liu // J. Phase. Equilibria. 2003. V. 24. № 4. P. 340.
11. Spencer P.J., Pelton A.D., Youn-Bae Kang et al. // Calpad. 2008. V. 32. № 2. P. 423. <https://doi.org/j.calphad.200803.01>
12. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
13. Шилов И.Ю., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090216>
14. Мурадов В.Г. // Ученые записки Ульяновского государственного педагогического института. 1964. Т. 18. № 5. С. 64.
15. Schürmann E., Schmid R. // Arch. Eisenhüttenw. 1975. Bd. 46. № 12. S. 773.
16. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 63 с.
17. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Осанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.
18. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 2005. № 3. С. 22.
19. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 975.
20. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Бурабаева Н.М., Kerimshie A.S. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 5. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050256>
21. Rao Y.K. // Met. Trans. 1983. V. B14. № 1–4. P. 308.
22. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 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. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Марки И.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1392.
25. Вревский М.С. Работы по теории растворов. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1953. 335 с.