

УДК 661.852:669.643:66.048.1–982

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ Zn–Ag СПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2021 г. А. А. Королев^а, К. Л. Тимофеев^{а, б}, Г. И. Мальцев^{а, *}^аАкционерное общество “Уралэлектромедь”, Верхняя Пышма, Россия^бНегосударственное частное образовательное учреждение высшего образования
“Технический университет УГМК”, Верхняя Пышма, Россия

*e-mail: maltsewg@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

При рафинировании черного свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП), содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применить вакуумную перегонку, являющуюся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии. Для предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы. Цель работы состоит в расчете равновесных состояний “газ–жидкость” *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры (T – x) при заданном давлении для бинарных сплавов Zn–Ag при вакуумной перегонке на основе моделей *MIVM* (*molecular interaction volume model*) и упрощенной – *SMIVM* (*simple molecular interaction volume model*), включающей меньшее число изменяющихся параметров системы, в частности, при фиксированных значениях координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов. В результате подтверждена адекватность модели *SMIVM* в используемом расчетном методе. Получена оригинальная информация о влиянии температуры и остаточного давления в системе на степень возгонки и разделения металлов из Zn–Ag сплавов переменного состава. Определены величины давления насыщенного пара (Па) для цинка $p_{Zn}^* = 5.79 \cdot 10^2 - 3.104 \cdot 10^4$ и серебра $p_{Ag}^* = 5.25 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ при $T = 823 - 1073$ К. Большие различия в величинах p_{Zn}^* и p_{Ag}^* обуславливают высокие значения коэффициента разделения $\lg \beta_{Zn} = 8.32 - 12.18$ и предполагают возможность отдельного выделения возгонкой цинка в газовую фазу ($\beta_{Zn} > 1$) и концентрирование серебра в жидкой фазе. Увеличение содержания мольных долей серебра в составе сплава от 0.1 до 0.9 и температуры системы с 823 до 1073 К приводит к росту мольной доли серебра в газовой фазе с $1 \cdot 10^{-15}$ до $8.5 \cdot 10^{-7}$. Для равновесного состояния жидкой и газовой фаз системы Zn–Ag рассчитаны величины термодинамических функций: $G_m^E = 0.08 - 1.36$ кДж/моль; $-H_m^E = 1.52 - 5.73$ кДж/моль; $S_m^E = 1.57 - 5.38$ Дж/моль · К. Равновесные фазовые диаграммы *VLE* Zn–Ag сплава могут быть использованы на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для технологии вакуумной перегонки, а также для выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения Zn- и Ag-содержащих продуктов заданного состава.

Ключевые слова: цинк, серебро, равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, обычная (*MIVM*) и упрощенная (*SMIVM*) модели взаимодействия

DOI: 10.31857/S0235010621020043

ВВЕДЕНИЕ

При очистке черногого свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП), содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применить вакуумную перегонку, являющуюся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии [1, 2]. Предварительный анализ поведения полиметаллических сплавов в процессе дистилляции, в частности, состав продуктов возгонки и степень разделения компонентов сплава при заданных значениях температуры и давления осуществляют при помощи рассчитанных равновесных фазовых диаграмм *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), например, температура–состав “*T–x*” и давление–состав “*P–x*”. Возможность разделения компонентов сплавов методом возгонки обусловлена различием в давлении насыщенных паров чистых металлов (P^*) при одинаковой температуре и характеризуется коэффициентами разделения (β) при распределении металлов между газовой и жидкой фазами [3]. Для определения β необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов (γ_i, γ_j) в зависимости от температуры и состава сплава [4] с использованием соответствующей модели *MIVM* [5]. При расчете используют значения координационных чисел (Z), молярных объемов (V_m) и потенциальных энергий парного взаимодействия (B) компонентов сплава [6]. Диаграммы *VLE* помогают выявить вероятностные диапазоны температуры и давления процесса дистилляции, соответствующие заданной степени разделения компонентов исходного сплава и составу образующихся конденсата и огарка. В ряде предыдущих исследований [7–9] *MIVM* использовали для прогнозирования термодинамических свойств сплавов, с констатацией их надежности для различных цветных металлов – компонентов сплавов. Поскольку процесс расчета *MIVM* является относительно сложным, особенно расчет первых координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов, использовали метод прогнозирования, включающий меньшее число параметров системы, так называемый упрощенный *MIVM* или *SMIVM*. Таким образом, в данной работе активность компонентов сплавов Zn–Ag и фазовые диаграммы *VLE* были рассчитаны с использованием двух моделей – *MIVM* и *SMIVM*. Важно подтвердить возможность использования модели *SMIVM* в расчетном методе, позволяющем точно и быстро определять *VLE* при вакуумной перегонке. Фазовые диаграммы *VLE*, полученные в этом исследовании, обеспечивают интуитивно понятный и простой способ прогнозирования распределения компонентов Zn–Ag сплавов между фазами, в зависимости от состава изделий, температуры и давления в системе вакуумной перегонки. Оптимальные параметры процесса можно оперативно получить из *VLE* фазовых диаграмм.

Целью работы являлось исследование влияния температуры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения цинка и серебра из состава СП, а также прогнозирование качественного и количественного составов фаз вакуумной возгонки компонентов Zn–Ag сплава посредством расчета равновесных диаграмм “жидкость–газ”, учитывающих зависимость состава образующихся продуктов возгона от температуры (*T–x*), с применением *MIVM* и *SMIVM*.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТА

Летучесть (фугитивность) каждого компонента в газовой и жидкой фазах равны, когда система достигает равновесия. Соотношение общего равновесия для *VLE* может быть выражено следующим образом [10]:

$$\hat{\phi}_i(y_i p) = \phi_i^{\text{sat}}(x_i \gamma_i) \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right], \quad (1)$$

где ϕ_i^{\wedge} и ϕ_i^{sat} – коэффициенты летучести (фугитивности) i -компонента в газовой фазе и при давлении насыщенного пара; x_i и y_i – молярные доли жидкой и газовой фазы i -компонента; p и T – общее давление и температура в равновесной системе; γ_i – коэффициент активности в жидкой фазе; p_i^{sat} – давление насыщенного пара чистого i -компонента при температуре T ; V_i^L – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная.

При низком давлении ($p \leq 1330$ Па), используемом в данном исследовании, коэффициент Пойнтинга $\exp\left[\frac{V_i^L(P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right] \approx 1$. В добавлении, газовая фаза может рассматриваться как идеальный газ и зависимостью фугитивности жидкой фазы от давления можно пренебречь. Уравнение (1) может быть выражено следующим образом:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2)$$

Если жидкая смесь идеальна, то по закону Рауля $\gamma_i = 1$. Для бинарного сплава i - j :

$$x_i + x_j = 1, \quad y_i + y_j = 1, \quad (3)$$

$$p = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j (1 - x_i). \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) можно выразить x_i и y_i , как:

$$x_i = \frac{P - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}{p_i^{\text{sat}} \gamma_i - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}, \quad y_i = \frac{p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i}{P}. \quad (5)$$

Модель *MIVM* считается одной из наиболее удобных и надежных [11–13]. Однако, до сих пор ее практическое применение было затруднено из-за сложного процесса расчета координационных чисел (Z) и отсутствия молярных объемов в жидком состоянии (V_i^L) некоторых компонентов (например, С, Та, V_2O_5 , Cu_2S , $CaSiO_3$). Упрощение *MIVM* достигнуто путем придания обоим Z_i и Z_j значений, равных 10, и заменой молярного объема i -компонента в жидком состоянии на его молярный объем в твердом состоянии (V_i) [14, 15].

При расчете *VLE* коэффициент активности компонента в жидкой фазе является существенным параметром. Согласно *MIVM*, молярный избыток энергии Гиббса G_m^E жидкой смеси i - j можно представить, как [16, 17]:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln\left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}}\right) + x_j \ln\left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}}\right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}}\right), \quad (6)$$

где x_i и x_j – молярные доли i - и j -компонентов; Z_i и Z_j – первые координационные числа, V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы i - и j -компонентов в жидкой фазе; B_{ij} и B_{ji} – параметры потенциальной энергии парного взаимодействия (ур. (7)); R – универсальная газовая постоянная.

Значения B_{ij} и B_{ji} из уравнения (6) определяются выражениями:

$$B_{ij} = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{kT}\right)\right], \quad B_{ji} = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

где k – константа Больцмана; ϵ_{ij} , ϵ_{ii} и ϵ_{jj} – потенциальные энергии парного взаимодействия i - j , i - i , j - j систем, где $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Координационное число определяли следующим образом [18]:

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp\left(\frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (8)$$

где $\rho_i = N_i/V_i = 0.6022$ – молекулярная плотность; V_i – мольный объем и N_i – число молекул, ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; $Z_c = 12$ – координационное число плотной упаковки, T – температура жидкого металла, K ; R – газовая постоянная; $r_{oi} = 0.918d_{covi}$ – доля атомного ковалентного диаметра (d_{covi}); $r_{mi} = \sigma_i$, где σ_i – атомный диаметр.

Для бинарной смеси i – j , с помощью термодинамического соотношения $(\partial G_m^E/\partial x_i)_{T,p,x_j \neq i}$, коэффициенты активности i - и j -компонентов могут быть получены из уравнения (6), соответственно, как:

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{V_{m,i}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) + x_j \left(\frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2 \left[\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right]}{2}, \quad (9)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left(\frac{V_{m,j}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) + x_i \left(\frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) - \frac{x_i^2 \left[\frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right]}{2}. \quad (10)$$

Необходимые двоичные параметры B_{ij} и B_{ji} могут быть рассчитаны из уравнений (10) и (11) с помощью метода Ньютона–Рафсона, если коэффициенты активности бесконечного разбавления, а именно: γ_i^∞ и γ_j^∞ , бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов, например, V_{mi} и Z_i , доступны.

Значения B_{ij} и B_{ji} при любой температуре могут быть рассчитаны из уравнения (11) предполагая, что $-\left(\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{k}\right)$ и $-\left(\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{k}\right)$ в уравнении (7) не зависят от температуры:

$$B_{ij(2)} = B_{ij(1)}^{T(1)/T(2)}, \quad B_{ji(2)} = B_{ji(1)}^{T(1)/T(2)}. \quad (11)$$

Координационное число Z_i жидких металлов может быть рассчитано из уравнения (8), однако, это несколько сложнее, поскольку ряд параметров, включая молекулярные объемы для некоторых компонентов, отсутствует в литературе. Следовательно, упрощение $MIVM$ необходимо для расширения области его применения, поскольку метод прогнозирования, включающий только некоторые параметры, является необходимым.

Фактически, в решеточной теории растворов Z имеет одно и то же постоянное значение между 6 и 12. Кроме того, $Z \approx 10$ для типичных жидкостей в обычных условиях [11, 15, 17, 19]. Установлено, что разница между координационными числами компонентов незначительно влияет на точность прогнозирования $MIVM$ [11]. Однако лучшие результаты получены, когда Z близко к 10. Таким образом, в целях упрощения $MIVM$ значения Z_i и Z_j могут быть равны 10. Кроме того, молярный объем i -компонента в жидком состоянии V_{mi} может быть заменен его молярным объемом в твердом со-

стоянии V_i [11, 12], поскольку разность плотностей для вещества между жидким и твердым состояниями небольшая, то уравнение (7) можно упростить:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_i x_j \left(\frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right). \quad (12)$$

Уравнения (9) и (10) также можно упростить до следующего вида:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - \left(\frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} + \frac{x_j V_i B_{ij}}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_j^2 \left(\frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right), \quad (13)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \left(\frac{x_j V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} + \frac{x_i V_j B_{ji}}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - 5x_i^2 \left(\frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right). \quad (14)$$

Уравнения (13), (14), относящиеся к *SMIVM*, не содержат координационного числа чистого компонента, что делает эту модель более удобной, по сравнению с *MIVM*.

Давление насыщенных паров чистых компонентов, необходимое для расчета *VLE*, может быть получено следующим образом [3–5]:

$$\lg p^{\text{sat}} = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (15)$$

где p^{sat} – давление насыщенных паров чистого компонента в Па; T – абсолютное значение температуры, К; коэффициенты A – D являются константами испарения [20].

Сравнили значения содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах, полученных по моделям *SMIVM* и *MIVM*. Для этого были вычислены показания среднего относительного (S_i) и среднего квадратичного отклонений (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}}{x(y)_{i,SMIVM}} \right| \cdot 100\%, \quad (16)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}]^2 \right]^{0.5}, \quad (17)$$

где $x(y)_{i,SMIVM}$ и $x(y)_{i,MIVM}$ – значения содержания i -компонента в жидкой (x) и газовой (y) фазах, рассчитанные по моделям *SMIVM* и *MIVM*; n – количество рассчитанных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные характеристики Zn–Ag сплава приведены в табл. 1.

Цинк легко возгоняется (высокие значения $p_{\text{Zn}}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па) в отличие от серебра (низкие значения $p_{\text{Ag}}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па), которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией (табл. 2). Возможность отделения Zn от Ag из их сплава вакуумной дистилляцией характеризуется коэффициентом разделения (β), для расчета которого используют коэффициенты активности (табл. 3, 4).

Таблица 1. Значения параметров $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$ сплава Zn–Ag

<i>i–j</i> сплав	<i>T</i> , К	$\gamma_{Zn}^\infty / \gamma_{Ag}^\infty$		<i>B</i>		<i>Z</i>	
				<i>B</i> _{Zn–Ag}	<i>B</i> _{Ag–Zn}	Zn	Ag
Zn/Ag	1300	1.03/1.53		0.5236	1.395	11.04	10.61
Металл	– <i>A</i>	– <i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>V</i> _{<i>m</i>} = <i>f</i> (<i>T</i>), см ³ /моль		
Zn	6620	1.255	–	14.465	9.2[1 + 2.065 · 10 ^{–4} (<i>T</i> – 273)]		
Ag	14400	0.85	–	11.7	11.6[1 + 0.98 · 10 ^{–4} (<i>T</i> – 234)]		

Таблица 2. Рассчитанные давления паров Zn и Ag

<i>T</i> , К	<i>p</i> _{Zn} [*] , Па	<i>p</i> _{Ag} [*] , Па	<i>p</i> _{Zn} [*] / <i>p</i> _{Ag} [*]
823	5.79 · 10 ²	5.31 · 10 ^{–9}	1.09 · 10 ¹¹
923	3.73 · 10 ³	3.79 · 10 ^{–7}	9.84 · 10 ⁹
1023	1.65 · 10 ⁴	1.16 · 10 ^{–5}	1.42 · 10 ⁹
1073	3.10 · 10 ⁴	5.05 · 10 ^{–5}	6.14 · 10 ⁸

Значения $\beta_{Zn} > 1$, поскольку содержание Zn в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{Zn} \gg x_{Zn}$). Цинк концентрируется в газовой фазе, а серебро – в кубовом остатке ($x_{Ag} \gg y_{Ag}$), что разделяет исходный сплав Zn–Ag на цинк и серебро.

Коэффициент разделения цинка и серебра возрастает ($\lg \beta_{Zn} = 8.32–12.2$) по мере снижения температуры процесса (1073–823 К) и доли серебра ($x_{Ag} = 0.9–0.1$) в составе бинарного сплава (рис. 1). Данные по количественному составу продуктов дистилляции представлены на рис. 2 и в табл. 5.

Цинк можно отделить от серебра возгонкой при температуре $\leq 550^\circ\text{C}$. Исходя из состава сплава (x_{Ag}) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке не будет превышать заданную величину: для x_{Ag} (ат. %/мас. %) равного 10/16.5 при 600°C значения y_{Ag} (ат. %/мас. %) составляют $24 \cdot 10^{-12}/39.6 \cdot 10^{-12}$, а для 800°C – y_{Ag} (ат. %/мас. %) достигает $1300 \cdot 10^{-12}/$

Таблица 3. Рассчитанные значения коэффициентов активности Zn и Ag в расплаве

<i>T</i> , К	γ	<i>x</i> _{Zn}				
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	γ_{Zn} γ_{Ag}	0.149	0.271	0.475	0.751	0.972
		0.966	0.733	0.460	0.189	0.070
923		0.218	0.364	0.576	0.819	0.982
		0.981	0.824	0.558	0.307	0.180
1023		0.295	0.456	0.663	0.870	0.989
		0.984	0.859	0.643	0.430	0.333
1073		0.334	0.500	0.701	0.891	0.992
		0.986	0.874	0.681	0.490	0.418

Таблица 4. Рассчитанные значения коэффициента разделения Zn и Ag ($\lg \beta_{Zn}$)

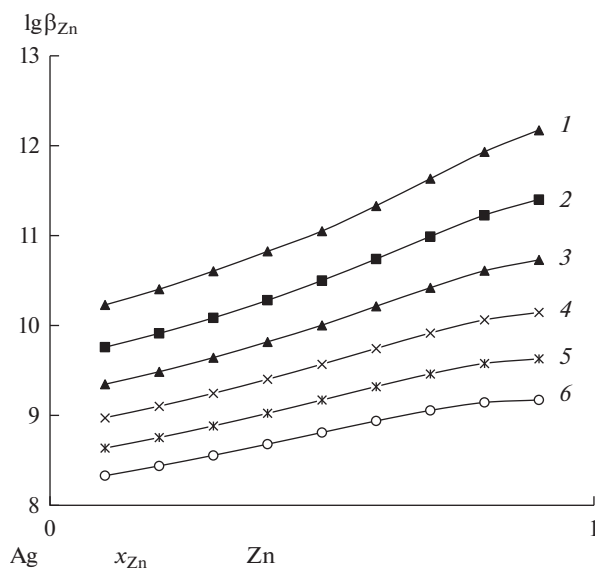
T, K	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	10.2	10.6	11.1	11.6	12.2
923	9.34	9.64	10.0	10.4	10.7
1023	8.63	8.88	9.16	9.46	9.62
1073	8.32	8.55	8.80	9.05	9.16

Таблица 5. Рассчитанные значения $y_{Ag} \cdot 10^{-11}$ сплава Zn–Ag

T, K	x_{Zn}				
	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
823	1.1	0.9	0.7	0.5	0.3
923	9.9	8.9	7.9	6.9	5.9
1023	80	75	70	65	60
1073	200	184	165	147	130

$2145 \cdot 10^{-12}$. В этом случае, при увеличении температуры возгонки на 200°C содержание серебра в конденсате цинке возрастает более, чем в 50 раз.

Активности Zn и Ag (a_{Zn} , a_{Ag}) в расплаве определены с использованием рассчитанных значений коэффициентов активности этих компонентов (γ_{Zn} , γ_{Ag}) (рис. 3, табл. 3) [19, 20].

**Рис. 1.** Значения $\lg \beta_{Zn}$ при вакуумной дистилляции бинарного сплава при T, K: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6).

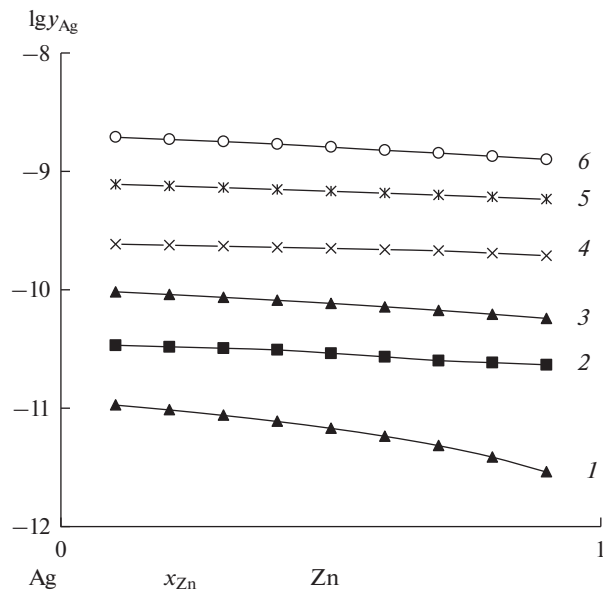


Рис. 2. Равновесная диаграмма “жидкость–газ” Zn–Ag сплава при T , К: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6).

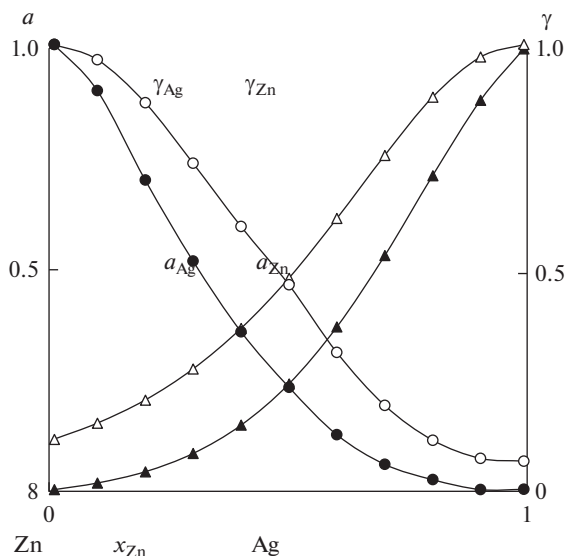


Рис. 3. Активности (a) и коэффициенты активности (γ) компонентов Zn–Ag сплава при температуре 823 К.

При построении “ T – x ” диаграммы бинарной системы Zn–Ag для каждой фиксированной температуры подбирали состав сплава (x_{Zn}), при котором сумма парциальных давлений цинка и серебра уравнивала внешнее давление (табл. 6, рис. 4а) [21–26].

Таблица 6. Рассчитанные значения $T_{\text{liq}}, y_{\text{Ag}}$ Zn–Ag сплава для “ $T-x$ ” диаграмм

P , Па	x_{Zn}	0.01	0.03	0.05	0.90	0.95	0.97	0.99
133	T_{liq}, K	1103	1027	993	764	761	760	759
	y_{Ag}	$(85.2-3.2) \cdot 10^{-8}$			$\leq 6.2 \cdot 10^{-15}$			
13.3	T_{liq}, K	961	903	876	682	678	677	676
	y_{Ag}	$(11.3-0.42) \cdot 10^{-8}$			$\leq 1 \cdot 10^{-15}$			
1.33	T_{liq}, K	852	806	785	615	612	611	610
	y_{Ag}	$(15.3-0.56) \cdot 10^{-9}$			$\leq 1 \cdot 10^{-16}$			

Установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Zn и Ag: для получения конденсата цинка при давлении 133 Па · с содержанием серебра не более $8.5 \cdot 10^{-8}$ достаточно температуры ~ 1100 К. При давлении не более 13 Па и температуре 960 К количество серебра в жидкой фазе (x_{Ag}) больше, чем при $13 \leq P \leq 133$ Па

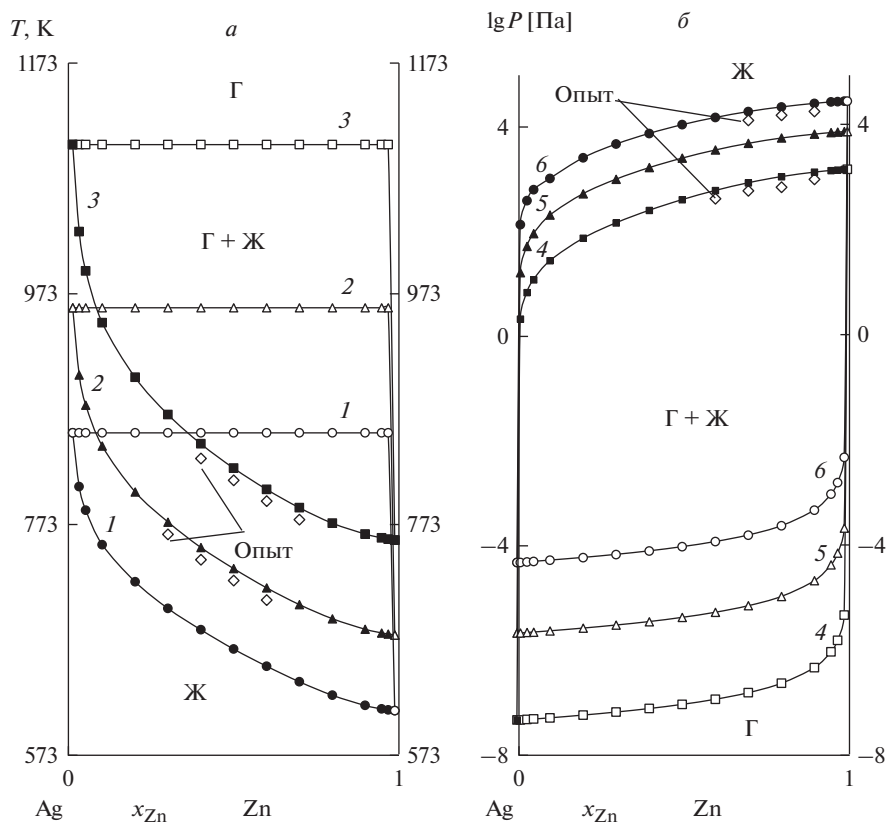


Рис. 4. Фазовые диаграммы “ $T-x$ ” (а) и “ $P-x$ ” Zn–Ag сплава при давлении, Па: 1.33 (1); 13.33 (2); 133.3 (3), и температуре, К: 873 (4); 973 (5); 1073 (6).

Таблица 7. Рассчитанные значения $P_i \cdot 10^3$ (Па) Zn–Ag сплава

T, К	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	0.028	0.148	0.409	0.856	1.37
973	0.21	1.01	2.53	4.83	7.23
1073	1.04	4.66	10.9	19.4	27.7

Таблица 8. Значения y_{Zn} , P_g (Па), γ_{Zn} , $\gamma_{Ag} = 1.0$ для “P–x” диаграмм Zn–Ag сплава

T, К	y_{Zn}	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	$x_{Zn} \cdot 10^{-11}$	3.5	13.5	31.5	73.5	284.0
	γ_{Zn}	0.104				
	$P_g \cdot 10^{-7}$	0.564	0.725	1.02	1.69	5.09
973	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	1.23	4.75	11.1	25.8	99.2
	γ_{Zn}	0.255				
	$P_g \cdot 10^{-6}$	2.55	3.28	4.59	7.66	22.9
1073	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	4.0	15.4	35.9	83.8	322
	γ_{Zn}	0.455				
	$P_g \cdot 10^{-5}$	5.62	7.23	10.1	16.9	50.6

и $960 \leq T \leq 1103$ К, что свидетельствует о благоприятном воздействии низкого остаточного давления в системе на эффективность возгонки цинка при заданной температуре.

Для кубового остатка серебра ($x_{Ag} \geq 0.99$, $x_{Zn} \leq 0.01$) по мере снижения давления в последовательности 133/13.3/1.33 Па температура дистилляции также уменьшается до значений 1103/961/852 К, соответственно. Неизменными при этом остаются составы продуктов возгонки, а именно: цинкового конденсата ($y_{Zn} \geq 0.99$, $y_{Ag} \leq 0.01$) и кубового остатка серебра ($x_{Ag} \geq 0.99$, $x_{Zn} \leq 0.01$). При увеличении содержания цинка в сплаве (x_{Zn}) в пределах 0.01–0.99) и по мере снижения давления от 133 до 13.3 Па исходная температура возгонки металлов из состава сплава закономерно снижается от 759 до 610 К, постепенно увеличиваясь по мере возгонки цинка и росте доли серебра в кубовом остатке.

Определены значения относительного ($S_i = 1.42\%$) и квадратичного ($S_i^* = 7.54$ К) отклонений, между вычисленными и опытными значениями температур. Относительно невысокие абсолютные значения вычисленных средних отклонений свидетельствуют об адекватности модели процесса вакуумной дистилляции бинарного сплава в исследованных интервалах изменения давления (P) и температуры (T).

Расчет диаграмм “P–x” подобен “T–x” диаграммам (рис. 4б, табл. 7, 8).

Значения γ_{Zn} , γ_{Ag} определены для серии величин x_{Zn} при заданной температуре системы, как и давления насыщенных паров p_{Zn}^* и p_{Ag}^* (табл. 1). Затем рассчитаны значения давления (p) в системе для x_{Zn} , x_{Ag} , γ_{Zn} , γ_{Ag} , p_{Zn}^* , p_{Ag}^* , после чего определены величины y_{Zn} . Фазовая диаграмма “P–x” отражает состав получаемых продуктов возгонки в зависимости от температуры и давления: кривые “P–x” при 1073 К и давлении $(0.5–5) \cdot 10^{-4}$ Па свидетельствуют о высокой степени разделения возгона и остатка,

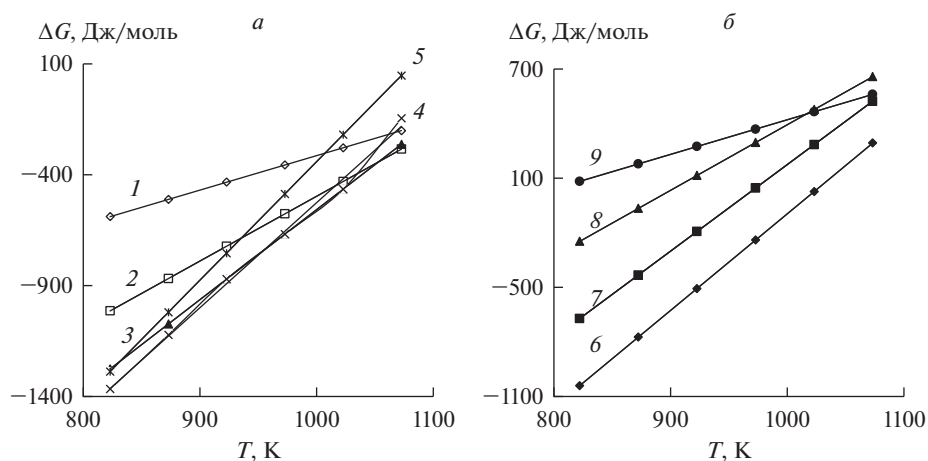
Таблица 9. Рассчитанные значения G_m^E , H_m^E , S_m^E Zn–Ag сплава

T, К	G_m^E , кДж/моль				
	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	–0.582	–1.27	–1.28	–0.674	0.081
923	–0.427	–0.865	–0.748	–0.196	0.273
1023	–0.272	–0.459	–0.212	0.283	0.464
1073	–0.194	–0.256	0.055	0.522	0.560
(H_m^E) , кДж/моль	–1.86	–4.61	–5.72	–4.61	–1.53
S_m^E , Дж/моль · К	1.57	4.06	5.38	4.78	1.92

а именно: содержание цинка в остатке $x_{Zn} \leq 3.22 \cdot 10^{-8}$ при давлении $P_g \leq 5.06 \cdot 10^{-4}$ Па. Данные “P–x” диаграмм дополняют сведения “T–x” диаграмм бинарного сплава.

Термодинамические параметры Zn–Ag сплава приведены в табл. 9 и на рис. 5. Энергия Гиббса G_m^E для бинарной смеси Zn–Ag определяется процессом удерживания вещества в пограничном слое фаз при переходе “жидкость–газ”, который обусловлен соотношением компонентов в сплаве и температурой системы.

Величина энтальпии пограничного слоя (H_m^E) определяется энергией Гиббса и тепловой образования поверхности (TS_m^E), где S_m^E – энтропия. Значения $H_m^E < 0$ свидетельствуют об экзотермическом процессе дистилляции компонентов Zn–Ag сплава. Небольшие значения $G_m^E \leq 1.52$ кДж/моль отражают слабое взаимодействие между атомами цинка и серебра в жидком сплаве, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [27–29].

**Рис. 5.** Зависимость “ΔG–T” для сплава Zn–Ag при x_{Zn} : 0.1–0.9 (1–9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для температур 823–1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для цинка ($p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па) и серебра ($p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па). Цинк легко возгоняется вследствие высоких значений $p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па в отличие от серебра с низкими значениями $p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па, которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией.

2. Исходя из состава сплава (x_{Ag}) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке (y_{Ag}) не будет превышать заданную величину, например: для $x_{Ag(ат. \%)} = 10$ при 600°C значение $y_{Ag(ат. \%)} = 24 \cdot 10^{-12}$; при возрастании температуры до 800°C величина $y_{Ag(ат. \%)} = 13 \cdot 10^{-10}$, изменяется в большую сторону, практически, на два порядка.

3. Для пограничного слоя “жидкость–газ” системы Zn–Ag вычислены термодинамические функции, кДж/моль: $G_m^E = 0.08 - 1.36$; $-H_m^E = 1.53 - 5.72$; $S_m^E = (1.57 - 5.38) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

4. Равновесные диаграммы “ $T-x$ ” и “ $P-x$ ” для системы Zn–Ag можно использовать, в частности, на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для вакуумной дистилляции, а также для обоснования выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения продуктов возгонки необходимого состава, минимизируя количество установочных опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen W.M., Yang B., Chai L., Min X., Dai Y., Zhang C. Vacuum distillation refining of crude lithium (I) // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001. **11**. № 6. P. 937–941.
2. Kong X.-f., Yang B., Xiong H., Kong L.-x. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. **24**. № 6. P. 1946–1950.
3. Barbin N., Terentiev D., Alexeev S., Barbina T. // Computational Materials Science. 2013. **66**. P. 28–33.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.06.013>
4. Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1977. **9**. P. 24–30.
5. Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1980. **32**. P. 73–79.
6. Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead-tin alloy // J. Kunming Inst. Technol. 1989. **14**. P. 16–27.
7. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid-vapour phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting // Non-ferrous Metals. 2011. № 1. P. 38–42.
8. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Ленинград: Химия, 1989.
9. Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Marki I.A. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2010. **51**. № 3. P. 205–211.
<https://doi.org/10.3103/S1067821210030028>
10. Zhang Y., Deng J., Jiang W., Mei Q., Liu D. Application of vacuum distillation in refining crude lead // Vacuum. 2018. **148**. P. 140–148.
11. Deng J., Zhang Y., Jiang W., Mei Q., Liu D. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead // Vacuum. 2018. **149**. P. 306–312.
12. Ding J.C., Zhang T.F., Mane R.S., Kim K.-H., Kang M.C., Zou C.W., Wang Q.M. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering // Vacuum. 2018. **149**. P. 284–290.
13. Chen S., Fu D., Luo H., Wang Y., Teng J., Zhang H. Hot workability of PM 8009Al/Al₂O₃ particle-reinforced composite characterized using processing maps // Vacuum. 2018. **149**. P. 297–305.
14. Gerold V., ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. **1**. Structure of solids. Weinheim. VCH. 1993.

15. Afanasieva I.A., Bobkov V.V., Gritsyna V.V., Logachev Yu. E., Okseniuk I.I., Skrypnyk A.A., Shevchenko D.I. On excited particle formation in crossed $E \times H$ fields // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 124–128.
16. Shi M., Zhu C., Wei M., He Z., Lu M. Dy³⁺-, Tb³⁺-, and Eu³⁺-activated NaCa₄(BO₃)₃ phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 343–349.
17. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы “газ–жидкость” для сплава Sb–Ag при вакуумной дистилляции // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2017. **4**. № 77. С. 68–83.
18. Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г. // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2018. № 1. С. 6–21.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21>
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 156–167.
20. Liang L., Dachun L., Heli W., Kaihua L., Juhai D., Wenlong J. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 166–172.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile TiO₂(110) surface by following work function change // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 327–329.
22. Deng L., Lu S., Tang B., Lin Y. Effect of Si on thermal stability of Nb–22.5Cr alloy // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 312–318.
23. Wang L., Guo P., Zhao P., Kong L., Tian Z. Thermodynamic and experimental study of C–S system and C–S–Mo system // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 330–336.
24. Baránková H., Bardos L., Silins K., Bardos A. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 123–127.
25. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Ya. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 319–326.
26. Hu S.P., Hu T.Y., Lei Y.Z., Song X.G., Liu D., Cao J., Tang D.Y. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti₂AlNb alloy and Ti₆₀ alloy with Cu₇₅Pt filler metal // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 340–346. 27.
27. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. // *Вестник ЮУрГУ. Серия “Металлургия”*. 2017. **17**. № 2. С. 22–33.
<https://doi.org/10.14529/met170203>
28. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2017. **19**. № 3. С. 75–99.
<https://doi.org/15593/2224-9877/2017.3.05>
29. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия для Pb–Zn–Ag сплава при вакуумной дистилляции // *Расплавы*. 2017. № 5. С. 435–450.

PHASE EQUILIBRIUM FOR Zn–Ag ALLOY DURING VACUUM DISTILLATION

A. A. Korolev¹, K. L. Timofeev^{1,2}, G. I. Maltsev¹

¹Joint stock company “Uralelectromed”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

²Private higher education institution “The technical University of UMMC”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Object of research: when refining rough lead from metallic zinc impurities, a silver foam (SF) containing lead, zinc and silver is formed on the surface of the liquid melt. To separate the components of the joint venture it is possible to apply vacuum distillation – environmentally friendly and high-performance technologies in pyrometallurgy. A preliminary analysis of the behavior of the polycrystalline alloy in the process of distillation, in particular, the composition of the products of sublimation and the degree of separation of the alloy components at specified temperature and pressure is carried out using calculated equilibrium phase diagrams VLE (vapor liquid equilibrium), for example, the temperature–composition “ $T-x$,” pressure–composition “ $P-x$ ”. **Objective:** the calculation of the equilibrium “gas–liquid” for binary Zn–Ag alloy. **Methods and approaches:** when constructing the VLE, the activity coefficients of the Zn–Ag alloy components are calculated according to the volumetric model of molecular interaction molecular interaction volume model (MIVM). **Novelty:** the original information about the influence of temperature and residual pressure in the system on the degree of distillation and separation of metals from Zn–Ag alloys of variable composition is obtained. **Main results:** saturated steam pressures for Zn ($5.79 \cdot 10^2$ – $3.104 \cdot 10^4$) and Ag

($5.30 \cdot 10^{-9}$ – $5.05 \cdot 10^{-5}$) were calculated in the temperature range 823–1073 K. High values of $p_{Zn}^*/p_{Ag}^* = 1.09 \cdot 10^{11}$ – $6.14 \cdot 10^8$ ratio and separation coefficient $\log \beta_{Zn} = 8.318$ – 12.180 create theoretical prerequisites for separation, when zinc suggest the possibility of separate extraction by sublimation of the zinc in gas phase ($\beta_{Zn} > 1$) and the concentration of silver in the liquid phase. The increase in the content of molar fractions of silver in the alloy from 0.1 to 0.9 and the system temperature from 823 to 1073 K leads to an increase in the molar fraction of silver in the gas phase from $1 \cdot 10^{-15}$ to $8.5 \cdot 10^{-7}$. The values of thermodynamic functions are calculated for the equilibrium state of the liquid and gas phases of the Zn–Ag system: $G_m^E = 0.08$ – 1.36 kJ/mol; $-H_m^E = 1.52$ – 5.73 kJ/mol; $S_m^E = 1.57$ – 5.38 J/mol · K are determined for the interface of liquid–gas Zn–Ag alloy. **Practical relevance:** equilibrium phase diagrams VLE Zn–Ag alloy is used in the preliminary stages of designing of experimental-industrial equipment for vacuum distillation technology, and to select ranges of temperature and pressure in the system with the purpose of obtaining a Zn- and Ag-containing products of a given composition.

Keywords: zinc, silver, equilibrium phase diagram, vacuum distillation, conventional (MIVM) and simplified (SMIVM) interaction models

REFERENCES

1. Chen W.M., Yang B., Chai L., Min X., Dai Y., Zhang C. Vacuum distillation refining of crude lithium (I) // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001. **11**. № 6. P. 937–941.
2. Kong X.-f., Yang B., Xiong H., Kong L.-x. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. **24**. № 6. P. 1946–1950.
3. Barbin N., Terentiev D., Alexeev S., Barbina T. Thermodynamic modeling of the Pb + Bi melt evaporation under various pressures and temperatures // Computational Materials Science. 2013. **66**. P. 28–33.
4. Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1977. **9**. P. 24–30.
5. Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1980. **32**. P. 73–79.
6. Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead–tin alloy // J. Kunming Inst. Technol. 1989. **14**. P. 16–27.
7. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid–vapor phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting // Non-ferrous Metals. 2011. **1**. P. 38–42.
8. Morachevskiy A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. and et al. Termodinamika ravnovesiya zhidkost–par [Thermodynamics of liquid–vapor equilibrium]. Leningrad: Khimiya, 1989. [In Russian].
9. Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Marki I.A. Liquid–vapor phase equilibrium in the stratifying thallium–zinc system // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2010. **51**. № 3. P. 205–211.
10. Zhang Y., Deng J., Jiang W., Mei Q., Liu D. Application of vacuum distillation in refining crude lead // Vacuum. 2018. **148**. P. 140–148.
11. Deng J., Zhang Y., Jiang W., Mei Q., Liu D. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead // Vacuum. 2018. **149**. P. 306–312.
12. Ding J.C., Zhang T.F., Mane R.S., Kim K.-H., Kang M.C., Zou C.W., Wang Q.M. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering // Vacuum. 2018. **149**. P. 284–290.
13. Chen S., Fu D., Luo H., Wang Y., Teng J., Zhang H. Hot workability of PM 8009Al/Al₂O₃ particle-reinforced composite characterized using processing maps // Vacuum. 2018. **149**. P. 297–305.
14. Gerold V., ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. **1**. Structure of solids. Weinheim. VCH. 1993.
15. Afanasieva I.A., Bobkov V.V., Gritsyna V.V., Logachev Yu. E., Okseniuk I.I., Skrypnyk A.A., Shevchenko D.I. On excited particle formation in crossed E × H fields // Vacuum. 2018. **149**. P. 124–128.
16. Shi M., Zhu C., Wei M., He Z., Lu M. Dy³⁺-, Tb³⁺-, and Eu³⁺-activated NaCa₄(BO₃)₃ phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes // Vacuum. 2018. **149**. P. 343–349.
17. Korolev A.A., Krajuhina S.A., Mal'cev G.I. Ravnovesnye sistemy “gaz–zhidkost” dlja splava Sb–Ag pri vakuurnoj distilljacii [Equilibrium systems “gas–liquid” for the alloy Sb–Ag during vacuum distillation] // Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty). 2017. № 4. P. 68–83. [In Russian].

18. Korolev A.A., Mal'cev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Pererabotka sur'myanisto-olovyannyh koncentratov vakuumnoj distillyaciej [Processing of antimony-tin concentrates by vacuum distillation] // Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty). 2018, № 1. P. 6–21. [In Russian].
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks // Vacuum. 2018. **149**. P. 156–167.
20. Liang L., Dachun L., Heli W., Kaihua L., Juhai D., Wenlong J. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation // Vacuum. 2018. **152**. P. 166–172.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile $TiO_2(110)$ surface by following work function change // Vacuum. 2018. **152**. P. 327–329.
22. Deng L., Lu S., Tang B., Lin Y. Effect of Si on thermal stability of Nb–22.5Cr alloy // Vacuum. 2018. **152**. P. 312–318.
23. Wang L., Guo P., Zhao P., Kong L., Tian Z. Thermodynamic and experimental study of C–S system and C–S–Mo system // Vacuum. 2018. **152**. P. 330–336.
24. Baránková H., Bardos L., Silins K., Bardos A. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target // Vacuum. 2018. **152**. P. 123–127.
25. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Ya. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method // Vacuum. 2018. **152**. P. 319–326.
26. Hu S.P., Hu T.Y., Lei Y.Z., Song X.G., Liu D., Cao J., Tang D.Y. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti_2AlNb alloy and Ti_{60} alloy with $Cu_{75}Pt$ filler metal // Vacuum. 2018. **152**. P. 340–346.
27. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Fazovye ravnovesija v sisteme Pb–Ag pri pirometallurgicheskoj vozgonke [Phase equilibria in the Pb–Ag system during pyrometallurgical sublimation] // Vestnik JuUrGU. Serija “Metallurgija”. 2017. **17**. № 2. P. 22–33. [In Russian].
28. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Ravnovesnye sistemy gaz–zhidkost' dlja splava Pb–Sb pri vakuumnoj distilljácii [Equilibrium gas-liquid systems for Pb–Sb alloy in vacuum distillation] // Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie. 2017. **19**. № 3. P. 75–99. [In Russian].
29. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Fazovye ravnovesija dlja Pb–Zn–Ag splava pri vakuumnoj distilljácii [Phase equilibria for Pb–Zn–Mg alloy in vacuum distillation] // Rasplavy. 2017. № 5. P. 435–450. [In Russian].