

**ВОЛОДИН В.Н.**

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
ЖИДКОСТЬ-ПАР  
В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ  
КАДМИЯ**

**ВОЛОДИН В.Н.**

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ-ПАР  
В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ КАДМИЯ**

УДК 669 (075.8)

ББК 34.3 Я73

В67

**Володин В.Н. Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия.** – Алматы, 2013. 273 с. Библиографии 97 назв., ил. 71, табл. 75, приложение 74 табл.

ISBN 978-601-80189-2-3

В монографии обобщены результаты термодинамических исследований двойных систем кадмия, на основании которых определены границы фазового равновесия жидкость-пар при атмосферном и низких давлениях на диаграммах состояния. Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, аспирантов и студентов старших курсов физических, химических и металлургических факультетов.

УДК 669 (075.8)

ББК 34.3 Я73

ISBN 978-601-80189-2-3

Володин В.Н., 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Рафинирование кадмия физическими способами: дистилляцией при низком давлении и кристаллизацией начало интенсивно развиваться в пятидесятых годах прошлого столетия и давно вошло в практику производства чистых металлов.

Дистилляционное рафинирование основано на испарении и переводе в паровую фазу металлов, имеющих более высокое, по сравнению с другими давление пара, к числу которых относится кадмий, и концентрацией менее летучих металлов в остатке от дистилляции. Однако, при сопоставимых или близких величинах давления пара нескольких элементов прогнозирование процесса испарения без технологических испытаний весьма затруднительно. Полноту разделения металлов, течение процесса, а также степень разрежения можно оценить на основании фазового перехода жидкость-пар, границ поля сосуществования жидкости и пара и его положения относительно областей существования конденсированных фаз на диаграмме состояния.

Поэтому данные о парожидкостном равновесии имеют первостепенное значение для разработки и оптимизации параметров основных процессов разделения веществ в химической и металлургической технологии, в первую очередь – дистилляционных, ректификационных, и абсорбционных процессах.

В последнее десятилетие автором с сотрудниками проводятся исследования парожидкостного равновесия в низкокипящих (на основе кадмия) и среднекипящих (на основе свинца, таллия) металлических системах. В 2011 году опубликована монография «Физическая химия и технология рафинирования кадмия», приведены сведения о фазовом переходе жидкость-пар кадмиевых систем с примесными элементами, которые могут присутствовать в черновом кадмии.

Однако в последние годы появились сведения о двойных системах, не упомянутых в названном издании, а также возможность расчета границ парожидкостного равновесия для сплавов металлов, имеющих большое различие в величинах давления пара.

В монографии обобщены термодинамические данные о системах кадмия с металлами и элементами по имеющимся опубликованным и собственным исследованиям и построения фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме на основании величин давления пара составляющих систему компонентов. Последнее, на наш взгляд, имеет прямой выход и влияние результатов фундаментальных исследований на выбор технологических условий дистилляционных процессов.

В отношении построения границ фазовых переходов жидкость-пар, обусловленных точностью определения величин давления пара, необходимо отметить следующее. Сопоставление имеющихся фазовых границ, определенных прямым измерением и рассчитанных нами по давлению пара показало практическое их совпадение. Кроме того, существующая точность определения термодинамических констант, а также статистическая обработка результатов исследований нивелируют ошибку и вполне достаточны для подобного рода построений.

Изложенные в книге теоретические и технологические данные будут весьма полезны, на наш взгляд, как ученым, работающим в области физики металлов и рафинирования цветных металлов, так и инженерам-технологам.

## Введение

При построении фазовых переходов жидкость-пар в металлических системах при атмосферном давлении и в вакууме полезно, на наш взгляд, рассмотрение некоторых общих положений, касающихся отклонения систем от идеального состояния, дистилляции двойных растворов, термодинамики испарения при переходе к низкому давлению, методики определения границ сосуществования жидкости и пара. Важной также является оценка влияния понижения давления в пределах одной атмосферы на температуру фазовых переходов конденсированной фазы.

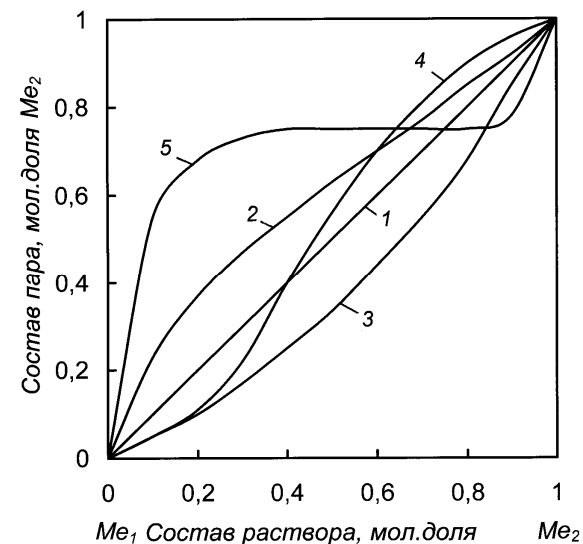
**Отклонения системы от идеального состояния.** Парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над идеальным раствором при постоянной температуре пропорционально его мольной концентрации в растворе. В реальных системах зависимость давления пара от состава раствора отличается от линейной зависимости (рис.1). Отклонение кривых в сторону больших значений принято называть положительными, в сторону меньших – отрицательными отклонениями. Существуют знакопеременные отклонения. Причиной этих отклонений могут быть процессы, связанные с изменением средней величины частиц жидкости, образованием соединений и обычное притяжение между молекулами компонентов.

Парциальное давление пара компонента ( $p_i$ ) над раствором связано с давлением насыщенного пара чистого компонента ( $p_i^o$ ) соотношением  $p_i = p_i^o \cdot a$ , где  $a$  – термодинамическая активность.

Если оба компонента бинарного раствора в чистом состоянии летучи, то пар будет содержать оба компонента. В идеальных системах состав пара над раствором равен составу раствора. В остальных случаях состав пара отличен от состава раствора. На рис. 1 приведены типичные кривые, выражающие зависимость состава пара от состава растворов. Диагональ квадрата отвечает случаю, когда составы пара и раствора равны между собой – идеальная система. С увеличением относительного содержания компонента в жидком металлическом растворе всегда возрастает относительное содержание его в паре. Горизонтальный участок од-

ной из кривых (5 на рис. 1) относится к области расслаивания жидкой фазы.

Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления определяется двумя законами Коновалова Д.П:



**Рис. 1.** Состав равновесных жидкости и пара в равновесных металлических системах: 1-идеальная система; 2-положительное отклонение; 3-отрицательное отклонение; 4-знакопеременное отклонение; 5 система с расслаиванием.

*Первый закон.* Пар над смесью летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении;

*Второй закон.* Экстремальные точки на кривой общее давление пара - состав раствора (или на кривой температура кипения – состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Жидкая летучая смесь такого состава называется *азеотропом*.

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с летучей смесью, вытекают из основных термодинамических соотношений для летучих смесей – законов Вревского М.С.[1]:

*Первый закон.* При повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

*Второй закон.* Если давление (температура) системы раствор-пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в нераздельно кипящей смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше;

Если давление (температура) системы раствор-пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

*Третий закон.* При изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в одном и том же направлении;

При изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей жидкости изменяются в противоположных направлениях.

Законы Коновалова и Вревского близки между собой, однако имеют различия, заключающиеся в следующем.

Законы Коновалова (по Сторонкину А.В. [1, С.311-334.]) описывают изменения состояния систем при изобарических или изотермических условиях, устанавливают связь между изменениями давления или температуры сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях.

Законы же Вревского описывают изменения состояния систем, когда на изменения составов последних наложены ограничения в виде условия постоянства состава сосуществующих фаз. Они, следовательно, устанавливают связь между изменениями давления или температуры и изменениями состава при указанных ограничениях для последних.

Следует отметить, что применительно к металлическим растворам термин «кипение» в обычном понимании этого слова условен, так как вследствие высокой плотности компонентов образование паровых пузырей внутри жидкости невозможно. В этой связи под температурой кипения металлических растворов подразумевают температуру, при которой сумма парциальных давлений компонентов системы равна атмосферному, или другому давлению, при котором определяют температуру кипения.

**Дистилляция двойных растворов.** При дистилляции – процессе разделения раствора на те, или иные составные части путем перегонки различают три типа диаграмм температур кипения, позволяющих судить о возможности процесса разделения и составе получаемых продуктов. Диаграмма состав – температура кипения первого типа приведена на рис. 2.

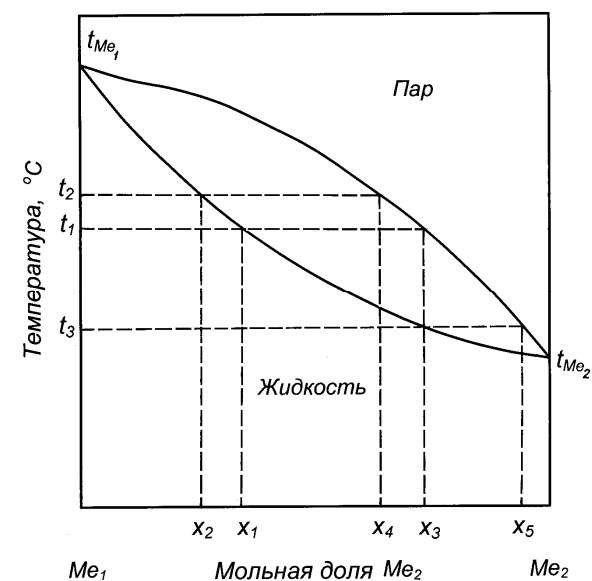


Рис. 2. Диаграмма состав – температура кипения I типа.

Поле диаграммы, расположенное ниже кривой температуры кипения, является полем жидкости, выше кривой состава пара –

поле пара. Область между кривыми жидкости и пара отвечает гетерогенной системе, состоящей из равновесных между собой жидкости и пара.

Системы, относящиеся к различным типам диаграмм, ведут себя при дистилляции неодинаково. При нагревании металлического раствора ( $Me_1 + Me_2$ ), относящегося к первому типу состава  $x_1$ , кипение начнется при достижении температуры  $t_1$ . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу  $x_3$ , который более богат металлом  $Me_2$ . После испарения некоторого количества  $Me_2$  остающаяся часть раствора становится богаче металлом  $Me_1$  и соответствует составу  $x_2$ . Температура кипения раствора состава  $x_2$  поднимается до  $t_2$ . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу  $x_4$ . Он тоже более богат компонентом  $Me_2$ , чем раствор. Поэтому при дистилляции раствор обогащается металлом  $Me_1$  и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться практически чистый компонент  $Me_1$  и температура кипения достигнет  $t_{Me_1}$ . В свою очередь, если сконденсировать пар состава  $x_3$  и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать  $t_3$ , и пар над ним (состава  $x_5$ ) будет еще более обогащен  $Me_2$ .

Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл  $Me_2$ .

Таким образом, в системах этого типа любой двойной металлический раствор можно разделить на чистые металлы.

При рассмотрении процесса дистилляции металлических систем, относящихся к II типу диаграмм (рис. 3), можно видеть, что разделение на исходные компоненты невозможно.

Так при нагревании металлического раствора ( $Me_1 + Me_2$ ) состава  $x_1$  (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры  $t_1$ . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу  $x_3$ , который более богат металлом  $Me_2$ . После испарения некоторого количества  $Me_2$  остающаяся часть раствора соответствует составу  $x_2$ . Температура кипения раствора состава  $x_2$  поднимается до  $t_2$ . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу  $x_4$ . Он тоже более богат компонентом

том  $Me_2$ , чем раствор. Поэтому при дистилляции раствор обогащается металлом  $Me_1$  и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться сплав, соответствующий составу азеотропа (A) - нераздельно кипящей жидкости с соответствующей температурой кипения ( $t_{a3}$ )

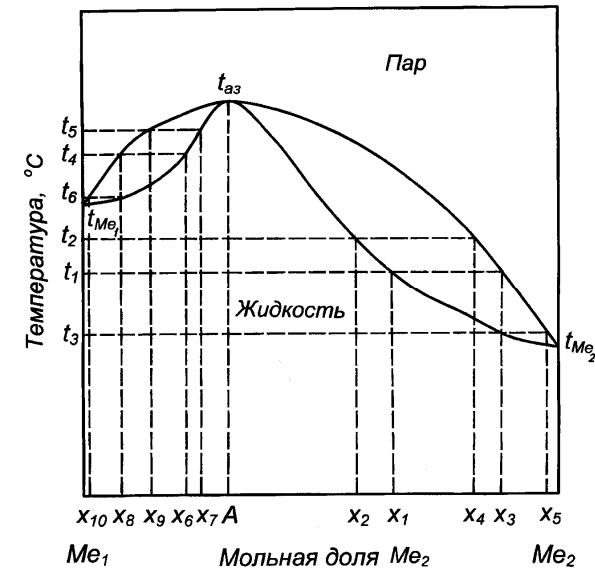


Рис. 3. Диаграмма состав – температура кипения II типа.

В свою очередь, если сконденсировать пар состава  $x_3$  и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать  $t_3$ , и пар над ним (состава  $x_5$ ) будет еще более обогащен  $Me_2$ . Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл  $Me_2$ .

Повторяя подобные рассуждения применительно к составу сплава  $x_6$  (слева от состава азеотропной смеси), можно видеть, что на первом этапе при температуре  $t_4$  начнется кипение раствора с образованием равновесного пара состава  $x_8$ . При испарении

$Me_1$  состав сплава изменится до  $x_7$  с температурой кипения  $t_5$  и составом паровой фазы, соответствующим  $x_9$ , то есть сплав будет обедняться металлом  $Me_1$  и приближаться по составу к составу азеотропной смеси ( $A$ ). Если сконденсировать пар состава  $x_8$  и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать  $t_6$ , и пар над ним (состава  $x_{10}$ ) будет еще более обогащен  $Me_1$ .

Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл  $Me_1$ .

Таким образом, в системах II типа двойной металлический раствор можно разделить на  $Me_1$  и азеотропную смесь, или  $Me_2$  и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава азеотропа ( $A$ ), при этом к составу азеотропа приближается состав остатка от дистилляции.

При рассмотрении процесса дистилляции металлических систем, относящихся к III типу диаграмм температура-состав с минимумом температуры кипения (рис. 4), можно видеть, что разделение на исходные компоненты также невозможно. При нагревании металлического раствора ( $Me_1 + Me_2$ ) состава  $x_1$  (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры  $t_1$ . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу  $x_2$ , который более богат металлом  $Me_1$ . При конденсации пара состава  $x_2$  будет получен жидкий сплав состава  $x_3$  с температурой кипения  $t_2$  и составом паровой фазы  $x_4$ . Поэтому при повторении дистилляции раствор обогащается металлом  $Me_1$  и температура кипения понижается. В результате в конце процесса испарения пар и раствор будут соответствовать составу азеотропа ( $A$ ) с температурой кипения ( $t_{аз}$ ). Сплав при испарении  $Me_1$  будет обогащаться  $Me_2$ , который может быть выделен практически в чистом виде.

При дистилляции сплава состава  $x_4$  (слева от состава азеотропной смеси  $A$ ) равновесный с этим составом пар  $x_5$  при конденсации дает сплав того же состава с температурой кипения  $t_4$ . Сплав  $x_5$  имеет равновесную паровую фазу состава  $x_6$ , обогащенную металлом  $Me_2$ . При повторении процесса испарение-конденсация будет получен пар, соответствующий составу азеотропной смеси ( $A$ ) с температурой кипения ( $t_{аз}$ ). То есть жидкие растворы

слева от состава  $A$  могут быть разделены на металл  $Me_1$  и сплав, состава  $A$ .

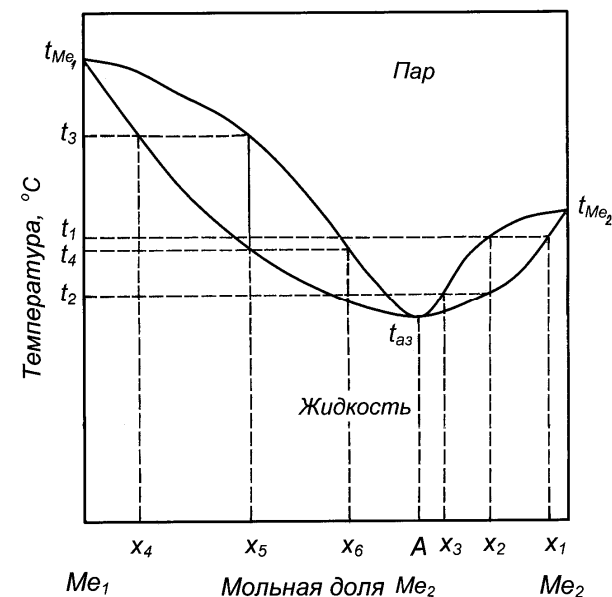


Рис. 4. Диаграмма состав – температура кипения III типа.

В системах III типа двойной металлический раствор можно разделить на  $Me_1$  и азеотропную смесь, или  $Me_2$  и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава азеотропа ( $A$ ) с той лишь разницей, что к составу азеотропа приближается состав паровой фазы.

**Термодинамика испарения.** При рассмотрении процессов испарения мы имеем дело с процессами, протекающими при постоянном объеме. Парциальная свободная энергия испарения металла из сплава в этом случае связана с давлением пара  $i$ -компонента уравнением:

$$\Delta \bar{F}_i = -RT \ln p_i, \quad (1)$$

и согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta \bar{F}_i = \Delta \bar{H}_i^{ucn} - T \Delta \bar{S}_i^{ucn}, \quad (2)$$

где  $\Delta \bar{H}_i^{ucn}$  - изменение парциальной энтальпии испарения;  $\Delta \bar{S}_i^{ucn}$  - изменение парциальной энтропии испарения.

Таким образом, исходя из определения функций в соответствии с (2), на основании парциальных величин давления пара металлов, составляющих систему, определяют парциальные и интегральные термодинамические функции перехода компонентов в паровую фазу. Следует лишь отметить, что давление пара должно быть представлено в *атмосферах*.

Из (1) видно, что свободная энергия испарения является функцией давления пара, которое в свою очередь определяется природой металла и температурой. Для процессов, протекающих при низких давлениях, принципиальным является выяснение зависимости давления пара металла от внешнего давления.

Рассмотрим равновесие жидкий металл – пар [2]. Известно, что фазы находятся в равновесии при равенстве химических потенциалов всех составляющих веществ в этих фазах. Если жидкий металл при внешнем давлении  $P$  находится в равновесии с его паром, давление которого  $p$ , то с уменьшением внешнего давления на  $dP$  свободная энергия (мольная) изменится на  $V_{жс}dP$ , где  $V_{жс}$  – объем одного моля жидкости. Связанное с этим изменение парциального давления пара на  $dp$  изменит его мольную энергию на  $V_n dp$ , где  $V_n$  – объем одного моля пара. При равновесии:

$$V_{жс}dP = V_n dp; \quad (3)$$

$$\frac{dp}{dP} = \frac{V_{жс}}{V_n}. \quad (4)$$

При малом давлении пара он подчиняется газовым законам, следовательно:

$$V_n = \frac{RT}{p}; \quad \frac{dp}{dP} = \frac{V_{жс} p}{RT} \quad \text{и} \quad \frac{dp}{p} = \frac{V_{жс}}{RT} dP. \quad (5)$$

Так как объем жидкости при понижении давления в пределах одной атмосферы практически не изменяется, то уравнение (5) можно интегрировать в пределах от  $P_1$  до  $P_2$  для внешнего давления и от  $p_1$  до  $p_2$  для парциального давления пара:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_{жс}(P_1 - P_2)}{RT}, \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{p_2} = e^{\frac{V_{жс}(P_1 - P_2)}{RT}} \quad (6)$$

При переходе от давления, равного 1 атм, к вакууму (где давление условно равно нулю) выражение (6) упрощается до:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{0,0122 \frac{V_{жс}}{T}}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что понижение парциального давления будет наибольшим для металла, имеющего низкую температуру плавления и большой атомный объем при этой температуре. При нагревании отношение  $V_{жс}$  к  $T$  будет уменьшаться вследствие относительного постоянства  $V_{жс}$ . Рассчитанные предельные изменения величины давления пара элементов в вакууме приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Изменение величины давления пара металлов при переходе от атмосферного давления в вакуум

Металл	Cs	Na	Bi	Sn	Pb	Tl
Изменение давления пара, %	0,291	0,080	0,046	0,040	0,039	0,038
Металл	Cd	Ca	Sb	Zn	Ag	Cu
Изменение давления пара, %	0,028	0,028	0,025	0,017	0,011	0,007



Нетрудно видеть, что наибольшим изменением давления пара при переходе в вакуум обладает цезий (0,291 %), для других металлов это изменение не превышает сотых долей процента.

Следовательно, влияние внешнего давления в пределах одной атмосферы практически не ощутимо.

**Построение фазового перехода жидкость-пар в металлических системах.** Данные о парожидкостном равновесии имеют первостепенное значение для разработки и оптимизации параметров основных процессов разделения веществ в химической и металлургической технологии, в первую очередь – дистилляционных, ректификационных и абсорбционных процессах.

Подобные исследования металлических систем затруднены высокими температурами кипения растворов и трудностью определения концентрации компонентов в паровой фазе, равновесной со сплавом, а также проблемой приборного оформления эбулиометрических измерений.

Методика определения границ фазового перехода в настоящее время сводится к следующему. С помощью эбулиометра определяют температуру кипения раствора и ее зависимость от состава при постоянных давлении или температуре и далее рассчитывают состав пара.

При расчете состава пара в первом случае в большинстве методов расчета используют уравнение Гиббса-Дюгема [3]:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - (v^E / RT) dp + (H^E / RT^2) dT = 0, \quad (8)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента ( $i=1,2$ );  $v^E$  – избыточный объем;  $H^E$  – избыточная энтальпия раствора;  $p$  – общее давление;  $T$  – температура, К;  $R$  – газовая постоянная.

Обычно членом  $(v^E/RT)dp$  при давлении до нескольких атмосфер пренебрегают, полагая, что коэффициенты активности не зависят от давления. Подобное допущение при пренебрежении членом  $(H^E/RT)dT$  допустимо лишь в том случае, если теплота смешения не велика.

Далее, представляя зависимости давления пара чистых компонентов уравнением Антуана, выражение (8) преобразовывают к виду

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{x_1-y_1} \cdot 2,303 \left[ \frac{B_1 x_1}{(T+C_1)^2} + \frac{B_2 x_2}{(T+C_2)^2} \right] dT, \quad (9)$$

где  $y_1$  – концентрация 1-го компонента в паре;  $B_i$ ,  $C_i$  – константы уравнения Антуана для  $i$ -го чистого вещества ( $i=1,2$ ). Численным интегрированием соотношения (9) рассчитывают состав пара.

Методы расчета равновесного состава пара в бинарных системах при изотермических условиях можно разделить на две группы. К первой относятся способы, заключающиеся в численном интегрировании одной из форм уравнения Гиббса-Дюгема, ко второй – методы, основанные на использовании интерполяционных уравнений описания зависимости коэффициентов активности, парциальных давлений компонентов или избыточной энергии Гиббса от состава раствора.

Строгий метод расчета состава пара бинарной системы по зависимости давления от состава заключается в численном интегрировании методом Рунге одной из форм уравнения Дюгема-Маргулеса для идеального пара:

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} dp, \quad (10)$$

при этом дифференциалы заменяют небольшими конечными приращениями. Исходя из определенного начального значения при изменении давления пара над раствором  $p_n$  до  $p$ , находят изменение состава пара  $\Delta y_1$ . Состав раствора, соответствующий выбранному  $p$ , находят графически по экспериментальным данным о  $p(x_1)$ .

Другой метод расчета [4] состава пара при  $p=\text{const}$  по зависимости температуры кипения смесей от состава предполагает знание зависимости теплоты смешения ( $\Delta H_{см}$ ) от состава. Совместным решением уравнений:

$$-\frac{\Delta H_{cm}}{RT^2} dT = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 \quad (11)$$

$$p = p_1^o x_1 \gamma_1 + p_2^o x_2 \gamma_2 \quad (12)$$

рассчитывают коэффициенты активности и на основании их парциальные давления пара компонентов и состав пара:

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad (13)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента ( $i=1,2$ ).

Нами принят за основу метод определения границ фазового перехода жидкость-пар на основании парциальных давлений насыщенного пара составляющих системы.

В связи с отсутствием процесса кипения жидких металлических растворов из-за высокой плотности образующих их металлов, температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара металлов, составляющих систему, в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы над раствором определенного состава ( $x_1, x_2=1-x_1$ ) определяли в соответствии с (13). Для расчета фазовых границ, таким образом, необходимы температурно-концентрационные зависимости парциального давления элементов.

Важной является **оценка понижения давления** в пределах одной атмосферы на температуру фазовых переходов конденсированной фазы. Авторами [5] исследована диаграмма состояния кадмий-галлий при повышении давления до 2,6 ГПа и установлено, что влияние давления на эвтектическую температуру можно описать уравнением  $t (^{\circ}\text{C})=203,5+49,72P-2,351P^2$ , где  $P$  давление в ГПа. При изменении давления на 0,1 МПа, что соответствует атмосферному давлению, понижение составит  $5 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ . По данным этих же авторов при увеличении давления до 4 ГПа температура ликвидуса сплава Cd+80 ат. % Pb изменяется по зависимости  $t (^{\circ}\text{C})=266,7+56,45P-2,68P^2$ . При изменении давления с переходом в вакуум температура изменится на  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ . То есть, низкие

давления практически не оказывают влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при построении диаграмм нами не учитывались.

При сопоставлении границ фазового перехода жидкость-пар, полученных нами, с результатами прямых измерений температуры кипения жидких растворов кадмий-цинк, они оказались близки к данным, полученных авторами [6], и совпадали с приведенными в работе [7]. Это подтверждает корректность принятого нами метода определения температуры кипения металлических растворов.

Таким образом, границы двухфазной области сосуществования жидкости и пара при атмосферном и низких давлениях позволяют прогнозировать поведение компонентов, составляющих металлические растворы, при дистилляционном разделении металлов испарением в вакууме. На основании данных о фазовом переходе при пониженном давлении представляется возможность судить об изменении коэффициента распределения металлов по продуктам, преимущественном испарении одного из компонентов или отсутствии такового, составе паровой фазы, а следовательно и конденсата, минимальном допустимом разрежении, исключая процесс выпадения твердой фазы в остатке от дистилляции, составе последней и величине энергетических затрат.

## 1. Системы кадмия с металлами I группы

I группа Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева включает подгруппу (А) щелочных металлов и подгруппу Б, в которую входят медь, серебро и золото. Металлы подгрупп значительно отличаются физическими свойствами.

### 1.1 Системы кадмия со щелочными металлами.

В доступных источниках информации сведения о термодинамических исследованиях жидких сплавов щелочных металлов с кадмием ограничены системами кадмий-натрий и кадмий - калий.

**Система кадмий-литий.** В системе кадмий-литий установлено образование трех интерметаллических соединений  $\text{LiCd}_3$ ,  $\text{LiCd}$  и  $\text{Li}_3\text{Cd}$  [8]. Соединение  $\text{LiCd}_3$  существует в интервале 20-29 ат.% лития и устойчиво до температуры  $370^\circ\text{C}$ .  $\text{LiCd}$  имеет широкую область гомогенности (40-78 ат. %Li) и плавится конгруэнтно при  $549^\circ\text{C}$ . Соединение  $\text{Li}_3\text{Cd}$  существует в области концентраций 70-78 ат.% Li и устойчиво до температуры  $272^\circ\text{C}$ . В жидком состоянии кадмий и литий смешиваются неограниченно.

Исследований по определению давления пара над сплавами лития и кадмия не обнаружено. Границы фазовых переходов при низком давлении определены приближенно в предположении отрицательного отклонения системы от идеальных растворов вследствие наличия соединений и предельно разбавленных растворов вблизи литиевого края диаграммы состояния.

В расчетах использована величина давления пара кадмия, определенная нами ранее, величина давления пара лития заимствована из монографии [9] и приведена к виду:

$$\ln p_{\text{Li}}^o [\text{Па}] = 22,058 - 17177 \cdot T^{-1}.$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-литий в вакууме приведены в табл. 2. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 5).

При рассмотрении фазового перехода жидкость-пар системы кадмий-литий видно, что при понижении давления поля существования жидкой и паровой фаз частично накладываются на область  $\text{LiCd}$ , а температура кипения жидких растворов значительно ниже температуры плавления интерметаллического соединения ( $548^\circ\text{C}$ ).

**Таблица 2.** Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-литий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Содержание Li в паре, ат. доля	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Содержание Li в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	588	0,0822	469	0,0336
$5 \cdot 10^{-3}$	625	0,1865	500	0,0844
$1 \cdot 10^{-3}$	685	0,6215	561	0,4274
$5 \cdot 10^{-4}$	697	0,7782	576	0,6245
$1 \cdot 10^{-4}$	708	0,9490	592	0,9029
0	711,2	1	596,5	1

Причем, температура кипения растворов кадмиевого края диаграммы состояния опускается в область твердых растворов лития в кадмии, что делает невозможным процесс испарения из жидкой фазы. Для предотвращения процесса кристаллизации (Cd) при дистилляционном рафинировании кадмия давление в технологическом процессе необходимо поддерживать более 20 Па. Форма границ поля Ж+П при низком давлении предполагает кристаллизацию  $\text{LiCd}$  при испарении кадмия в процессе дистилляционного рафинирования. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием, примесь лития в виде интерметаллида концентрироваться в кубовом остатке.

Технологических затруднений обусловленных кристаллизационным процессом можно избежать при поддержании технологического давления более 4,7 кПа. Температура кипения растворов в этом случае будет более 550°C, что предотвратит выпадение твердой фазы и сделает возможным разделение системы на металлы дистилляцией кадмия из сплавов.

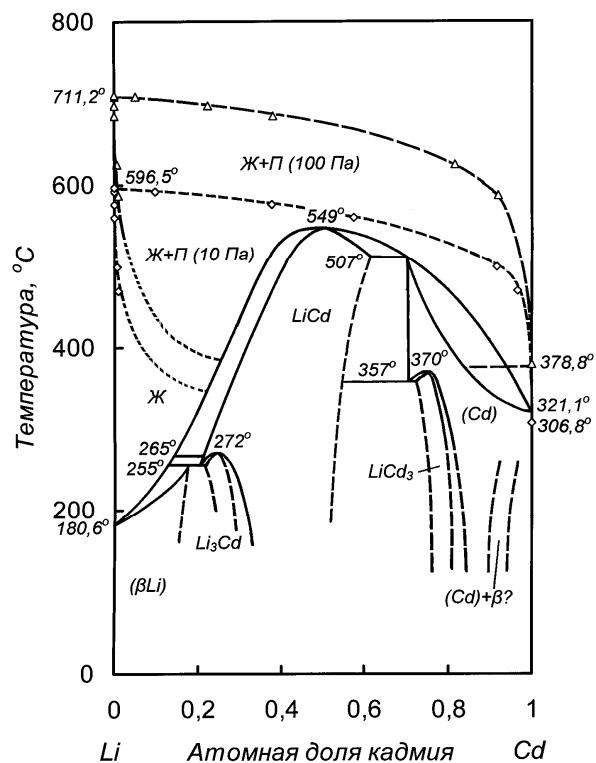


Рис. 5. Диаграмма состояния литий-кадмий

**Система кадмий-натрий.** Диаграмма состояния конденсированных фаз системы кадмий-натрий приведена в справочнике [8]. В системе образуются соединения  $Cd_2Na$  и  $Cd_{11}Na_2$ , плавящиеся конгруэнтно при температурах 384 и 363°C, и протекают три реакции эвтектического типа при 288; 348 и 95,4°C.

Изучению термодинамических свойств указанной системы посвящено несколько работ. Авторами [10] атомно-абсорбционным методом измерено давление пара натрия над сплавами с кадмием, представленное уравнениями:

$$\lg p_{Na} [\text{мм рт.ст.}] = (10,89 \pm 0,56) - (8033 \pm 270) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 32,6 \text{ ат.\% Na при } 197\text{-}240^\circ\text{C})$$

$$\lg p_{Na} [\text{мм рт.ст.}] = (9,72 \pm 0,44) - (8395 \pm 243) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 16,5 \text{ ат.\% Na при } 254\text{-}309^\circ\text{C})$$

$$\lg p_{Na} [\text{мм рт.ст.}] = (14,78 \pm 0,30) - (11618 \pm 226) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 12,0 \text{ ат.\% Na при } 275\text{-}342^\circ\text{C})$$

Майоровой Е.А. [11] методом измерения э.д.с. концентрационных цепей определены коэффициенты активности натрия во всем интервале концентраций жидких сплавов с кадмием. В работе [12] указаны парциальные избыточные функции кадмия в сплавах с натрием для температуры 673К. Авторы [13] приводят коэффициенты активности кадмия и натрия (673К), совпадающие с таковыми при пересчете избыточных функций [12] в соответствии с известной зависимостью.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и натрия, необходимых для определения границ сосуществования жидких металлических растворов и паровой фазы, нами приняты величины коэффициентов активности кадмия из публикации [12], не зависящих от температуры. Коэффициенты активности натрия определены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Величина давления пара натрия заимствована из монографии [9], пересчитана для давления, выраженного в Паскалях, и приведена к виду:

$$\ln p_{Na}^o [Pa] = 22,168 - 12340 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и натрия над жидкими сплавами получены, в этом случае, в виде выражений:

$$\ln p_{Cd} [Pa] = -12096 \cdot T^{-1} - 4,163x_{Cd}^4 + 5,216x_{Cd}^3 + 3,344x_{Cd}^2 -$$

$$-5,206x_{Cd} + 23,974 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{Na} [Па] = -12340 \cdot T^{-1} - 4,163x_{Na}^4 + 16,987x_{Na}^3 - 23,14x_{Na}^2 + 11,494x_{Na} + 20,99 + 1,478 \ln x_{Na}$$

здесь и далее:  $X_i$  - атомная доля соответствующего металла в растворе.

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-натрий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов приведены в табл. 3. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 6).

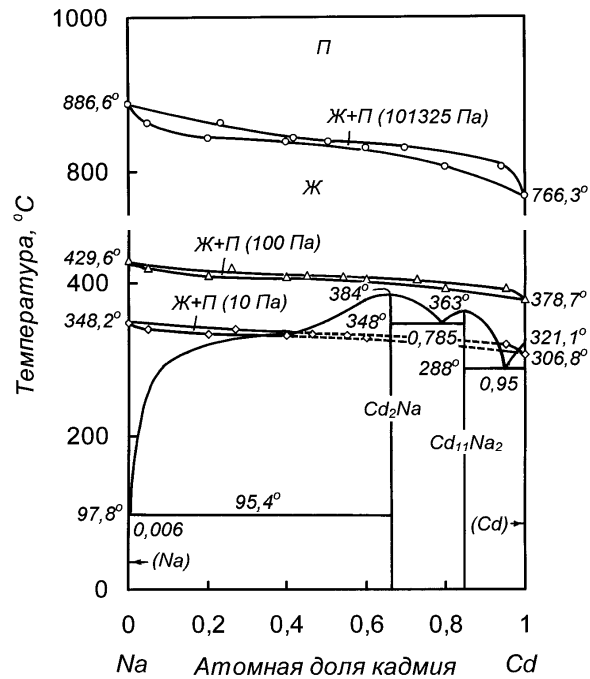


Рис. 6. Диаграмма состояния натрий-кадмий

Рассматривая фазовый переход жидкость-пар, следует отметить малую область сосуществования жидкости и пара. Форма

ее границ свидетельствует об относительно незначительном обогащении пара кадмием при испарении компонентов, причем, понижение давления, судя по составу паровой фазы, практически не сказывается на процессе дистилляционного разделения.

Таблица 3. Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 0,1 МПа, 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-натрий

Содержание Cd* в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd* в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	766,3	1	378,7	1	306,8	1
0,8	805	0,9429	394	0,9500	319	0,9521
0,6	830	0,6985	405	0,7269	328	0,7360
0,4	838	0,5067	409	0,5411	331	0,5525
0,2	843	0,4189	411	0,4529	333	0,4643
0,05	863	0,2348	420	0,2604	340	0,2693
0	886,6	0	429,6	0	348,2	0

Примечание: \*- остальное натрий

Понижение давления до 10 Па сдвигает область сосуществования жидких растворов и паровой фазы на гетерофазные области жидких растворов и  $Cd_2Na$  (при концентрации кадмия 40-66, 6 ат. %) и  $Cd_{11}Na_2$  + Ж. В интервале концентраций 66,7 - 84,6 ат. % Cd температура кипения находится в области твердых растворов, что делает невозможным разделение системы на составляющие. Температура кипения растворов, прилегающих к кадмиевому краю диаграммы состояния, при этом давлении также находится в двухфазной области (Cd)+Ж. Исходя из положения границ областей сосуществования жидкости и пара, для реализа-

ции процесса испарения жидких металлических растворов в вакууме необходимо поддержание давления около 100 Па.

В связи с допущением о независимости активности (коэффициентов активности) от температуры парциальные и интегральная энтальпии смешения сплавов системы кадмий-натрий равны нулю. Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения и испарения приведены в табл. I.1 и III.1 Приложения.

Значения интегральных энтропий смешения ( $\Delta S_{Cd-Na}^{смеш}$ ) и испарения ( $\Delta S_{Cd-Na}^{исп}$ ), а также энтальпии испарения ( $\Delta H_{Cd-Na}^{исп}$ ) для вычисления термодинамических характеристик для промежуточных концентраций аппроксимированы полиномами:

$$\Delta S_{Cd-Na}^{смеш} = -59,284x_{Na}^4 + 88,311x_{Na}^3 - 55,671x_{Na}^2 + 26,644x_{Na},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Cd-Na}^{исп} = 2,03x_{Na} + 100,57, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Na}^{исп} = 58,974x_{Na}^4 - 148,09x_{Na}^3 + 145,77x_{Na}^2 - 64,899x_{Na} + 96,719$$

Дж/(моль·К)

**Система кадмий-калий.** На диаграмме состояния кадмий-калий [8, С.848-849] существует широкая область расслаивания в области составов 15-94 ат. % К, а также одно интерметаллическое соединение  $Cd_{13}K$ , плавящееся конгруэнтно при 487°C. Со стороны кадмия и калия существуют вырожденные эвтектики при температурах 321 и 63,7°C соответственно. Двухфазная область расслаивающихся растворов ограничена сверху температурой 600°C.

Исследование термодинамических свойств граничной системы кадмий-калий при изучении тройных сплавов Cd-K-Tl выполнено авторами [14], в котором методом э.д.с. концентрационных цепей при 600°C определена активность калия во всем интервале концентраций жидких металлических растворов, включая область расслаивания.

Эти значения активности взяты нами за основу при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и калия. Принято, что коэффициенты активности не изменяются с температурой. Коэффициенты активности кадмия

определены интегрированием. Величина давления пара калия заимствована из [9] и приведена к виду:

$$\ln p_K^o [Па] = 21,658 - 10360 \cdot T^{-1}.$$

В связи с тем, что плато на кривой активность калия-состав нельзя описать одной зависимостью, уравнения зависимости давления пара калия от состава и температуры определены для двух интервалов: 0÷0,6 и 0,6÷1 атомных долей элемента. Величины давления пара калия и кадмия над жидкими сплавами получены в виде выражений:

при  $x_K=0÷0,6$

$$\ln p_K [Па] = -10360 \cdot T^{-1} - 28,625x_K^4 + 66,733x_K^3 - 52,789x_K^2 + 14,955x_K + 21,384 + \ln x_K$$

при  $x_K=0,6÷1$

$$\ln p_K [Па] = -10360 \cdot T^{-1} + 68,3x_K^4 - 207,3x_K^3 + 234,86x_K^2 - 119,08x_K + 44,878 + \ln x_K$$

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 13,404x_{Cd}^4 + 35,269x_{Cd}^3 - 31,144x_{Cd}^2 + 11,257x_{Cd} + 21,187 - 0,159 \ln x_{Cd}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-калий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 4. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 7).

Фазовый переход жидкость пар системы кадмий-калий характеризуется наличием азеотропной смеси при концентрации 36,5 ат.% Cd с минимумом температуры кипения при 717°C. Особенностью является достижение системой температуры кипения при наличии двух несмешивающихся жидкостей, о чем свидетельствует горизонталь температуры кипения. Ориентировочный состав слоев может быть определен по пересечению границ области расслаивания и гомогенных жидких растворов горизонталью температуры кипения: нижний слой, содержащий 65-70 ат. % кадмия и 30-35 ат.% калия, и верхний, в котором около 80 ат. % калия и 20 ат.% кадмия.

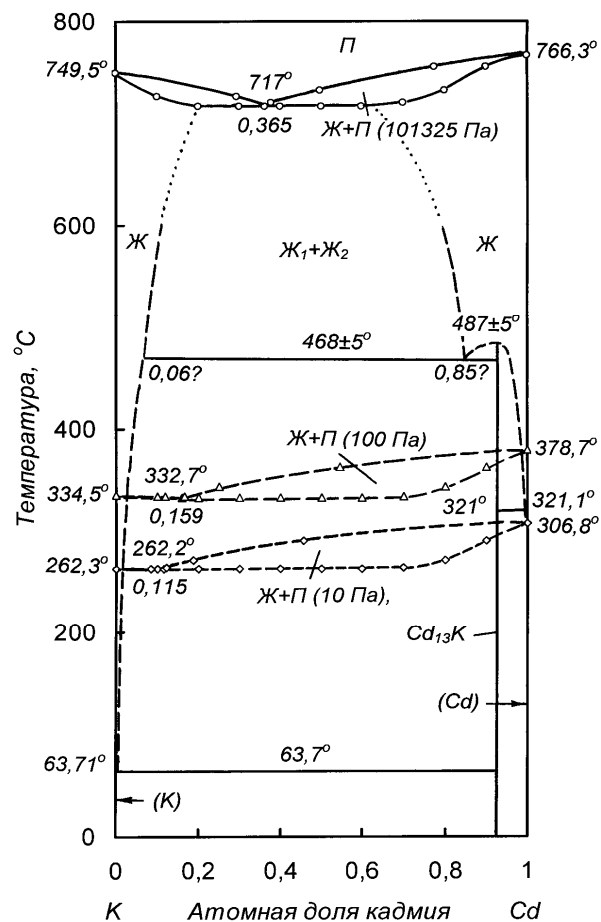


Рис. 7. Диаграмма состояния калий-кадмий

Форма правой части области сосуществования жидкости и пара, то есть при дистилляционном рафинировании кадмия с примесью калия при атмосферном давлении, предполагает обогащение паровой фазы калием, что вызовет технологические затруднения вследствие совместного испарения примеси и рафинируемого металла. При этом разделение системы на элементы

дробным испарением невозможно вследствие образования азеотропной смеси.

Таблица 4. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-калий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание К в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание К в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание К в паре, ат. доля
0	749,5	1	334,5	1	262,3	1
0,1	727	0,7053	334	0,8803	263	0,9149
0,2	717	0,6353	333	0,8413	262	0,8855
0,3	717	0,6353	333	0,8413	262	0,8855
0,4	717	0,6353	333	0,8413	262	0,8855
0,5	717	0,6353	333	0,8413	262	0,8855
0,6	717	0,6353	333	0,8413	262	0,8855
0,7	720	0,6207	334	0,8324	263	0,8787
0,8	732	0,4986	343	0,7496	271	0,8130
0,9	756	0,7729	363	0,4548	290	0,5434
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0

Переход к вакууму практически не изменяет форму границ фазового перехода жидкость-пар, однако сопровождается осложнениями, обусловленными наложением парожидкостной области на область твердых растворов, и значительным сокращением области существования жидких гомогенных растворов калия в кадмии.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения и испарения приведены в табл. I.2 и III.2 Приложения. Значения интегральных энтропий смешения ( $\Delta S_{Cd-K}^{смеш}$ ) и испарения

( $\Delta S_{Cd-K}^{исп}$ ), а также энтальпии испарения ( $\Delta H_{Cd-K}^{исп}$ ) аппроксимированы выражениями:

$$\Delta S_{Cd-K}^{смет} = -280,24x_K^6 + 833,28x_K^5 - 992,65x_K^4 + 618x_K^3 - 218,4x_K^2 + 40,01x_K, \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cd-K}^{исп} = -14,432x_K + 100,57, \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-K}^{исп} = 282,11x_K^6 - 856,1x_K^5 + 1040,5x_K^4 - 629,54x_K^3 + 191,37x_K^2 - 15,78x_K + 84,23, \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

**Система кадмий-рубидий.** В системе существует широкая область расслаивания, температура монотектической реакции соответствует примерно 500°C [8]. Установлено существование соединения RbCd<sub>13</sub>.

Исследований по определению давления пара над сплавами рубидия и кадмия не обнаружено. Границы фазовых переходов при низком давлении определены приближенно. В расчетах использована величина давления пара рубидия, заимствованная из [9]:

$$\ln p_{Rb}^o [Па] = 21,377 - 9408 \cdot T^{-1}.$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-рубидий в вакууме приведены в табл. 5. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 8).

Давление пара RbCd<sub>13</sub> принято приближенно при допущении правила аддитивности. При пересечении линии ликвидуса вследствие испарения рубидия из металлического раствора кристаллизуется интерметаллическое соединение RbCd<sub>13</sub>, но состав жидкой фазы остается постоянным. Вследствие весьма малой области (по концентрации) существования жидкой фазы температура кипения раствора принята равной температуре кипения рубидия.

При понижении давления до 100 Па поле сосуществования жидкости и пара накладываются на двухфазные области Ж+RbCd<sub>13</sub> и RbCd<sub>13</sub>+Ж. Понижение давления до 10 Па сдвигает температуру кипения вблизи кадмиевого края диаграммы состояния в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционное разделение растворов. Поведение же сплавов при этом давлении в квазибинарной системе Rb- RbCd<sub>13</sub> аналогично таковому при 100 Па.

**Таблица 5.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-рубидий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	378,7	1	306,8	1
0,9650	367	0,9551	-	-
0,9286	358	0,9286	282	0,9286
0,9193	351	0,8735	275	0,8578
0,8357	338	0,5326	260	0,4692
0,7429	306	0,3388	233	0,2814
0,6500	288	0,2284	220	0,1827
0	288	0	220	0

Форма границ поля Ж+П при низком давлении предполагает кристаллизацию RbCd<sub>13</sub> при испарении рубидия в процессе дистилляционного разделения. Паровая фаза при этом будет обогащена рубидием, а кадмий в виде интерметаллического соединения концентрироваться в кубовом остатке.

При рафинировании кадмия рубидий в виде соединения RbCd<sub>13</sub> будет переходить в паровую фазу. Однако для разделения сплавов и рафинирования кадмия потребуется несколько циклов дистилляция- конденсация. Давление в технологическом процес-



се во избежание кристаллизации кадмия необходимо поддерживать более 20 Па.

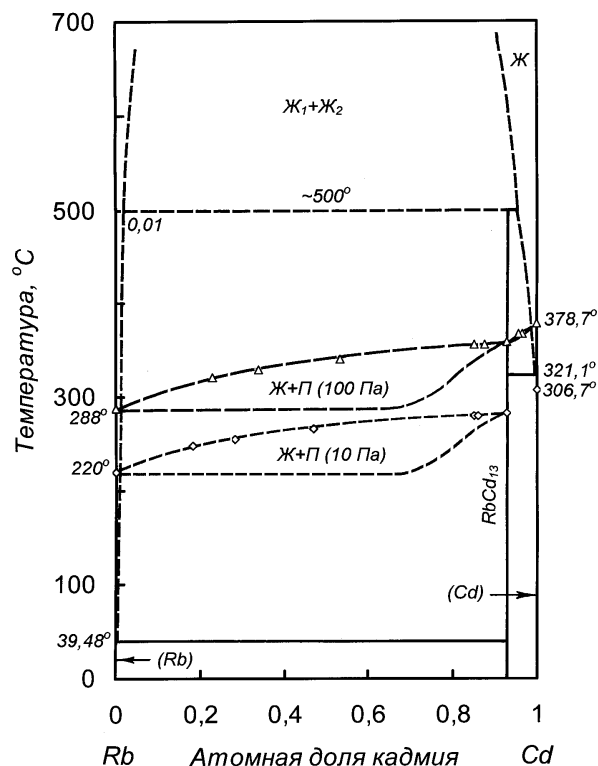


Рис. 8. Диаграмма состояния рубидий-кадмий

**Система кадмий-цезий.** Диаграмма состояния кадмий-цезий экспериментально не построена [8]. Установлено существование в системе интерметаллического соединения  $\text{CsCd}_{13}$ .

Исследований по определению давления пара над сплавами цезия и кадмия не обнаружено. Границы фазовых переходов при низком давлении определены приближенно. В расчетах исполь-

зована величина давления пара цезия, заимствованная из [9] и преобразованная к виду:

$$\ln p_{\text{Cs}} [\text{Па}] = 21,822 - 9236 \cdot T^{-1}.$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-цезий в вакууме приведены в табл. 6. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 9).

Таблица 6. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-цезий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	378,7	1	306,8	1
0,9650	360	0,9501	-	-
0,9286	347	0,9286	274	0,9286
0,9193	344	0,8425	271	0,8130
0,8357	288	0,4144	220	0,3358
0,6500	263	0,1462	200	0,1064
0	263	0	200	0

Давление пара  $\text{CsCd}_{13}$  принято приближенно при допущении правила аддитивности. При испарении цезия из металлического раствора и пересечении системой линии ликвидуса кристаллизуется интерметаллическое соединение  $\text{CsCd}_{13}$ , но состав жидкой фазы остается постоянным. Вследствие весьма узкой области существования жидкой фазы температура кипения раствора принята равной температуре кипения цезия.

При понижении давления до 100 Па поле сосуществования жидкости и пара накладываются на двухфазные области Ж+ $\text{CsCd}_{13}$  и  $\text{CsCd}_{13}$ +Ж. Понижение давления до 10 Па сдвигает температуру кипения вблизи кадмиевого края диаграммы состояния

в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционное разделение растворов.

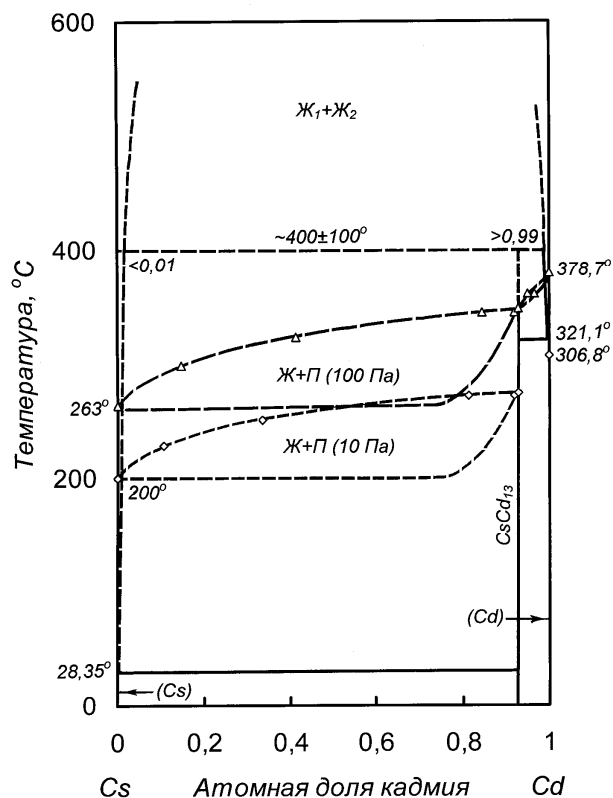


Рис. 9. Диаграмма состояния цезий-кадмий

Поведение жидких сплавов при этом давлении в системе Cs-CsCd<sub>13</sub> аналогично таковому при 100 Па.

Границы поля Ж+П при низком давлении предполагают кристаллизацию CsCd<sub>13</sub> при испарении цезия из растворов в процессе дистилляционного разделения. Паровая фаза при этом будет обогащена цезием, а кадмий в виде интерметаллического соединения концентрироваться в кубовом остатке.

При рафинировании кадмия цезий в виде соединения CsCd<sub>13</sub> будет переходить в паровую фазу. Для разделения сплавов и рафинирования кадмия потребуется несколько циклов дистилляция-конденсация. Давление в технологическом процессе во избежание кристаллизации кадмия необходимо поддерживать более 20 Па.

## 1.2 Системы кадмия с металлами IB подгруппы

**Система кадмий-медь.** Термодинамическим исследованием системы медь-кадмий посвящено достаточно большое количество работ [15-20]. В [15] методом измерения э.д.с. исследована термодинамика двойной системы кадмий-медь в интервале 46-100 ат.% кадмия при температуре 575, 600, 625 и 650°C. Определены коэффициенты активности, избыточная энергия растворения и парциальная теплота смешения кадмия. Установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов, увеличивающееся с ростом температуры, что отличается от обычного поведения сплавов в этих условиях

Авторами [16] аналогичным методом впервые определены свободная энергия, энтальпия и энтропия образования интерметаллических соединений Cu<sub>2</sub>Cd и Cu<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub> из твердой меди, жидкого ( $\Delta H_{\text{смеш.}} = -1,4 \pm 0,3$  и  $-1,85 \pm 0,31$  ккал/г-атом и  $\Delta S_{\text{смеш.}} = -1,2 \pm 0,35$  и  $-1,6 \pm 0,4$  ккал/(г-атом·К) и твердого кадмия ( $\Delta H_{\text{смеш.}} = -0,9 \pm 0,3$  и  $-1,2 \pm 0,35$  ккал/г-атом и  $\Delta S_{\text{смеш.}} = -0,3 \pm 0,4$  и  $-0,5 \pm 0,45$  ккал/(г-атом·К) соответственно.

Приведенные исследования, а также более ранние объединены в работе [17], где со ссылкой на [18] указано давление пара кадмия 733,26 кПа (5500 мм рт.ст.) при 1373 К (1100°C) для состава сплава с 70,0 мас.% (56,88 ат. %) Cd. Последнее требует подтверждения из-за низкой температуры кипения кадмия.

В более позднем исследовании [19], также выполненном с использованием метода э.д.с., определены свободная энергия и теплота образования сплавов Cd<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> при 60 °С (333 К) в интервале 25,2-77,2 ат.% Cd. Установлено, что при 25,2-40,0 ат.% Cd образование сплавов экзотермично, при более высоких концентрациях сопровождается поглощением тепла.

Определению величины давления пара кадмия при 1100-1200 °С методом точек кипения с использованием избыточного давления аргона для предотвращения испарения кадмия посвящена работа [20]. В результате исследования определены приближенные значения энтропии и энтальпии для этой температуры, установлено незначительное отклонение системы от идеального. Энтальпия смешения растворов отрицательна во всем интервале концентраций кадмия.

В работах [21,22], где определено положение кривой ретроградного солидуса при малых содержаниях кадмия, констатирована возможность описания жидких и твердых растворов в рамках квазирегулярной модели.

Авторами [23] методом Лэнгмюра (испарением с открытой поверхности) определено давление пара кадмия при 455-880 °С над сплавами, содержащими 18, 38, 57 и 67 ат.% Cd, представленное температурными и концентрационными зависимостями. Установлено знакопеременное отклонение системы от идеальной. Экстраполяцией зависимостей давления пара на область высоких температур определены температуры кипения сплавов (более 10 ат.% Cd) для давлений 0,1-0,5 МПа.

Вместе с тем, данные по определению термодинамических характеристик паровой фазы указанной системы не полны и в некоторой степени противоречивы. Нами [24,25] выполнено определение давления пара кадмия над сплавами с медью для малых содержаний 2,30; 3,86; 6,11; 8,21 и 10,12 ат.% Cu в растворе методом струи при температурах 673-850 К, при больших - методом точек кипения (изотермический вариант) и на основании его определены границы существования двухфазной области жидких сплавов и пара при атмосферном и давлениях 100 и 10 Па, в интервале которых реализуется процесс вакуумного рафинирования.

Сплавы готовили из кадмия и меди, с содержанием основного элемента более 99,99 мас.%, сплавлением в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 550 °С и выдержке 3 часа с последующим закаливанием в воде.

Обработка полного массива величин давления пара (табл. 7) позволила получить его температурно-концентрационную зависимость для кадмия:

$$\ln p_{Cd} [Па] = (2640x_{Cd}^2 - 1969x_{Cd} - 12767) \cdot T^{-1} + 3,875x_{Cd}^3 - 7,51x_{Cd}^2 + 4,332x_{Cd} + 22,468 + \ln x_{Cd},$$

и интегрированием по уравнению Гиббса-Дюгема – зависимость для меди:

$$\ln p_{Cu} [Па] = 2640x_{Cu}^2 - 8591x_{Cu} - 31192 + 3311 \ln x_{Cu} \cdot T^{-1} - 3,875x_{Cu}^3 + 9,928x_{Cu}^2 - 9,167x_{Cu} + 27,649 + 1,937 \ln x_{Cu}$$

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений, равная 7,83 %.

На основании зависимостей давления пара экстраполяцией на область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме и дополнена диаграмма состояния кадмий - медь [8], приведенная на рис. 10.

Границы области сосуществования жидкости и пара (температура кипения раствора и состав пара над ним) при 101325, 100 и 10 Па соответствуют данным табл. 8.

Из данных табл. 8 следует, что понижение давления над бинарными сплавами способствует снижению концентрации меди в паровой фазе на 6 порядков при давлении 100 и на 8 порядков при 10 Па. Даже при концентрации в сплаве  $5 \cdot 10^{-3}$  ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 3,57 ат.% (при 100 Па) и  $4,88 \cdot 10^{-2}$  ат. % (при 10 Па) меди. Последнее является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 10) область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) очень ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фазы, наоборот, велика. Понижение давления до 100 Па в

предположении существования сильно переохлажденных жидких растворов приводит к практическому вырождению области существования жидких сплавов (заштриховано).

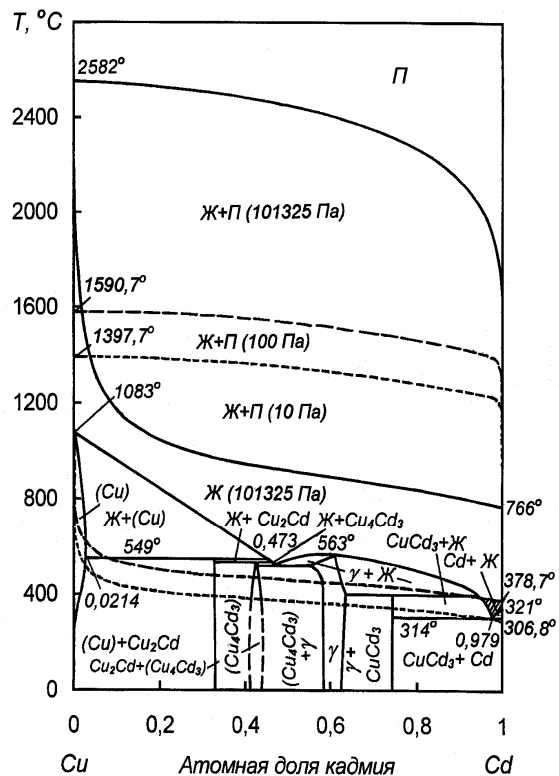


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы медь-кадмий

Превышение концентрации меди в сплаве вследствие испарения кадмия более 4,4 ат. % (2,6 мас. %) (рассчитано графически) приведет к выпадению твердой фазы  $\text{CuCd}_3$  и технологическим затруднениям. Понижение давления в равновесных условиях сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов и, вследствие этого, возможен (при концентрации менее

Таблица 7. Давление пара кадмия над сплавами с медью

Содерж. Cu в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара Cd (экспер.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
2,30	673	0,17	0,15	+11,76
6,11	673	0,14	0,12	+14,75
8,21	673	0,11	0,11	-1,87
10,12	673	0,09	0,10	-6,18
2,30	773	1,55	1,60	-3,06
3,96	773	1,58	1,45	+8,74
6,11	773	1,34	1,29	+3,49
8,21	773	1,10	1,15	-4,33
10,12	773	1,02	1,05	-2,67
2,30	853	6,44	7,00	-8,05
3,96	853	6,78	6,40	+5,59
6,11	853	5,54	5,73	-3,30
8,21	853	5,28	5,17	+2,23
10,12	853	4,57	4,72	-3,32
9,82	773	0,94	1,06	-12,16
9,90	773	1,11	1,06	+5,04
10,71	973	28,38	27,69	-2,50
13,64	973	24,05	24,64	+2,37
27,64	843	1,89	2,04	-7,43
28,99	993	19,34	19,50	-0,79
41,46	1053	29,76	30,10	+1,16
42,37	853	1,46	1,62	+10,03
55,97	903	2,81	2,69	-4,49
58,23	1073	26,16	25,36	-3,15
59,67	903	2,54	2,44	-3,99
63,45	1073	21,52	21,82	+1,37
75,15	1098	18,92	18,46	-2,51
77,82	1143	26,26	25,78	-1,86
89,54	1243	28,28	26,17	-8,07
				$ \Delta_{\text{сп.}}  = 5,33$

**Таблица 8.** Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-медь

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Cu</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Cu</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Cu</b> в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	841	$1,38 \cdot 10^{-10}$	419	$1,22 \cdot 10^{-16}$	342	$1,18 \cdot 10^{-18}$
0,4	942	$1,32 \cdot 10^{-8}$	468	$4,35 \cdot 10^{-14}$	383	$6,51 \cdot 10^{-16}$
0,2	1042	$1,85 \cdot 10^{-7}$	502	$5,36 \cdot 10^{-13}$	409	$7,68 \cdot 10^{-15}$
0,1	1164	$2,37 \cdot 10^{-6}$	540	$5,67 \cdot 10^{-12}$	437	$7,66 \cdot 10^{-14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1306	$2,56 \cdot 10^{-5}$	581	$5,00 \cdot 10^{-11}$	467	$7,00 \cdot 10^{-13}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1730	$3,91 \cdot 10^{-3}$	688	$7,45 \cdot 10^{-9}$	547	$9,27 \cdot 10^{-11}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1971	0,0287	742	$5,80 \cdot 10^{-8}$	585	$7,19 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2435	0,4920	892	$6,46 \cdot 10^{-6}$	690	$7,95 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2510	0,7121	971	$4,87 \cdot 10^{-5}$	743	$6,00 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	1202	$5,20 \cdot 10^{-3}$	892	$6,51 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1324	$3,57 \cdot 10^{-2}$	971	$4,88 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1531	0,5167	1195	0,0461
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1562	0,7282	1286	0,2043
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1585	0,9406	1376	0,7510
0	2582	1	1591	1	1398	1

2,1 ат. % Cu) процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 314-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж), что также приведет к образованию настылей на элементах конструкции. Понижение же давления до 10 Па при дистилляции сплавов с концентрацией Cu менее 3 ат.% сдвигает бинарную систему в область твердой фазы (CuCd<sub>3</sub>+ Cd) и делает невозможным про-

цесс испарения кадмия из жидкой фазы, поэтому дистилляцию кадмия целесообразно проводить при давлении более 20 Па.

Система характеризуется значительным отрицательным отклонением от закона идеальных растворов. Это свидетельствует о предпочтительном взаимодействии разноименных атомов. Следует отметить, что приведенные в [17] величины давления пара для богатых кадмием сплавов (56,88 ат.% кадмия) для высоких температур (1373 К) отличаются от полученных нами, так как попадают в двухфазную область сосуществования жидкости и пара.

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-медь приведены в табл. I.3 и II.1 Приложения и соответствуют выражениям:

$$\Delta H_{Cd-Cu}^{смеш} = 67,23x_{Cu}^4 - 175,09x_{Cu}^3 + 161,04x_{Cu}^2 - 53,18x_{Cu}, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Cu}^{смеш} = -57,85x_{Cu}^4 + 111,25x_{Cu}^3 - 89,145x_{Cu}^2 + 35,745x_{Cu},$$

Дж/(моль·К)

Образование сплавов в системе медь-кадмий сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 5,33-5,34 кДж/моль у сплавов, содержащих 70-80 ат.% кадмия. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы. Изменение энтропии при смешении имеет максимум при концентрации 60-70 ат. % кадмия, соответствующий 5,95-5,96 Дж/(моль·К). Медь и кадмий образуют стабильные растворы во всем интервале концентраций в пределах области существования жидкой фазы вследствие отрицательных величин свободной энергии.

Исходя из зависимостей давления пара составляющих компонентов, температура соответствия давления пара атмосферному для чистой меди - 2855 К ( 2582 °С), кадмия - 1039,5К (766,5°С), энтальпия испарения -  $311,81 \pm 24,41$  и  $100,57 \pm 7,87$  кДж/моль, энтропия -  $108,16 \pm 8,47$  и  $96,77 \pm 7,58$  Дж/(моль·К), что близко или почти совпадает со справочными данными [26] (энтальпия испарения меди - 302 и кадмия - 99,6 кДж/моль) и находится в соответствии с правилом Трутона. Последнее косвенно свидетельствует об одноатомности пара составляющих.

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий испарения жидких растворов кадмий-медь приведены в табл. III.3 и IV.1 Приложения и имеют вид:

$$\Delta H_{Cd-Cu}^{ucn} = -39,435x_{Cu}^3 + 121,75x_{Cu}^2 + 129,23x_{Cu} + 100,57$$

кДж/моль

$$\Delta S_{Cd-Cu}^{ucn} = 56,439x_{Cu}^4 - 107,95x_{Cu}^3 + 86,515x_{Cu}^2 - 23,527x_{Cu} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

Таким образом, весьма большая разница величин давления пара кадмия и меди и состав паровой фазы свидетельствуют о возможности разделения системы дистилляцией на составляющие. Однако уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений.

**Система кадмий-серебро.** Фазовая диаграмма бинарной системы ниже линии ликвидуса достаточно полно изучена и представлена в справочных изданиях [8,27]. Там же указана обширная область существования жидких сплавов при температурах выше фазового перехода жидкость-пар для кадмия (766,5 °С), простирающаяся до 1200°С [19] и 1000°С [28], что не соответствует реальному состоянию.

Сведения об исследованиях, посвященных определению давления пара кадмия в бинарной системе с серебром, единичны. Лишь Кубашевский О. и Олкокк С. Б.[12] со ссылкой на [29] приводят данные по избыточным функциям кадмия в системе серебро-кадмий для 1223К (950°С) для всего интервала концентраций, определенным методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей. Температура экспериментов также превышает температуру фазового перехода жидкость-пар кадмия.

В связи с этим выполнено термодинамическое исследование [30], основанное на определении давления пара компонентов в системе кадмий-серебро. Величины давления пара приведены в табл. 9.

Общая погрешность измерений определена равной 11,81 %. Значения давления пара кадмия ( $p_{Cd}$ ), приведенные в табл. 9, и се-

ребра ( $p_{Ag}$ ) хорошо аппроксимированы для всего интервала концентраций и температур формальными выражениями:

**Таблица 9.** Давление пара кадмия над сплавами с серебром

Содерж. Ag в сплаве, ат. доля	Температура, К	Давление пара Cd (экспер.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
0,1473	1003	47,633	41,645	+14,37
0,1959	823	2,995	3,065	-2,28
0,2022	973	30,020	30,448	-1,40
0,2923	1003	40,743	32,730	+24,48
0,3109	903	10,215	10,866	-5,99
0,3534	893	8,748	8,340	+4,89
0,3670	1008	43,729	39,870	+9,67
0,5886	1013	24,664	23,113	+6,71
0,6170	1098	59,874	51,967	+15,21
0,8383	1148	9,897	10,396	-4,80
				$ \Delta_{cp} =8,98$

$$\ln p_{Cd}[Па] = (2782,7x_{Cd}^3 - 5249,3x_{Cd}^2 + 3701,6x_{Cd} - 13331) \cdot T^{-1} + 8,0412x_{Cd}^3 - 17,692x_{Cd}^2 + 12,067x_{Cd} + 20,7488 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{Ag}[Па] = (-2782,7x_{Ag}^3 + 7272,85x_{Ag}^2 - 7748,7x_{Ag} - 27676,65 + 1551,1 \ln x_{Ag})T^{-1} - 8,0412x_{Ag}^3 + 18,4934x_{Ag}^2 - 13,6698x_{Ag} + 27,2549 + 1,8066 \ln x_{Ag}$$

Давление насыщенного пара серебра принято из [9]. Суммарное давление пара над жидкими растворами представлено практически давлением пара кадмия, не имеет экстремумов и не предполагает наличия нераздельно кипящих жидкостей.

На основании зависимостей давления пара кадмия и серебра определены границы фазового перехода жидкость-пар в би-

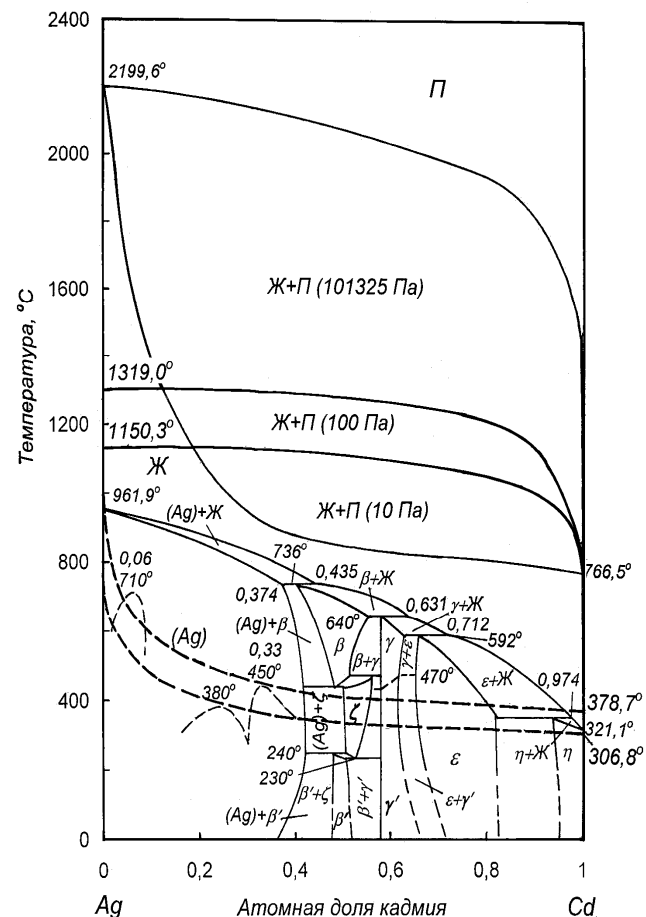
нарной системе: температура кипения сплавов и соответствующий ей состав паровой фазы, приведены в табл. 10.

**Таблица 10.** Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-серебро

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ag в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ag в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ag в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	802	$8,88 \cdot 10^{-10}$	397	$1,94 \cdot 10^{-13}$	322	$5,35 \cdot 10^{-15}$
0,4	884	$2,13 \cdot 10^{-7}$	432	$7,27 \cdot 10^{-12}$	351	$2,38 \cdot 10^{-13}$
0,2	1089	$2,37 \cdot 10^{-5}$	511	$1,23 \cdot 10^{-9}$	414	$4,64 \cdot 10^{-11}$
0,1	1362	$1,39 \cdot 10^{-3}$	601	$9,96 \cdot 10^{-8}$	484	$4,18 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2099	0,4193	867	$4,50 \cdot 10^{-4}$	680	$2,13 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2152	0,7781	947	$2,69 \cdot 10^{-3}$	735	$1,28 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2191	0,9542	1152	0,10	880	$6,15 \cdot 10^{-3}$
0	2199	1	1319	1	1150	1

Из данных табл. 10 следует, что понижение давления над жидкими растворами Cd-Ag способствует снижению концентрации серебра в паровой фазе на 3-6 порядков над сплавами на основе кадмия при давлении 100 и на 5-7 порядков при 10 Па. При концентрации в сплаве  $5 \cdot 10^{-3}$  ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 0,27 ат. % (при 100 Па) и  $1,28 \cdot 10^{-2}$  ат. % (при 10 Па) серебра. Это предполагает возможность практически полного разделения сплавов при дистилляции на исходные элементы.

Диаграмма состояния системы кадмий – серебро [8], дополненная фазовыми переходами жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме, приведена на рис. 11.



**Рис. 11.** Фазовая диаграмма системы серебро- кадмий

Понижение давления до 100 Па приводит к практическому вырождению области существования жидких сплавов. Превышение концентрации серебра в сплаве вследствие испарения кадмия более 3,9 ат. % (3,8 мас. %) (рассчитано графически) переводит систему в двухфазную область ε-фазы + жидкость, далее в об-

ласть присутствия кристаллической ε-фазы и вызовет технологические затруднения. Понижение давления в равновесных условиях до 10 Па сопровождается сдвигом температуры кипения системы кадмий-серебро в область твердых растворов и делает невозможным процесс испарения кадмия из жидкой фазы.

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-серебро приведены в табл. I.4 и II.2 Приложения. Зависимости соответствуют уравнениям:

$$\Delta H_{Cd-Ag}^{смеш} = 31,467x_{Ag}^4 - 70,439x_{Ag}^3 + 59,942x_{Ag}^2 - 20,97x_{Ag}, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Ag}^{смеш} = -58,113x_{Ag}^4 + 92,267x_{Ag}^3 - 65,175x_{Ag}^2 + 31,021x_{Ag},$$

Дж/(моль·К)

Образование сплавов в системе серебро-кадмий сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 2,41-2,43 кДж/моль у сплавов, содержащих 60-70 ат.% кадмия. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы.

Парциальные и интегральные термодинамические функции испарения кадмия и серебра из жидких растворов, приведенные в табл. III.4 и IV.2 Приложения, аппроксимированы выражениями:

$$\Delta H_{Cd-Ag}^{исп} = 156x_{Ag} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Ag}^{исп} = 53,788x_{Ag}^4 - 83,71x_{Ag}^3 + 60,048x_{Ag}^2 - 22,789x_{Ag} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

Исходя величин давления пара кадмия и серебра разделение системы кадмий-серебро дистилляцией в вакууме на составляющие возможно, однако, уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений. В связи с этим дистилляционное рафинирование кадмия целесообразно проводить при давлении более 20 Па (и малых концентрациях серебра).

**Система кадмий-золото.** Сведения о термодинамических константах системы кадмий-золото очень ограничены. Кубашевский О. и Олкокк С.Б. [12] приводят активности металлов при 700К во всем интервале концентраций элементов, при 1000 К в интервале 0-60 ат.% Au. Авторами [13] величины активности из работы [12] переведены в коэффициенты активности для этих же температур. Левинским Ю.В. [31] имеющиеся экспериментальные данные по термодинамическим свойствам системы золото-кадмий представлены в виде графического изображения равновесия в широком интервале температур (400-1200 °С) и давлений (1- 10<sup>5</sup> Па) в виде Р-Т-, Р<sub>Cd</sub>-Т- диаграмм состояния, а также их изобарических и изотермических сечений. В работе показаны конденсированные фазы (жидкие и твердые), находящиеся в равновесии с газом, который практически состоит из пара кадмия. Однако, интересующие нас формы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы и их положение, в полном объеме не приведены.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и золота, необходимых для определения границ сосуществования жидких металлических растворов и паровой фазы, нами приняты величины коэффициентов активности кадмия и золота из публикации [13]. Величина давления пара золота заимствована из монографии [9] и приведена к виду:

$$\ln p_{Au}^o [Па] = 24,49 - 41550 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и золота над жидкими сплавами получены в виде выражений:

$$\ln p_{Cd} [Па] = (-51437x_{Cd}^4 + 127932x_{Cd}^3 - 107777x_{Cd}^2 + 36591x_{Cd} - 17405) \cdot T^{-1} + 112,99x_{Cd}^4 - 265,78x_{Cd}^3 + 198,99x_{Cd}^2 - 43,068x_{Cd} + 20,033$$

$$\ln p_{Au} [Па] = (122113x_{Au}^4 - 321608x_{Au}^3 + 290505x_{Au}^2 - 97150x_{Au} - 35410) \cdot T^{-1} -$$



$$-123,12x_{Au}^4 + 328,6x_{Au}^3 - 309,76x_{Au}^2 + 119,45x_{Au} + 9,32$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-золото, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 11. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 12).

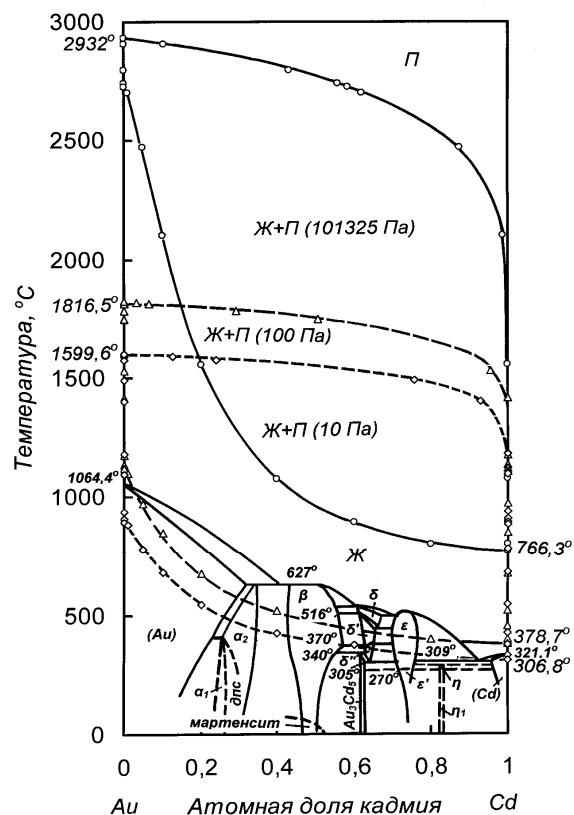


Рис. 12. Диаграмма состояния золото-кадмий:  
дпс - длиннопериодические структуры

Видно (рис. 12), что область сосуществования жидкой и паровой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) очень вели-

ка. Понижение давления до 100 Па в предположении существования сильно переохлажденных жидких растворов приводит к резкому уменьшению поля жидких сплавов.

Таблица 11. Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-золото

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Au в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Au в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Au в паре, ат. доля
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,8	796	$3,65 \cdot 10^{-14}$	400	$4,96 \cdot 10^{-22}$	327	$1,19 \cdot 10^{-24}$
0,4	1075	$7,18 \cdot 10^{-9}$	520	$1,67 \cdot 10^{-15}$	424	$1,04 \cdot 10^{-17}$
0,1	2103	0,0115	846	$2,95 \cdot 10^{-8}$	678	$4,03 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-2}$	2470	0,1260	973	$1,44 \cdot 10^{-6}$	779	$3,84 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2701	0,3801	1101	$3,25 \cdot 10^{-5}$	880	$9,62 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2724	0,4152	1119	$4,76 \cdot 10^{-5}$	894	$1,49 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2742	0,4427	1134	$6,45 \cdot 10^{-5}$	905	$2,10 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2797	0,5673	1178	$1,57 \cdot 10^{-4}$	936	$5,16 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2905	0,8962	1412	$8,51 \cdot 10^{-3}$	1096	$2,86 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1532	0,0436	1179	$1,60 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1745	0,4923	1402	0,0725
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1781	0,7064	1488	0,2441
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1809	0,9343	1577	0,7608
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	1813	0,9667	1588	0,8735
0	2932	1	1816	1	1599	1

Превышение концентрации золота в сплаве вследствие испарения кадмия более 12,7 ат.% (рассчитано графически) приведет к выпадению твердой фазы и технологическим затруднениям.

При понижении давления в равновесных условиях возможен процесс кристаллизации кадмия в интервале 306,8-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж) и твердых растворов золота в кадмии. Понижение же давления до 10 Па при дистилляции сплавов сдвигает бинарную систему в область твердых фаз и делает невозможным процесс испарения кадмия из жидкой фазы. Система характеризуется сильным отрицательным отклонением от закона идеальных растворов.

Таким образом, дистилляционное рафинирование кадмия от примеси золота возможно при давлении более 20 Па и концентрации последнего менее 12,7 ат.% (20,3 мас. %).

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-золото приведены в табл. I.5 и II.3 Приложения.

Смешение элементов в системе кадмий-золото сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 18,22 кДж/моль у сплавов, содержащих 60 ат. % кадмия. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы.

$$\Delta S_{Cd-Au}^{смеш} = 1171,4x_{Au}^5 - 3148,1x_{Au}^4 + 2904x_{Au}^3 - 1050,3x_{Au}^2 + 122,3x_{Au},$$

Дж/(моль·К)

Термодинамические функции испарения кадмия и золота из жидких растворов приведены в табл. III.5 и IV.3 Приложения.

$$\Delta H_{Cd-Au}^{исп} = 89,96x_{Au}^3 - 195,68x_{Au}^2 + 351,07x_{Au} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Au}^{исп} = -1173,2x_{Au}^5 + 3152,6x_{Au}^4 - 2908x_{Au}^3 + 1051,6x_{Au}^2 - 111,39x_{Au} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)}$$

На основании величин давления пара кадмия и золота разделение системы кадмий-золото на составляющие дистилляцией в вакууме возможно, однако, уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений.

\* \* \*

На основании размещения на диаграмме состояния полей сосуществования жидкости и пара при низком давлении можно сделать вывод о технологических затруднениях при рафинировании кадмия от примесей щелочных металлов дистилляцией в вакууме. Это обусловлено малым по концентрации полем существования жидких растворов (за исключением сплавов с натрием) на основе кадмия, что при переводе последнего в паровую фазу сопровождается кристаллизацией твердой фазы из сплава для систем кадмий-литий и кадмий-калий и обогащением (предположительно) паровой фазы кадмием в виде интерметаллидов в системах кадмия с рубидием и цезием. Разделение кадмия и натрия затруднено узкой по температуре областью сосуществования жидкости и пара, что потребует проведения нескольких циклов испарения-конденсации для удаления примеси.

Дистилляционное разделение кадмия и металлов-примесей IB подгруппы при низком давлении затруднено значительным сокращением, вплоть до вырождения, поля жидких растворов и кристаллизацией твердой фазы в виде интерметаллических соединений при заметном содержании примесей в исходном сплаве.

## 2 Системы кадмия с металлами II группы

Вторая группа периодической системы включает подгруппу (А) щелочноземельных металлов (бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий) и подгруппу Б, в которую входят цинк, кадмий и ртуть.

### 2.1 Системы кадмия со щелочноземельными металлами

Сведения об определении давления пара, элементов подгруппы А, коэффициентов активности и избыточных функций ограничены публикациями [12,13,23] касающимися магния, стронция и бария.

**Система кадмий-бериллий.** Диаграмма состояния кадмий-бериллий не построена [8], что, по-видимому, связано со сложностями получения сплавов. Температура плавления Be 1286°C. Давление пара жидкого бериллия соответствует зависимости [9]:

$$\ln p_{Be}^o [Па] = 23,57 - 34252 \cdot T^{-1},$$

откуда температура кипения при атмосферном давлении составляет 2571°C, в вакууме при 100 Па – 1533°C, при 10 Па -1338°C. Температура же кипения жидкого кадмия при этих условиях соответствует 766,3; 378,7 и 306,8°C соответственно. То есть традиционным плавлением и совместным выдавливанием порошков компонентов сплавы к настоящему времени не получены.

**Система кадмий-магний.** Система кадмий-магний характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [8] и неограниченной растворимостью в жидком состоянии. При температурах ниже линии солидуса имеет место упорядочение с образованием трех фаз  $Mg_3Cd$ ,  $MgCd$  и  $MgCd_3$ .

В работе [12] приведены парциальные избыточные энтальпия и энтропия кадмия для всего интервала концентраций растворов при 923 К. Авторами [13] приведены коэффициенты активности кадмия и магния, совпадающие при пересчете с данными [12], и дополнительно для твердых растворов при 543 К.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и магния нами приняты величины коэффициентов активности кадмия из публикаций [12,13], не зависящих от температуры. Коэффициенты активности магния определены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Температурная зависимость величины давления пара магния заимствована из монографии [9] и приведена к виду:

$$\ln p_{Mg}^o [Па] = 23,517 - 16345 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и магния над жидкими сплавами получены в этом случае в виде выражений:

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} + 1,781x_{Cd}^4 - 5,995x_{Cd}^3 + 4,285x_{Cd}^2 + 1,993x_{Cd} + 21,101 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{Mg} [Па] = -16345 \cdot T^{-1} + 4,704x_{Mg}^4 - 11,726x_{Mg}^3 + 7,302x_{Mg}^2 + 1,9x_{Mg} + 21,337 + \ln x_{Mg}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-магний, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 12. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 13)

Форма области сосуществования жидких растворов и паровой фазы при атмосферном давлении свидетельствует о возможности дистилляционного рафинирования кадмия от примеси магния – при 20 ат. % магния в сплаве содержание его в паре составляет 0,14 ат.%. При разделении подобным образом сплавов магниевое край диаграммы состояния потребуются несколько циклов испарения и конденсации. Понижение давления до 100 Па качественно улучшает состав паровой фазы: содержание магния в паре уменьшается для раствора того же состава до  $1,26 \cdot 10^{-2}$  ат. %.

Однако, при концентрации магния более ~76 ат. % температура кипения сдвигается в область твердых растворов, что делает невозможным процесс дистилляции. Дистилляционный процесс разделения системы кадмий-магний при 10 Па невозможен, так как кривая зависимости температуры кипения от состава попада-

ет в поле твердых растворов магния и кадмия. Чтобы сместить температуру кипения сплавов в вакууме в область жидких растворов необходимо давление более 20 Па.

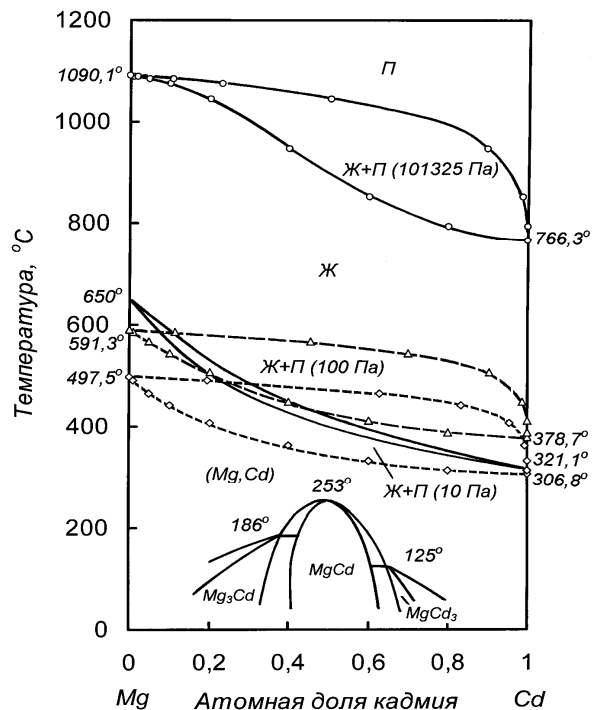


Рис. 13. Диаграмма состояния магний-кадмий

Система характеризуется отрицательным отклонением от закона Рауля.

Изменение парциальных и интегральных энтропий смешения и испарения жидких растворов кадмий-магний приведены в табл. I.6 и III.6 Приложения и соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{Cd-Mg}^{смеш} = -25,719x_{Mg}^4 + 53,151x_{Mg}^3 - 77,644x_{Mg}^2 + 50,212x_{Mg} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cd-Mg}^{исп} = 35,33x_{Mg} + 100,57 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Mg}^{исп} = -1,704x_{Mg}^3 + 45,438x_{Mg}^2 - 40,863x_{Mg} + 96,77 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Таблица 12. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-магний

Со- дер- ж Cd в спла- ве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содер- жание Mg в паре, ат.	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содер- жание Mg в паре, ат.	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содер- жание Mg в паре, ат.
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,8	793	$1,43 \cdot 10^{-3}$	389	$1,26 \cdot 10^{-4}$	315	$5,61 \cdot 10^{-5}$
0,6	852	0,0131	412	$1,17 \cdot 10^{-3}$	333	$5,22 \cdot 10^{-4}$
0,4	947	0,1052	450	0,0106	363	$4,76 \cdot 10^{-3}$
0,2	1045	0,4974	507	0,0966	408	0,0463
0,1	1075	0,7696	545	0,3025	442	0,1704
$5 \cdot 10^{-2}$	1084	0,8921	567	0,5462	465	0,3751
$1 \cdot 10^{-2}$	1089	0,9796	586	0,8854	490	0,8055
0	1090	1	591	1	497	1

Таким образом, разделение системы кадмий-магний на составляющие дистилляцией в вакууме технологически возможно при ограничении минимального давления 20 Па с учетом концентрации примеси магния в кадмий.

**Система кадмий-кальций.** Кальций и кадмий неограниченно смешиваются в жидком состоянии и при кристаллизации образуют шесть интерметаллических соединений [8].  $Cd_7Ca_2$ ,  $Cd_2Ca$  и  $CdCa$  плавятся конгруэнтно при температурах 622, 701 и 685°C. Соединения  $Cd_6Ca$ ,  $Cd_{17}Ca_3$  и  $Cd_2Ca_3$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 565, 595 и 527°C соответственно.

Исследований по определению давления пара над сплавами кальция и кадмия не обнаружено. Границы фазовых переходов

при низком давлении определены приближенно. В расчетах использована величина давления пара кальция, заимствованная из [9] и выраженная в Паскалях:

$$\ln p_{Ca}^o [Pa] = 22,367 - 18755 \cdot T^{-1}.$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-кальций в вакууме приведены в табл. 13. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 14).

Из-за отсутствия величин давления пара над жидкими сплавами температура кипения и состав паровой фазы рассчитаны только для давлений 100 и 10 Па.

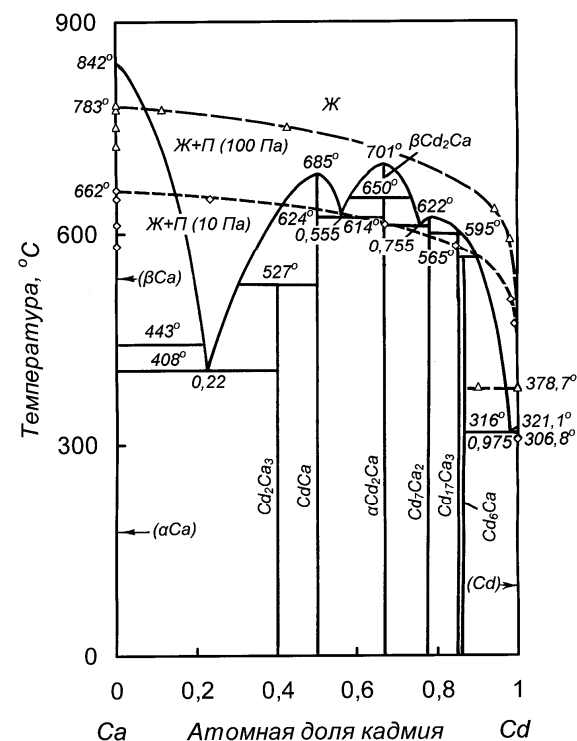
**Таблица 13.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-кальций

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Са в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Са в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
0,9	382	$1,96 \cdot 10^{-10}$	-	-
$1 \cdot 10^{-2}$	593	0,0200	471	0,0057
$5 \cdot 10^{-3}$	635	0,0533	504	0,0167
$1 \cdot 10^{-3}$	726	0,3643	583	0,1584
$5 \cdot 10^{-4}$	751	0,5743	613	0,3288
$1 \cdot 10^{-4}$	776	0,8874	650	0,7681
0	783	1	622	1

Паровая фаза над жидкими растворами значительно обогащена кадмием. При содержании 1 ат.% (2,75 мас.%) Cd в жидком кальции пар над раствором на 98 ат.% (99,28 мас.%) представлен кадмием.

При давлении 10 Па температура кипения сплавов накладывается на область твердых растворов кальция в кадмии,

интерметаллических соединений, твердых растворов кадмия в альфа-кальции и двухфазную область Са+Ж. При 100 Па температура кипения жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния пересекает узкое поле жидких растворов и попадает в двухфазную область  $Cd_6Ca+Ж$  и далее в области интерметаллических соединений.



**Рис. 14.** Диаграмма состояния кальций-кадмий

То есть дистилляции кадмия из сплавов в вакууме (более 20 Па) будет сопровождаться накоплением кальция в кубовом остатке и кристаллизацией его в виде интерметаллида  $Cd_6Ca$ , что при значительном содержании кальция в рафинируемом кадмии может повлечь технологические затруднения.

Процесс кристаллизации интерметаллических соединений при испарении кадмия из сплавов можно предотвратить повышением технологического давления (более ~0,5 атм.), что повлечет за собой соответствующее повышение температуры дистилляционного процесса. Однако в этом случае возможно разделение растворов на металлы во всем интервале концентраций кадмия и кальция.

**Система кадмий-стронций.** В системе кадмий-стронций образуются шесть соединений [8], два из которых  $Cd_2Sr$  и  $Cd_{58}Sr_{13}$  плавятся конгруэнтно при 730 и 629 °С, остальные -  $Cd_{11}Sr$ ,  $Cd_6Sr$ ,  $CdSr$  и  $CdSr_2$  образуются по перитектическим реакциям. Термодинамические характеристики жидких разбавленных растворов стронция 0,09-5 мол. % Sr (0,07-3,94 мас. %) в кадмии выполнены в исследовании [32], где по величинам деполяризации сплавообразования и анализа сплавов определены активности и коэффициенты активности стронция, его парциальные молярные термодинамические характеристики.

Коэффициент активности стронция для температурного интервала 963-1013 К соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{Sr} = 1,68 - 14385 \cdot T^{-1},$$

на основании которого, с учетом зависимости давления пара чистого стронция [9]:

$$\ln p_{Sr}^o [Па] = 22,729 - 17947 \cdot T^{-1},$$

получена температурно-концентрационная зависимость давления пара стронция над жидкими растворами с кадмием для указанного концентрационного интервала:

$$\ln p_{Sr} [Па] = 22,729 - 32332 \cdot T^{-1} + \ln x_{Sr}.$$

Давление пара кадмия рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов как  $p_{Cd} = p_{Cd}^o - p_{Cd}^o x_{Sr} = p_{Cd}^o x_{Cd}$  [33] и представлено в виде:

$$\ln p_{Cd} [Па] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd}$$

Рассчитанные границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-стронций приведены в табл. 14 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 15).

**Таблица 14.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-стронций

Содерж. Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Sr в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sr в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sr в паре, ат. доля
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,98	768	$2,56 \cdot 10^{-10}$	379	$2,39 \cdot 10^{-15}$	-	-
0,96	770	$2,71 \cdot 10^{-10}$	380	$5,08 \cdot 10^{-15}$	-	-
0,94	772	$5,59 \cdot 10^{-10}$	381	$8,04 \cdot 10^{-15}$	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	627	0,1619	501	0,0638
$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	690	0,5975	565	0,3749
$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	703	0,7631	583	0,5815
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	714	0,9451	601	0,8889
0	1329	1	717	1	606	1

В связи с малой концентрацией стронция в паре над сплавами кадмиевого края диаграммы состояния состав паровой фазы при температурах кипения растворов накладывается на ординату, соответствующую чистому кадмию. Область сосуществования жидкости и пара при этих условиях накладывается на кривую зависимости температуры кипения.

Разделение кадмия и примеси стронция, исходя из положения границ фазового перехода жидкость-пар, не составит затруднений при атмосферном и низком давлении, так как пар практически полностью состоит из кадмия.

Содержание стронция в паровой фазе не превышает  $5,59 \cdot 10^{-8}$  и  $1,71 \cdot 10^{-14}$  ат. % соответственно. Однако, при переходе к технологическому вакууму область существования жидких растворов практически вырождается. Испарение кадмия в этом случае будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $Cd_{11}Sr$  с накоплением в кубовом остатке.

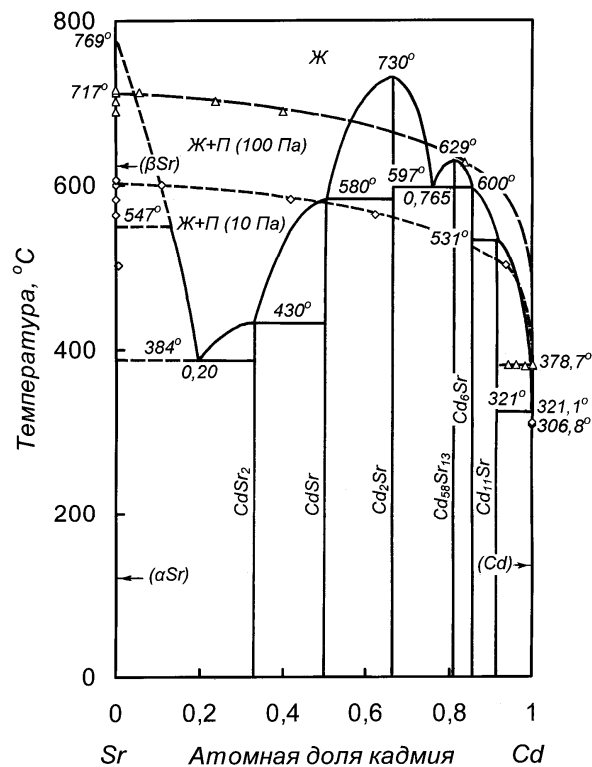


Рис. 15. Диаграмма состояния стронций-кадмий

При понижении давления до 10 Па область сосуществования жидкости и пара сдвигается в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс из жидкой фазы.

Термодинамические функции смешения разбавленных растворов стронция в кадмии приведены в табл. I.7 и III.7 Приложения. Образование жидких сплавов в системе кадмий-стронций сопровождается значительным выделением тепла, так при концентрации стронция 6 ат. % энтальпия смешения составляет  $-7,18$  кДж/моль. Энтропия смешения изменяется незначительно.

Разделение кадмия и примеси стронция на составляющие дистилляцией в вакууме технологически возможно при ограничении минимального давления 20 Па с учетом концентрации примеси стронция в кадмии.

**Система кадмий-барий.** В системе установлено образование пяти интерметаллических соединений, из которых  $Cd_{11}Ba$ ,  $Cd_{31}Ba_7$ ,  $Cd_2Ba$  и  $CdBa$  плавятся конгруэнтно при 672, 621, 643 и 581°C, соответственно [8].  $CdBa_2$  образуется по перитектической реакции  $Ж + CdBa = CdBa_2$  при температуре 411°C.

Термодинамические характеристики жидких разбавленных растворов бария 0,09-5 мол. % Ba (0,11-6,04 мас. %) в кадмии выполнены в исследовании [32], где определены активности и коэффициенты активности стронция, его парциальные молярные термодинамические характеристики.

Коэффициент активности бария для температурного интервала 963-1013 К соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{Ba} = 4,69 - 20644 \cdot T^{-1},$$

на основании которого, с учетом зависимости давления пара жидкого бария [9]:  $\ln p_{Ba}^o [Па] = 22,506 - 21960 \cdot T^{-1}$ ,

получена температурно-концентрационная зависимость давления пара бария над жидкими растворами с кадмием для указанного концентрационного интервала:

$$\ln p_{Ba} [Па] = 27,196 - 42604 \cdot T^{-1} + \ln x_{Ba}.$$

Давление пара кадмия рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов и представлено в виде:

$$\ln p_{Cd} [Па] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-барий для интервала 0,09-5 мол. % Ва, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, бариевого края диаграммы состояния - на основании допущения об идеальности системы, приведены в табл. 15 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 16).

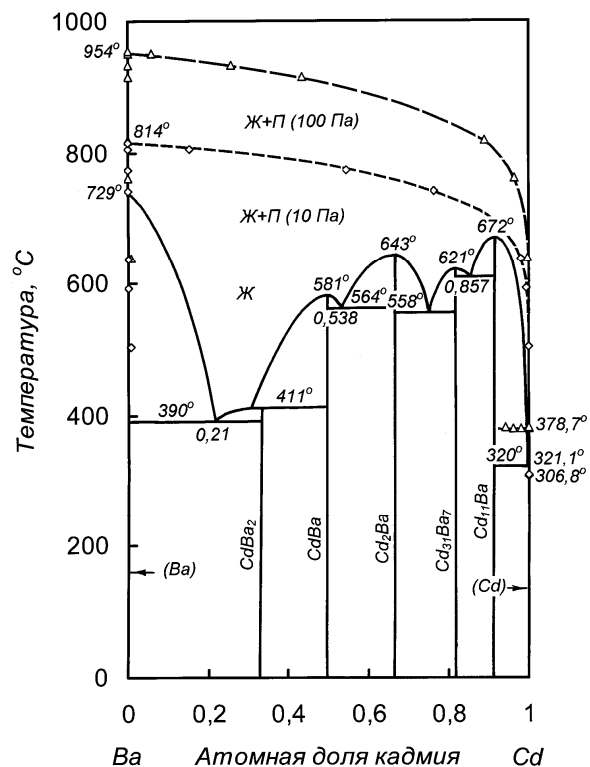


Рис. 16. Диаграмма состояния барий-кадмий

Разделение кадмия и примеси бария, исходя из положения границ фазового перехода жидкость-пар, не составит затруднений при атмосферном и низком давлении, так как пар практически полно-

стью состоит из кадмия. Содержание бария в паровой фазе не превышает  $7,85 \cdot 10^{-11}$  и  $5,90 \cdot 10^{-21}$  ат. % соответственно.

Таблица 15. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-барий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,98	768	$2,16 \cdot 10^{-13}$	379	$5,65 \cdot 10^{-21}$	307	$1,71 \cdot 10^{-23}$
0,96	770	$4,63 \cdot 10^{-13}$	380	$1,22 \cdot 10^{-20}$	308	$3,65 \cdot 10^{-23}$
0,94	772	$7,85 \cdot 10^{-13}$	381	$1,97 \cdot 10^{-20}$	309	$5,90 \cdot 10^{-23}$
$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	639	0,0021	504	$3,15 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	762	0,0362	593	0,0058
$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	819	0,1099	638	0,0201
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	916	0,5635	742	0,2374
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	934	0,7450	773	0,4537
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	950	0,9421	805	0,8460
0	1727	1	954	1	814	1

При переходе к низким давлениям область существования жидких растворов бария в кадмии уменьшается и при давлении 100 Па вырождена. Испарение кадмия из растворов будет сопровождаться одновременной кристаллизацией интерметаллического соединения  $Cd_{11}Ba$ , что затруднит реализацию технологического процесса. При понижении давления до 10 Па температура кипения сплавов сдвигается в поле твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс из жидкой фазы.



Образование растворов бария в кадмии экзотермично, величина энтальпии смешения системы при концентрации 6 ат. % Ва составляет 106,89 кДж/моль. Изменение энтропии смешения системы отрицательно, что свидетельствует о некотором упорядочении атомов в жидкой фазе, вследствие образования соединения  $Cd_{11}Ba$ , сохраняющего связи в жидком состоянии.

Разделение кадмия и примеси бария на составляющие дистилляцией в вакууме принципиально возможно, однако, технологический процесс необходимо вести при давлении более 100 Па. При этом выбор минимального разрежения будет обусловлен концентрацией примеси бария.

Термодинамические функции энтропии смешения и испарения разбавленных растворов бария в кадмии приведены в табл. I.8 и III.8 Приложения.

## 2.2 Системы кадмия с металлами ПБ подгруппы

**Система кадмий-цинк.** Система кадмий-цинк одна из немногих, в отношении которой проведены исследования, касающиеся фазового перехода жидкость-пар. Это обусловлено изначальной ориентированностью технологии разделения цинка и кадмия ректификацией.

Авторами [34] методом переноса в токе азота определено давление пара кадмия и цинка при 700 °С для сплавов, содержащих 27,5±1,3; 52,2±1,2 и 72,2±0,8 ат. % цинка и установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов.

Чижиковым Д.М. и Севрюковым Н.Н. при разработке непрерывного процесса рафинирования цинка ректификацией [6] методом струи в потоке водорода определено давление пара цинка и кадмия при 600, 650 и 700 °С. В этой же работе, путем прямого измерения определены температуры кипения сплавов во всем интервале концентраций и соответствующий им состав пара – границы фазового перехода жидкость-пар системы цинк-кадмий. Вследствие технических затруднений во время отбора пробы конденсата паровой фазы температура сплава возрастала на 5-20 градусов. При этом температура кипения цинка найдена равной 921 °С, а на кривой изменения состава пара от состава раствора обнаружено изменение кривизны зависимости на обрат-

ную при концентрации цинка около 70 ат.%. Последнее свойственно для систем с наличием азеотропных смесей. Однако, на кривой зависимости температуры кипения от состава сплава не найдено минимума, что свидетельствует об отсутствии в системе нераздельно кипящей жидкости. И, следовательно, перегиб кривой состава пара скорее явился ошибкой эксперимента при определении состава пара. Вместе с тем, констатирована и реализована возможность разделения сплавов цинк-кадмий ректификацией с получением цинка, содержащего не более 0,002 мас. % кадмия.

Позднее [7], также методом прямого измерения температуры кипения сплавов установлена ее зависимость от состава растворов при давлениях 13,3–506,6 кПа (100–3800 мм рт.ст) и с помощью уравнений Ван-Лаара вычислены коэффициенты активности компонентов. Установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов и улучшение качества разделения двойной системы с понижением давления дистилляцией или ректификацией.

Котовым Е.И. [35] при разработке технологии получения кадмия и цинка высокой чистоты дистилляцией в вакууме методом струи определены давление пара кадмия в системе кадмий-цинк и границы фазового перехода расплав-пар при давлении 133,32 Па (1 мм рт.ст.). На основании термодинамических исследований им установлено, что для получения металлов высокой чистоты необходима повторная перегонка металлов.

Ким Г.В., Абдеев М.А. и Пономарев В.Д. [36] методом переноса в струе азота определили давление пара и термодинамические константы составляющих для трех сплавов, содержащих 0,094; 0,20 и 0,37 атомных долей кадмия в цинке при 500-700 °С, и установили положительное отклонение системы от закона Рауля. Причем, если повышение температуры сопровождается понижением активности кадмия, что соответствует общему поведению металлических систем, то для цинка при сохранении тенденции стремления системы к идеальной активности из отрицательной области отклонения при низких температурах (500 °С) переходит в положительную при 700 °С. Последнее не поддается объяснению, и с нашей точки зрения, обусловлено явлением термодиффузии. Отмечено, что разделение сплавов улучшается с понижением температуры.

При разработке непрерывного процесса рафинирования кадмия Тазиевым Ж.Ш., Есютиным В.С. и др. [37] методом струи, где в качестве газа-носителя использован аргон, определены давления пара кадмия и цинка для 8 сплавов в интервале 12,38-92,83 мол. % Cd при 400-550 °С. Ими также установлено положительное отклонение от идеальных растворов. Вместе с тем, исходя из экспериментальных данных, активности кадмия при указанном отклонении увеличиваются с температурой, что дает основание полагать о влиянии процесса термодиффузии паров при определении величин давления пара и методической ошибке. Подтверждением этому предположению является факт превышения величин давления пара над сплавами (богатыми) кадмия давления пара над чистым кадмием при экстраполяции зависимостей к температуре кипения. На основании величин давления пара сделан вывод о том, что очистка кадмия от цинка возможна только в процессе ректификации.

Из-за некоторой несогласованности и противоречивости литературных данных нами уточнены величины давления пара кадмия для сплавов, содержащих 87,35, 71,48 и 51,31 ат. % Cd при 673-873 К, приведенные в табл. 16. С использованием данных [36] и [37] (для малых концентраций кадмия в сплаве) найдены термодинамические характеристики растворов и паровой фазы бинарной системы в целом [38]. Определение величин давления пара кадмия выполнено методом струи, давление пара цинка рассчитано по уравнению Гиббса-Дюгема.

Общая погрешность измерений определена равной 9,37 %.

Давление пара цинка над чистым цинком рассчитано нами на основании [9] с учетом точной температуры кипения цинка (906,2 °С) [26]. Расчетные величины давления пара кадмия и активности составляющих компонентов системы достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными и удовлетворительно с величинами из исследований [36,37].

При описании массива данных получены уравнения зависимости давления пара кадмия и цинка от состава сплава и температуры в системе кадмий-цинк для интервала 673-1173 К (в области существования сплавов):

$$\ln p_{Cd}[Па] = (-1709,5x_{Cd}^3 + 4179,7x_{Cd}^2 - 3874,1x_{Cd} - 10692,1) \cdot T^{-1} - 2,093x_{Cd}^3 - 4,504x_{Cd}^2 + 3,216x_{Cd} + 22,36 + \ln x_{Cd}$$

Таблица 16. Давление пара кадмия над сплавами с цинком

Содерж. Cd в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара Cd (экспер.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
87,35	673	0,17	0,17	-0,59
71,48	673	0,15	0,15	-2,61
51,31	673	0,13	0,13	-2,26
36,80	673	0,12	0,12	+4,35
28,10	673	0,10	0,10	-3,96
12,40	673	0,06	0,07	-1,54
9,35	673	-	0,05	-
87,35	773	1,65	1,69	-2,54
71,48	773	1,38	1,52	-8,95
51,31	773	1,32	1,29	+2,10
36,80	773	0,96	1,08	-11,05
28,10	773	1,18	0,92	+28,10
12,40	773	0,65	0,56	+17,47
9,35	773	0,49	0,40	+21,20
87,35	873	10,13	10,06	+0,70
71,48	873	8,87	8,93	-0,67
51,31	873	7,50	7,42	+1,42
36,80	873	5,33	6,05	-11,90
28,10	873	-	5,04	-
12,40	873	-	2,88	-
9,35	873	2,01	2,06	-2,33
				\Delta_{cp} =6,87
Примечание - данные для сплавов, содержащих 36,80 и 9,35 ат. % кадмия, заимствованы из [36], 28,10 и 12,40 ат. % Cd – из [37]				

$$\ln p_{Zn}[Па] = (1709,5x_{Zn}^3 - 3513x_{Zn}^2 + 2540,8x_{Zn} - 14942,3 -$$

$$-643,2 \ln x_{Zn}) \cdot T^{-1} -$$

$$-2,093x_{Zn}^3 + 4,914x_{Zn}^2 - 4,037x_{Zn} + 24,788 + 1,487 \ln x_{Zn}$$

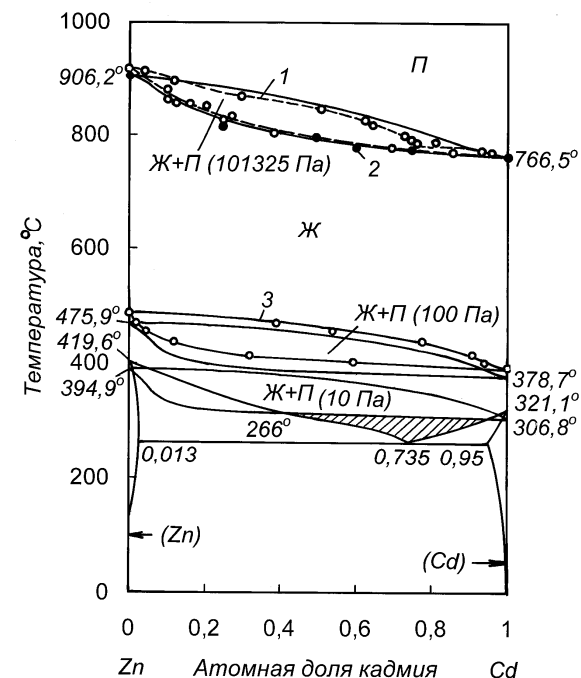
На основании величин давления пара кадмия и цинка рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и 100 и 10 Па – давлениях (табл. 17), при которых протекают процессы дистилляционного рафинирования металлов.

**Таблица 17.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов кадмий-цинк

Со- держ Cd в спла ве, атом н. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Тем- пера- тура кипе- ния,  °C	Содер- жание Zn в па- ре атом- ная доля	Тем- пера- тура кипе- ния,  °C	Содер- жание Zn в па- ре, атомная доля	Тем- пера- тура кипе- ния,  °C	Содер- жание Zn в па- ре, атомная доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	775	$6,94 \cdot 10^{-2}$	381	$3,00 \cdot 10^{-2}$	309	$2,26 \cdot 10^{-2}$
0,6	786	0,1248	385	$4,54 \cdot 10^{-2}$	311	$3,19 \cdot 10^{-2}$
0,4	804	0,2045	391	$6,36 \cdot 10^{-2}$	315	$4,15 \cdot 10^{-2}$
0,2	838	0,3834	403	0,1080	323	$6,45 \cdot 10^{-2}$
0,1	866	0,5872	420	0,1931	335	0,1131
$5 \cdot 10^{-2}$	892	0,8209	447	0,4393	360	0,2937
$1 \cdot 10^{-2}$	902	0,9436	465	0,7439	380	0,6119
$5 \cdot 10^{-3}$	904	0,9713	470	0,8567	387	0,7675
$1 \cdot 10^{-3}$	906	0,9942	475	0,9684	393	0,9452
0	906	1	476	1	395	1

Диаграмма состояния кадмий-цинк [8] дополнена фазовым переходом жидкость-пар (рис. 17), где также приведены результаты исследований [6,7,35].

Видно, что результаты прямых измерений температуры кипения жидких растворов кадмий-цинк, выполненные авторами [6], близки, а приведенные в работе [7] совпадают с нашими данными.



**Рис. 17.** Фазовая диаграмма системы цинк-кадмий: 1-данные [6]; 2-[7]; 3-[35] при 133,3 Па

Хорошо согласуются и результаты определений в исследовании [35], выполненные при низком давлении (133,32 Па). Понижение давления незначительно изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, однако, область жидких растворов существенно уменьшается и ограничена (при 10 Па) интервалом концентраций 41÷95 ат.% Cd и температур 266 ÷(307-314) °C (на диаграмме заштриховано). Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе.

Во избежание испарения летучих составляющих из гетерогенной фазы [(Cd)+Ж и (Zn)+Ж] давление при реализации процесса необходимо поддерживать не менее 20 Па.

Вместе с тем, понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и цинка - количество цинка в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами.

Термодинамические функции смешения системы кадмий-цинк приведены в табл. I.9 и II.4 Приложения.

Образование жидких растворов кадмий-цинк эндотермично. Энтальпия и энтропия максимальны у эквимолярных растворов и составляют величину 2,52 кДж/моль и 6,74 Дж/(моль·К) соответственно.

$$\Delta H_{Cd-Zn}^{смеш} = -12,133x_{Zn}^4 + 23,679x_{Zn}^3 - 24,38x_{Zn}^2 + 12,834x_{Zn},$$

кДж/моль

$$\Delta S_{Cd-Zn}^{смеш} = -49,167x_{Zn}^4 + 95,925x_{Zn}^3 - 84,508x_{Zn}^2 + 37,75x_{Zn},$$

Дж/(моль·К)

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-цинк (табл. III.9 и IV.4 Приложения) равны:

$$\Delta H_{Cd-Zn}^{исп} = 10x_{Zn}^2 + 7,54x_{Zn} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Zn}^{исп} = 47,698x_{Zn}^4 - 92,496x_{Zn}^3 + 81,834x_{Zn}^2 - 33,611x_{Zn} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

Форма границ области сосуществования жидких растворов кадмий-цинк и пара при всех давлениях свидетельствует о технологических затруднениях при дистилляционном разделении системы на составляющие компоненты.

**Система кадмий-ртуть.** В отношении системы кадмий-ртуть проведены термодинамические исследования, касающиеся фазового перехода жидкость-пар, чему в известной мере способствовала относительно низкая температура кипения составляющих системы.

Авторами [34] со ссылкой на ранние исследования приведены активности ртути в амальгамах металлов, в том числе и кадмия при 283,5 °С, где установлено отрицательное отклонение системы от закона идеальных растворов.

Козиным Л.Ф. с сотрудниками [39-41] приведены к стандартному состоянию (чистого компонента) значения активности кадмия при 300 °С, определенные ранее другими авторами по отношению к бесконечно разбавленному состоянию амальгамы, а также методом ослабления узкого пучка гамма-излучения определены объемы и избыточные функции смешения в интервале 50-350 °С.

В работе [42] методом дифференциального термического анализа определены температуры кипения твердых растворов ртути с кадмием и цинком и рассчитаны составы паровой фазы при температуре кипения, то есть, определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении, дополняющего диаграмму состояния ртуть-кадмий [10], вошедшую впоследствии во все справочные издания диаграмм металлических систем [26]. Там же приведены величины активности кадмия и ртути при 600 К.

Коэффициенты активности составляющих системы кадмий-ртуть при 600 и 298,5 К приведены в справочных таблицах монографий [42,13].

Общим для всех исследований является констатация отрицательного отклонения системы от закона идеальных растворов и хорошая согласованность экспериментальных данных.

Нами [43] данные исследований [13,34,40-42] аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью коэффициента активности ртути. Зависимость хорошо совпадает с данными, приведенными в работах [13,34,40], и удовлетворительно - в [42] для температурного интервала 556 - 600 К.

Погрешность аппроксимации всех приведенных данных составила 5,44 %.

Давления пара ртути ( $p_{Hg}$ ) и кадмия ( $p_{Cd}$ ) над жидкими бинарными растворами представлены нами следующими выражениями:

$$\ln p_{Hg}[Па] = (-50,7x_{Hg}^4 - 2086,2x_{Hg}^3 + 3353,9x_{Hg}^2 - 358,7x_{Hg} - 8282,2) \cdot T^{-1} + 1,186x_{Hg}^4 + 2,852x_{Hg}^3 - 9,692x_{Hg}^2 + 6,488x_{Hg} + 22,476 + \ln x_{Hg},$$

$$\ln p_{Cd} [Па] = (-50,7x_{Cd}^4 + 2356,6x_{Cd}^3 - 6642,4x_{Cd}^2 + 6530,1x_{Cd} - 14289,6 - 112,3 \ln x_{Cd}) \cdot T^{-1} + 1,186x_{Cd}^4 - 9,177x_{Cd}^3 + 17,373x_{Cd}^2 - 12,363x_{Cd} + 26,146 + 1,404 \ln x_{Cd}$$

При этом давление пара ртути заимствовано из [9] и представлено в виде:  $\ln P_{Hg}^o [Па] = 23,31 - 7423,9 \cdot T^{-1}$ .

Границы фазовых переходов (рис. 18), нанесены на диаграмму состояния кадмий- ртуть [44].

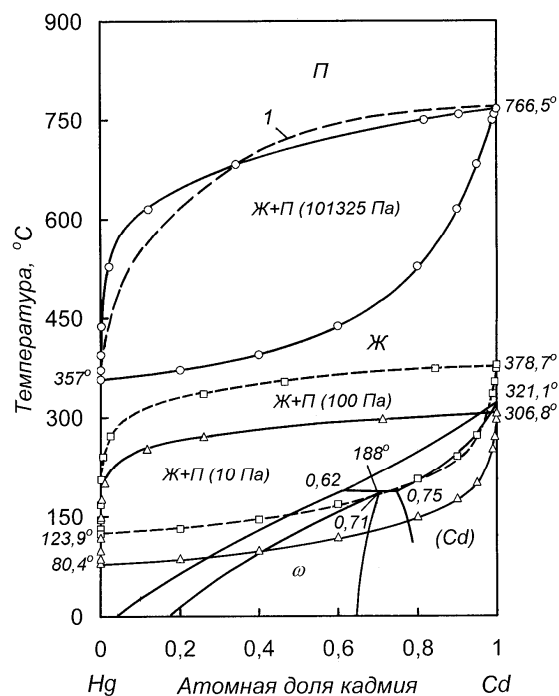


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы кадмий- ртуть: 1- по [43].

На рис. 18 приведена также кривая 1 состава пара, равновесного с кипящим раствором, полученная авторами [42]. Кривая температуры кипения растворов указанных авторов совпадает с

зависимостью, рассчитанной нами, но кривая состава пара (кривая 1) при концентрации 100-75 ат. % Hg расположена гораздо ниже наших данных и превышает их в интервале 75- 0 ат. % ртути. Последнее связано, по-видимому, с неточностью расчета состава пара, так как при пересчете величина парциального давления пара кадмия в приведенном исследовании при малых его концентрациях в ртути значительно превышает его давление над чистым металлом при указанной температуре. Границы фазовых переходов жидкость-пар приведены в табл. 18.

Таблица 18. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-ртуть

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
0	357	0	123,9	0	80,4	0
0,2	371	$5,82 \cdot 10^{-5}$	131	$3,56 \cdot 10^{-7}$	87	$6,51 \cdot 10^{-8}$
0,4	394	$3,01 \cdot 10^{-4}$	145	$4,36 \cdot 10^{-6}$	99	$1,06 \cdot 10^{-6}$
0,6	437	$1,90 \cdot 10^{-3}$	168	$5,19 \cdot 10^{-5}$	118	$1,56 \cdot 10^{-5}$
0,8	527	$2,21 \cdot 10^{-2}$	206	$8,84 \cdot 10^{-4}$	149	$3,00 \cdot 10^{-4}$
0,9	615	0,1206	241	$5,99 \cdot 10^{-3}$	177	$2,09 \cdot 10^{-3}$
0,95	683	0,3421	272	$2,53 \cdot 10^{-2}$	201	$9,05 \cdot 10^{-3}$
0,99	749	0,8165	335	0,2595	253	0,1165
0,995	758	0,9048	353	0,4654	272	0,2595
0,999	-	-	373	0,8435	298	0,7120
1	766,3	1	378,7	1	306,8	1

Видно, что паровая фаза над металлическими растворами значительно обогащена более летучим компонентом - ртутью.

Дистилляционное разделение сплавов кадмия с малой концентрацией ртути при атмосферном давлении не составит затруднений. Понижение давления при допущении существования сильно переохлажденных растворов несколько изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, а линия температуры кипения раствора при 100 Па опускается ниже линии ликвидуса в интервале концентраций 46,9-97,5 ат. % кадмия, при концентрации 70,0-96,3 ат. % Cd - ниже линии солидуса, попадая в область твердых растворов кадмия (Cd). При давлении 10 Па область жидких растворов весьма ограничена, а кривая температуры кипения в интервале концентраций 39,5-100 ат. % Cd опускается на область твердых растворов (Cd) и  $\omega$ -фазы. Это накладывает ограничение на степень разрежения при дистилляционном процессе. Во избежание испарения ртути из гетерогенных фаз давление при реализации процесса дистилляции при концентрации ртути более 2,47 ат. % (4,32 мас. %) необходимо поддерживать более 100 Па.

Вместе с тем, понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и ртути - количество кадмия в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами. При этом даже при концентрации кадмия в сплаве, равной 80 ат. %, состав пара практически полностью представлен ртутью.

Образование жидких растворов кадмий-ртуть экзотермично во всем интервале концентраций компонентов. Энтальпия смешения максимальна у растворов с концентраций 40 ат. % кадмия (-2,92 кДж/моль), что хорошо согласуется с величиной, приведенной в [45], энтропия смешения - в сплавах с 60 ат. % Cd составляет 5,27 Дж/(моль·К). В системе образуются стабильные во всем интервале концентраций растворы с минимумом изобарно-изотермического потенциала (-5,16÷-6,63 кДж/моль при 473-773 К) при 50 ат.% кадмия.

На основании зависимостей давления пара определены парциальные и интегральные термодинамические константы испарения, а активностей кадмия и ртути, полученных на основании закона Рауля, - аналогичные характеристики смешения жидкой фазы. Численные значения изменения энтальпии и энтропии смешения системы кадмий-ртуть (табл. I.10, II.5 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{Cd-Hg} = 7,946x_{Hg}^3 - 0,592x_{Hg}^2 - 7,354x_{Hg}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Hg}^{смеш} = -43,181x_{Hg}^4 + 106,49x_{Hg}^3 - 103,5x_{Hg}^2 + 40,191x_{Hg},$$

Дж/(моль·К)

Термодинамические функции испарения жидких растворов кадмий-ртуть (табл. III.10, IV.5 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{Cd-Hg}^{исп} = -11,362x_{Hg}^2 - 26,918x_{Hg} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Hg}^{исп} = 43,328x_{Hg}^4 - 106,82x_{Hg}^3 + 103,66x_{Hg}^2 - 38,99x_{Hg} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

Форма области сосуществования жидких растворов кадмий-ртуть и пара при всех давлениях свидетельствует о возможности дистилляционного разделения системы на составляющие компоненты, однако последнее сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров поля жидких растворов при понижении давления.

\* \* \*

На основании расположения полей сосуществования жидкости и пара при низком давлении на диаграмме состояния можно сделать вывод о принципиальной возможности разделения кадмия и примесей щелочно-земельных металлов. Технологические затруднения при рафинировании кадмия от примесей щелочно-земельных металлов дистилляцией в вакууме могут возникнуть вследствие малого концентрационного интервала существования жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния. Испарение кадмия сопровождается накоплением менее летучих примесей в кубовом остатке и последующей кристаллизацией твердой фазы.

Дистилляционное разделение кадмия и цинка при низком давлении затруднено сопоставимыми величинами давления пара компонентов, что приводит к распределению компонентов между конденсированной и паровой фазами. Для этой системы предпочтительно ректификационное разделение на металлы.

Дистилляционное разделение кадмия и ртути при давлениях ниже атмосферного не составляет технологических затруднений.

### 3 Системы кадмия с металлами III группы

#### 3.1 Системы кадмия с металлами IIIA подгруппы

**Система кадмий-бор.** Диаграмма состояния кадмий-бор не построена. Сведения о взаимодействии кадмия и бора в литературе отсутствуют.

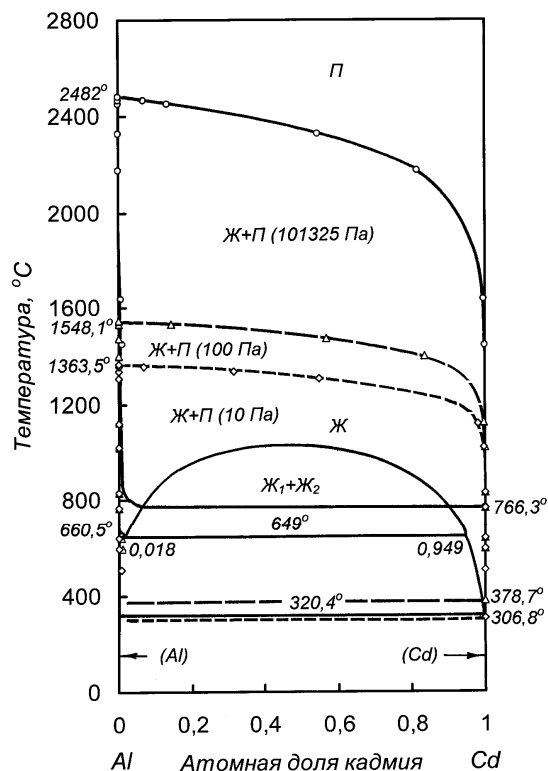
**Система кадмий-алюминий.** Диаграмма состояния кадмий-алюминий [8] характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и существованием рассчитанной теоретически области расслаивания в жидком состоянии. Критическая точка области несмешиваемости не приведена. Термодинамических исследований системы кадмий-алюминий в доступных опубликованных источниках не обнаружено.

Однако, принимая во внимание весьма большую разницу в величинах давления пара алюминия [9] и металлического кадмия, нами выполнен расчет фазовых переходов жидкость-пар для атмосферного давления и в вакууме. В основу расчета положено следующее. Поскольку поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении и температуре кипения кадмия (766,3 °С) мало, то температуру кипения указанных растворов с учетом малого парциального давления алюминия приняли равной температуре кипения кадмия. В области двух несмешивающихся жидкостей суммарное давление пара компонентов и, следовательно, температура кипения, остаются постоянными и равными таковым на границе двухфазной области и поля гомогенных жидких растворов. То есть концентрационная зависимость температуры кипения при атмосферном давлении является практически изотермой.

В области низких давлений при пересечении линии ликвидус из раствора кристаллизуется алюминий с весьма малым содержанием кадмия, но состав жидкой фазы остается постоянным, то есть концентрационная зависимость температуры кипения и в вакууме является также практически изотермой.

Принятые допущения позволили рассчитать состав паровой фазы при температуре кипения и определить положение кривых состава пара на диаграмме состояния и, в конечном итоге, поля сосуществования жидкости и пара системы кадмий-алюминий

(рис. 19). При рассмотрении диаграммы видно, что поле жидких растворов с неограниченной растворимостью компонентов при атмосферном давлении мало, а при понижении давления до 100 Па практически вырождается.



**Рис. 19.** Диаграмма состояния алюминий-кадмий

При атмосферном давлении дистилляционное выделение кадмия из жидких сплавов возможно, несмотря на наличие области расслаивания. В вакууме разделение кадмия и алюминия будет сопровождаться кристаллизацией твердого раствора алюминия из

растворов с образованием нелетучего образования, что осложнит технологический процесс.

Границы области сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101325Па), 100 и 10 Па соответствуют данным табл. 19.

**Таблица 19.** Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-алюминий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	1447	$2,93 \cdot 10^{-4}$	594	$1,71 \cdot 10^{-10}$	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	1634	$2,46 \cdot 10^{-3}$	639	$1,45 \cdot 10^{-9}$	504	$1,23 \cdot 10^{-11}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2177	0,1862	765	$2,05 \cdot 10^{-7}$	594	$1,73 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2330	0,4556	831	$1,73 \cdot 10^{-6}$	639	$1,46 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2453	0,8659	1021	$2,43 \cdot 10^{-4}$	765	$2,05 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2468	0,9313	1124	$2,03 \cdot 10^{-3}$	831	$1,73 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1401	0,1654	1020	$2,41 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1476	0,4304	1121	0,0193
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1534	0,8574	1308	0,4524
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1337	0,6865
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1358	0,9308
0	2482	1	1548	1	1363	1

**Система кадмий-галлий.** Диаграмма состояния кадмий-галлий характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и существованием области расслаивания в жидком состоя-



нии с критической точкой при температуре 295 °С. Исследованием термодинамических и физических свойств расплавов галлий-кадмий занимались авторы [46]. Ими методом Кнудсена определено давление насыщенного пара кадмия при 700 К во всем интервале концентраций компонентов. Ошибка измерений не превышала 5 %. Такие же данные приведены в [13].

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и галлия нами приняты величины активности кадмия и галлия из публикации [46], не зависящие от температуры. Давление пара кадмия определено нами ранее, величина давления пара галлия заимствована из монографии [9], пересчитана для давления, выраженного в Паскалях, и приведена к виду:

$$\ln p_{Ga}^o [Pa] = 24,49 - 32083 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и галлия над жидкими сплавами получены в виде выражений:

$$\ln p_{Cd} [Pa] = -12096 \cdot T^{-1} + 1,561x_{Cd}^4 - 4,726x_{Cd}^3 + 6,635x_{Cd}^2 - 5,51x_{Cd} + 25,205 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{Ga} [Pa] = -32083 \cdot T^{-1} + 3,385x_{Ga}^4 - 8,214x_{Ga}^3 + 8,459x_{Ga}^2 - 5,594x_{Ga} + 26,454 + \ln x_{Ga}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-галлий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 20. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 20)

Вследствие весьма большой разницы величин давления пара галлия и кадмия область сосуществования жидкой и паровой фазы при атмосферном и низких давлениях очень велика (рис. 20). Понижение давления до среднего вакуума приводит к резкому уменьшению области существования жидких сплавов.

При 10 Па температура кипения жидких растворов попадает в двухфазную область (Cd)+Ж, что приводит к ограничению ми-

нимального давления. Кривая температуры кипения растворов при этом давлении размещена выше области расслаивания.

Дистилляционное рафинирование кадмия от примеси галлия возможно при давлении более 20 Па и не предполагает технологических затруднений.

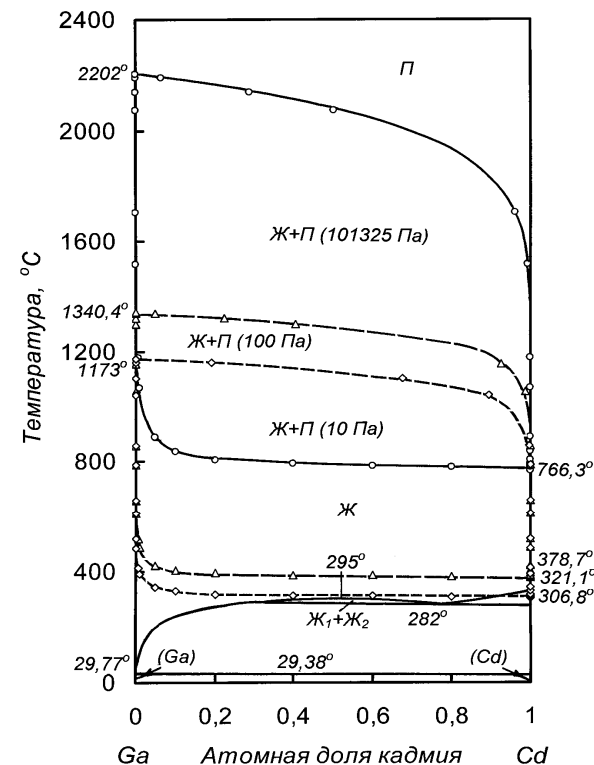


Рис. 20. Диаграмма состояния галлий-кадмий

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-галлий приведены в табл. I.11, функций испарения в табл. III.11 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-Ga}^{смеш} = -13,962x_{Ga}^5 + 0,867x_{Ga}^4 + 37,828x_{Ga}^3 - 39,658x_{Ga}^2 + 14,925x_{Ga}$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Cd-Ga}^{исп} = 166,18x_{Ga} + 100,57, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Ga}^{исп} = 33,654x_{Ga}^4 - 67,415x_{Ga}^3 + 49,729x_{Ga}^2 - 4,985x_{Ga} + 96,765,$$

Дж/(моль·К)

**Таблица 20.** Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-галлий

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Ga</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Ga</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Ga</b> в паре, ат. доля
1	766	0	378,7	0	306,8	0
0,8	778	$1,43 \cdot 10^{-8}$	383	$1,55 \cdot 10^{-13}$	310	$3,45 \cdot 10^{-15}$
0,6	785	$1,78 \cdot 10^{-8}$	386	$1,92 \cdot 10^{-13}$	313	$4,28 \cdot 10^{-15}$
0,4	792	$2,90 \cdot 10^{-8}$	389	$3,14 \cdot 10^{-13}$	315	$6,98 \cdot 10^{-15}$
0,2	807	$4,68 \cdot 10^{-8}$	395	$5,06 \cdot 10^{-13}$	319	$1,12 \cdot 10^{-14}$
0,1	838	$1,12 \cdot 10^{-7}$	406	$1,21 \cdot 10^{-12}$	328	$2,70 \cdot 10^{-14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	887	$3,98 \cdot 10^{-7}$	424	$4,30 \cdot 10^{-12}$	343	$9,59 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1068	$1,72 \cdot 10^{-5}$	485	$1,86 \cdot 10^{-10}$	390	$4,14 \cdot 10^{-12}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1175	$1,01 \cdot 10^{-4}$	519	$1,09 \cdot 10^{-9}$	415	$2,44 \cdot 10^{-11}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1513	$6,74 \cdot 10^{-3}$	611	$7,41 \cdot 10^{-8}$	483	$1,65 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1705	0,0386	658	$4,62 \cdot 10^{-7}$	518	$1,03 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2075	0,4956	789	$3,29 \cdot 10^{-5}$	611	$7,32 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2138	0,7110	857	$2,06 \cdot 10^{-4}$	658	$4,50 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	2189	0,9359	1056	0,0142	789	$3,28 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1155	0,0753	858	$2,05 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1299	0,5936	1040	0,1067
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	1320	0,7770	1103	0,3257
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	1336	0,9519	1159	0,8099

0	2202	1	1340	1	1173	1
---	------	---	------	---	------	---

**Система кадмий-индий.** В системе кадмий-индий образуются два соединения  $Cd_3In$  и  $\beta$ -фаза, образующаяся по перитектической реакции при 148 °С.

Сведения, касающиеся термодинамических констант рассматриваемой системы для температуры 800 К, приведены в [13] и приняты нами при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и индия. Давление пара индия [9] приведено к виду:

$$\ln p_{In}^o [Па] = 23,79 - 27936 \cdot T^{-1}$$

Величины давления пара кадмия и галлия над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} + 0,579x_{Cd}^4 - 1,546x_{Cd}^3 + 1,714x_{Cd}^2 - 1,32x_{Cd} + 23,738 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{In} [Па] = -27936 \cdot T^{-1} + 3,008x_{In}^4 - 8,179x_{In}^3 + 8,428x_{In}^2 - 4,2x_{In} + 24,733 + \ln x_{In}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-индий приведены в табл. 21. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 21).

Диаграмму состояния индий-кадмий также отличают обширные области сосуществования жидких растворов и паровой фазы, как при атмосферном давлении, так и в вакууме. При 10 Па кривая температуры кипения растворов опускается ниже линии ликвидуса кадмиевого края фазовой диаграммы.

Дистилляционное рафинирование кадмия от примеси индия возможно при давлении более 20 Па и не предполагает технологических затруднений.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-индий приведены в табл. I.12, функций испарения в табл. III.12 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-In}^{смеш} = -32,06x_{In}^4 + 61,668x_{In}^3 - 54,227x_{In}^2 + 24,619x_{In},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Cd-In}^{исп} = 131,7x_{In} + 100,57, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-In}^{исп} = 49,575x_{In}^4 - 102,57x_{In}^3 + 86,611x_{In}^2 - 29,339x_{In} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

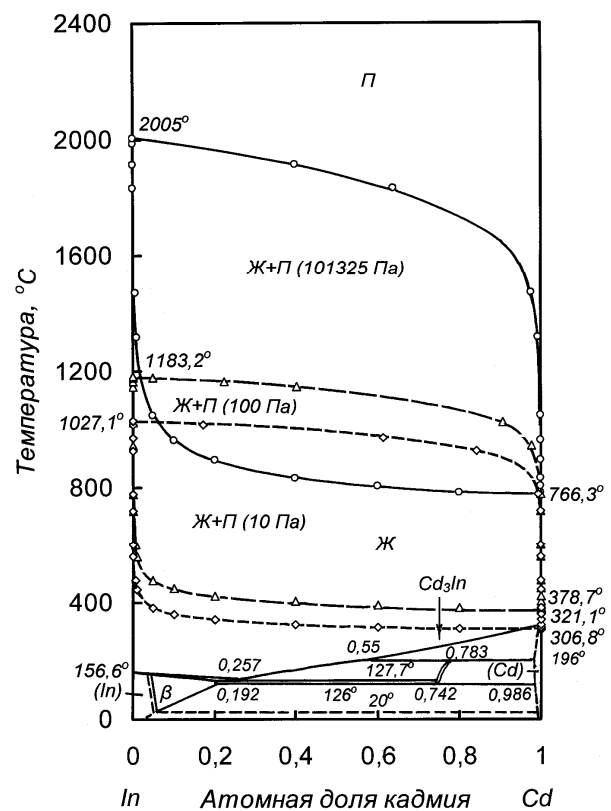


Рис. 21. Диаграмма состояния индий-кадмий

Таблица 21. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-индий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание In в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание In в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание In в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	781	$1,91 \cdot 10^{-7}$	385	$2,22 \cdot 10^{-11}$	311	$1,09 \cdot 10^{-12}$
0,6	801	$5,00 \cdot 10^{-7}$	392	$5,78 \cdot 10^{-11}$	317	$2,84 \cdot 10^{-12}$
0,4	831	$1,41 \cdot 10^{-6}$	404	$1,63 \cdot 10^{-10}$	326	$8,01 \cdot 10^{-12}$
0,2	891	$5,16 \cdot 10^{-6}$	425	$7,50 \cdot 10^{-10}$	343	$3,67 \cdot 10^{-11}$
0,1	962	$2,87 \cdot 10^{-5}$	451	$3,33 \cdot 10^{-9}$	363	$1,63 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1048	$1,32 \cdot 10^{-4}$	480	$1,53 \cdot 10^{-8}$	385	$7,50 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1319	$5,00 \cdot 10^{-3}$	560	$5,87 \cdot 10^{-7}$	446	$2,88 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1472	0,0236	602	$2,88 \cdot 10^{-6}$	477	$1,41 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1830	0,3611	716	$1,18 \cdot 10^{-4}$	560	$5,77 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1914	0,6014	776	$5,82 \cdot 10^{-4}$	601	$2,86 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	1986	0,9048	943	0,0227	716	$1,17 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1024	0,0945	775	$5,75 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1145	0,5975	925	0,1602
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1164	0,7747	972	0,3856
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1179	0,9508	1016	0,8289
0	2005	1	1183	1	1027	1

**Система кадмий-таллий.** Термодинамическим исследованиям системы кадмий-таллий посвящено несколько работ [47-50]. Автором [47] приведены зависимости коэффициентов активности составляющих, представленных формулами Крупковского А. для температурного интервала 500-1000 К в виде:

$$\lg \gamma_{Cd} = \frac{329}{T} (1 - x_{Cd})^{1,56} \text{ и } \lg \gamma_{Tl} = 329 \cdot T^{-1} [(1 - x_{Cd})^{1,56} - 2,786(1 - x_{Cd})^{0,56} + 1,786]$$

В [48] определены парциальные и интегральная энтальпии смешения сплавов кадмий-галлий при 623 К (350 °С) в интервале концентраций таллия 4,66-82,22 ат. % Тl. Энтальпия смешения системы ( $H_{Cd-Tl}^{смеш}$ ) положительна во всем интервале концентраций компонентов и соответствует зависимости:

$$H_{Cd-Tl}^{смеш} = 11574x_{Tl} - 15831x_{Tl}^2 + 4257x_{Tl}^3 + 2160x_{Tl}(1 - x_{Tl})e^{-19,5x_{Tl}} \pm 64 \text{ Дж/г-ат.}$$

Максимум теплоты смешения (2,39 кДж/г-ат) при 623 К соответствует 44,6 ат. % Тl.

Predel В. [49] на основании диаграммы состояния рассчитал парциальные и интегральную энтальпии образования сплавов при 603 К (330 °С), положительные для всех составов, с максимумом 2,42 кДж/г-ат около 60 ат. % Тl и активности кадмия и таллия в сплаве, характеризующие положительное отклонение системы от идеальной. Автором приведен фрагмент фазового перехода жидкость-пар до температуры 1000 °С при атмосферном давлении.

Определение давления пара кадмия при 513-553 К по скорости испарения и на его основании термодинамических функций системы приведено в [50]. Авторами найдено, что изменение энтальпии имеет знакопеременный характер: отрицательно до концентрации ~45 ат.% Cd, положительно - при содержании более 50 ат.%, с максимумом 2,42 кДж/г-ат около 70-80 ат. % Cd.

В [51] определение давления пара выполнено методом переноса для 673-823 К. Найдено незначительное отрицательное отклонение системы от идеальной и приведено изменение температуры кипения при атмосферном давлении и 100 Па.

Позднее [52] выполнено определение давления пара кадмия при малых концентрациях каждого из металлов для этих условий и определены термодинамические функции составляющих для

жидкой и паровой фазы. Давление пара кадмия над сплавами на основе кадмия определено методом точек кипения (изотермический вариант), на основе таллия – методом потока.

Результаты определений давления пара кадмия приведены в табл. 22. и аппроксимированы температурно-концентрационной зависимостью.

**Таблица 22.** Давление пара кадмия над сплавами с таллием

Содерж. Cd в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара Cd (экспер.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
1	2	3	4	5
97,19	673	0,17	0,18	- 1,01
97,25	673	0,19	0,18	+ 7,35
96,12	973	43,12	44,62	- 3,36
95,87	953	33,40	34,32	- 2,69
94,24	673	0,16	0,17	- 4,07
94,34	673	0,18	0,17	+ 1,14
93,25	963	40,13	39,16	+ 2,48
93,20	953	34,40	33,69	+ 2,12
91,07	673	0,17	0,17	- 0,58
90,88	673	0,18	0,17	+ 5,26
90,13	973	40,87	42,63	- 4,13
90,05	973	41,80	42,74	- 2,19
88,73	673	0,16	0,17	- 2,37
88,81	673	0,16	0,17	- 2,96
87,33	973	42,30	41,90	+ 0,95
87,54	973	41,22	41,99	-1,83
84,22	673	0,17	0,16	+3,03
84,24	673	0,16	0,16	- 3,03
82,83	973	41,35	40,54	+ 2,00
82,96	973	40,92	40,58	+ 0,84
80,93	673	0,16	0,16	- 1,82
80,68	673	0,17	0,16	+ 4,94

Продолжение табл. 22				
1	2	3	4	5
78,95	983	43,73	45,02	- 2,86
79,14	973	40,41	39,43	+ 2,50
60,10	673	0,15	0,14	+ 6,99
59,79	973	32,12	33,40	- 3,84
32,50	673	0,11	0,11	+7,48
31,90	973	22,80	22,41	+1,72
12,67	673	0,06	0,06	+15,33
12,67	673	0,05	0,06	- 11,33
12,67	973	11,90	10,89	+ 9,30
12,67	973	11,33	10,89	+4,02
7,59	773	0,32	0,33	- 3,61
7,59	773	0,30	0,33	- 9,35
7,59	973	7,54	6,92	+ 8,88
7,59	973	6,85	6,92	- 1,07
3,12	773	0,13	0,15	- 10,96
3,12	773	0,15	0,15	+3,42
3,12	1073	9,12	8,93	+ 2,17
3,12	1073	8,53	8,93	- 4,38
1,50	823	0,18	0,18	+ 5,11
1,50	823	0,16	0,18	-7,39
1,50	1073	3,96	4,37	- 9,22
1,50	1073	4,24	4,37	-2,98
				$ \Delta_{cp} =4,41$

Общая погрешность измерений, определенная для метода точек кипения, равна 8,24 %; для метода потока - 6,91 %.

Давление пара кадмия над сплавами с таллием описано формальным выражением:

$$\ln p_{Cd}[Па] = \frac{472x_{Cd}^2 - 1232x_{Cd} - 11339}{T} + 23,165 + \ln x_{Cd},$$

- таллия, получено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\ln p_{Tl}[Па] = \frac{472x_{Tl}^2 - 655,9x_{Tl} - 19203,1 - 288,1 \ln x_{Tl}}{T} + 22,732 + \ln x_{Tl}.$$

На основании зависимостей давления пара экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па (табл. 23) и дополнена диаграмма состояния кадмий - таллий [8], приведенная на рис. 22.

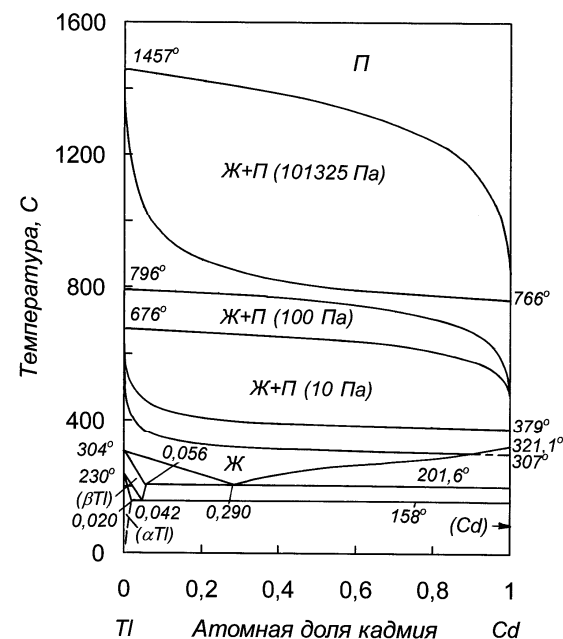


Рис. 22. Диаграмма состояния таллий-кадмий.

Отличительной особенностью диаграммы состояния является наличие в ней больших областей сосуществования жидкости и пара, ограничивающих сверху область существования жидких растворов.

Из данных табл. 23 следует, что понижение давления над бинарными сплавами способствует снижению концентрации таллия в паровой фазе при давлении 100 и 10 Па на 2 порядка. Даже

при концентрации в сплаве  $5 \cdot 10^{-3}$  ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 1,04 ат.% (при 100 Па) и 0,206 ат. % (при 10 Па) таллия. Последнее, является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

**Таблица 23.** Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-галлий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Tl в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Tl в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Tl в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	780	$2,46 \cdot 10^{-4}$	383	$4,82 \cdot 10^{-6}$	309	$1,30 \cdot 10^{-6}$
0,6	797	$5,06 \cdot 10^{-4}$	387	$7,61 \cdot 10^{-6}$	312	$1,88 \cdot 10^{-6}$
0,4	823	$1,01 \cdot 10^{-3}$	393	$1,20 \cdot 10^{-5}$	316	$2,76 \cdot 10^{-6}$
0,2	880	$2,98 \cdot 10^{-3}$	409	$2,82 \cdot 10^{-5}$	328	$5,96 \cdot 10^{-6}$
0,1	953	$8,99 \cdot 10^{-3}$	432	$7,59 \cdot 10^{-5}$	344	$1,54 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1041	$2,75 \cdot 10^{-2}$	459	$2,25 \cdot 10^{-4}$	365	$4,48 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1273	0,262	540	$3,25 \cdot 10^{-3}$	425	$6,39 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1350	0,476	582	$1,04 \cdot 10^{-2}$	456	$2,06 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1433	0,853	688	0,130	538	$3,06 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1445	0,923	729	0,296	576	$8,97 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-4}$	1455	0,984	780	0,756	645	0,502
$5 \cdot 10^{-5}$	1456	0,992	788	0,868	660	0,698
0	1457	1	796	1	676	1

В соответствии с фазовой диаграммой область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фаз, на-

оборот, велика. Понижение давления до 100 и 10 Па приводит к значительному уменьшению поля жидких сплавов. Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов. Вследствие этого возможен (при концентрации менее 10 ат. % Tl) процесс кристаллизации кадмия в интервале 307-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж), что приведет к образованию настывлей на элементах конструкции. В соответствии с этим процессы вакуумной дистилляции кадмия из двойных сплавов с концентрацией таллия до 10 ат.% (16,81 мас.%) необходимо вести при давлении более 20 Па.

При рассмотрении термодинамических характеристик конденсированной фазы установлено положительное отклонение системы от закона Рауля. На основании активностей составляющих сплава определены функции смешения системы (табл. I.13, II.6 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Tl}^{смеш} = -5,048x_{Tl}^4 + 13,402x_{Tl}^3 - 18,505x_{Tl}^2 + 10,151x_{Tl},$$

кДж/моль

$$\Delta S_{Cd-Tl}^{смеш} = -38,529x_{Tl}^4 + 77,193x_{Tl}^3 - 71,169x_{Tl}^2 + 32,505x_{Tl},$$

Дж/(моль·К)

Образование жидких растворов кадмий-галлий эндотермично. Энтальпия максимальна для растворов с 40 ат. % таллия ( $1,82 \pm 0,15$  кДж/моль), энтропия - у эквимольных растворов -  $5,76 \pm 0,47$  Дж/(моль·К). Термодинамические функции испарения растворов кадмий-галлий (табл. III.13 и IV.6 Приложения) аппроксимированы зависимостями:

$$\Delta H_{Cd-Tl}^{исп} = 60,62x_{Tl} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Tl}^{исп} = 38,607x_{Tl}^4 - 77,232x_{Tl}^3 + 71,046x_{Tl}^2 - 37,94x_{Tl} + 96,746,$$

Дж/(моль·К)

Изменение энтропии испарения проходит через экстремум-минимум, соответствующий 30-40 ат.% Cd в сплаве, по видимому, вследствие незначительного упорядочения атомов в паровой фазе.

### 3.2 Системы кадмия с металлами ШБ подгруппы

**Система кадмий-скандий.** Диаграмма состояния Cd-Sc не построена. В системе обнаружено существование двух интерметаллических соединений ScCd<sub>3</sub> и ScCd [8]. Растворимость скандия в жидком кадмии изменяется от 1,05 ат. % при 348,8°C до 7,05 ат.% при 606,4°C.

Сведения о результатах исследований и определения термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в скандии и переохлажденных жидких сплавов. При этом давление пара скандия из [9] преобразовано к виду:

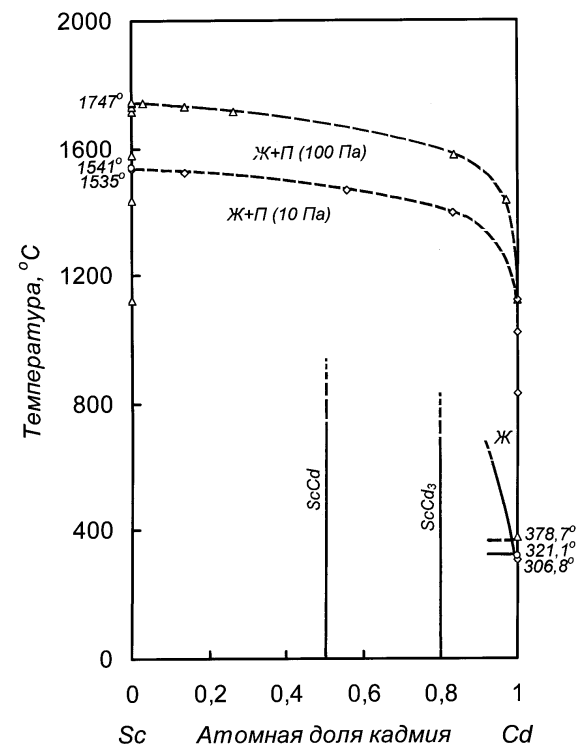
$$\ln p_{Sc}^o [Па] = 24,239 - 39665 \cdot T^{-1}.$$

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 24 и отражены на диаграмме в координатах «температура-состав» (рис. 23).

**Таблица 24.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-скандий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Sc в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sc в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
5·10 <sup>-5</sup>	1124	1,57·10 <sup>-4</sup>	-	-
1·10 <sup>-5</sup>	1437	0,0283	-	-
5·10 <sup>-6</sup>	1578	0,1660	-	-
1·10 <sup>-6</sup>	1716	0,7367	1400	0,1695
5·10 <sup>-7</sup>	1732	0,8621	1470	0,4417
1·10 <sup>-7</sup>	1744	0,9714	1523	0,8631
0	1747	1	1535	1

На диаграмме нанесены также температуры плавления металлов и данные о растворимости скандия в кадмии [8].



**Рис. 23.** Фазовый переход жидкость-пар в системе кадмий-скандий при низком давлении

Из-за отсутствия сведений о линии ликвидуса системы, а также температуры плавления интерметаллических соединений и областях их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности разделения системы на кадмий и скандий можно лишь предположительно. Температура кипения скандия при 100 Па (1747°C) приближается к температуре плавления – 1541°C, а при 10 Па опускается до 1535°C, то есть в область присутствия твердой фазы. Температура кипения кадмия при этом давлении

(306,8°C) также находится ниже точки плавления (321,1°C). Последнее делает невозможным дистилляционный процесс удаления кадмия из сплавов при этом давлении (10 Па). Во избежание кристаллизации кадмия из сплава технологическое давление при разделении сплавов кадмиевого края диаграммы состояния необходимо поддерживать более 20 Па.

Вместе с тем, кривые состава пара над сплавами свидетельствуют о возможности разделения растворов на металлы их составляющие. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

**Система кадмий-иттрий.** Диаграмма состояния построена в интервале 50-100 ат. % Cd. В исследованном интервале концентраций установлено существование пяти промежуточных фаз:  $YCd_6$ ,  $YCd_4$ ,  $YCd_3$  и  $YCd_2$  образующихся по перитектическим реакциям при температурах 710, 760, 810 и 1015°C соответственно [8]. Соединению  $YCd_4$  может быть приписана формула  $Y_{11}Cd_{45}$ . Интерметаллическое соединение  $YCd$  предположительно плавится конгруэнтно при температуре выше 1300°C

Сведения о результатах исследований и определения термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в иттрии. Давление пара иттрия заимствовано из [9] и преобразовано к виду:

$$\ln p_Y^o [Pa] = 24,176 - 45476 \cdot T^{-1}.$$

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 25 и на рис. 24.

Из-за отсутствия сведений о линии ликвидуса иттриевого края диаграммы состояния, наличия интерметаллических соединений и областях их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы можно лишь предположительно. Температура кипения иттрия при давлениях 100 и 10 Па превышает температуру плавления элемента, это не предполагает ограничения, обусловленного кристаллизацией иттрия при этих давлениях. Температура кипения кадмия при этом

давлении (306,8°C) находится ниже точки плавления (321,1°C). Последнее делает невозможным дистилляционный процесс удаления кадмия из сплавов при этом давлении (10 Па). Во избежание кристаллизации кадмия из сплава технологическое давление при разделении сплавов кадмиевого края диаграммы состояния необходимо поддерживать более 20 Па.

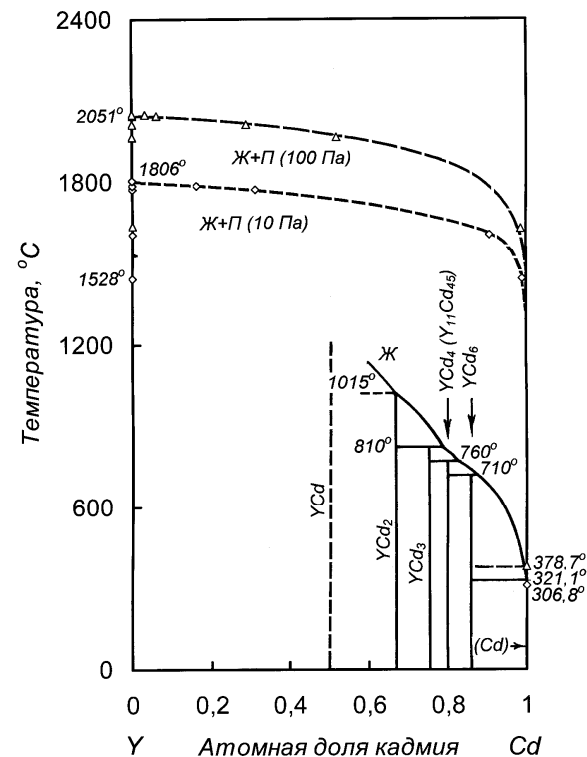


Рис. 24. Фазовая диаграмма кадмий-иттрий

Вместе с тем, кривые состава пара над сплавами свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и иттрий. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.



**Таблица 25.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-итрий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Y в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Y в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-6}$	1627	0,0127	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	1967	0,4812	-	-
$5 \cdot 10^{-7}$	2011	0,7120	1603	0,0933
$1 \cdot 10^{-7}$	2043	0,9380	1771	0,6896
$5 \cdot 10^{-8}$	2047	0,9688	1789	0,8367
0	2051	1	1806	1

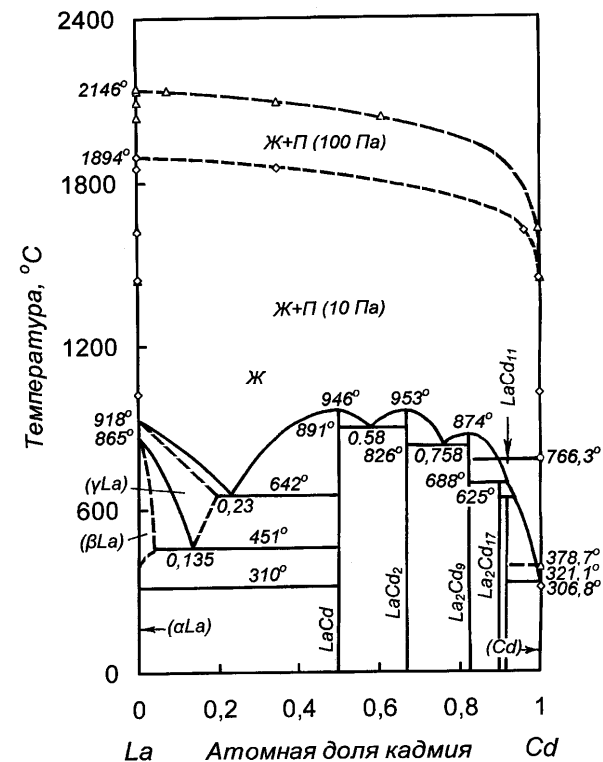
**Система кадмий-лантан.** В системе образуются пять интерметаллических соединений, из которых  $\text{La}_2\text{Cd}_9$ ,  $\text{LaCd}_2$  и  $\text{LaCd}$  плавятся конгруэнтно при температурах 874, 953 и 946°С, соответственно. Соединения  $\text{LaCd}_{11}$  и  $\text{La}_2\text{Cd}_{17}$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 625 и 688°С соответственно [8].

Сведения о результатах исследований и определения величин давления пара и термодинамических констант в системе кадмий-лантан отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в лантане. Давление пара лантана заимствовано из [9] и преобразовано к виду:

$$\ln p_{\text{La}}^{\circ} [\text{Па}] = 24,401 - 47896 \cdot T^{-1}.$$

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 26 и на рис. 25, где нанесена также температура кипения жидких сплавов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении.

Температура кипения растворов, как при атмосферном давлении, так и в вакууме, при испарении кадмия накладывается на области существования интерметаллических соединений. Понижение давления до 100 Па приводит к вырождению области жидких растворов.



**Рис. 25.** Фазовая диаграмма лантан-кадмий

Процесс дистилляции кадмия в вакууме будет сопровождаться кристаллизацией  $\text{LaCd}_{11}$  из расплава, что затруднит технологический процесс. Увеличение технологического давления с целью предотвращения кристаллизационного процесса в этом случае не принесет результатов вследствие того, что температура кипения системы при обеднении кадмием переходит в поле со-

существования жидких растворов и кристаллов интерметаллического соединения  $\text{La}_2\text{Cd}_9$ .

При дистилляционном рафинировании от примеси лантана паровая фаза практически полностью будет представлена кадмием, лантан будет концентрироваться в кубовом остатке в виде интерметаллидов. Для ведения технологического существует нижний предел давления  $\sim 20$  Па, ниже которого температура кипения опускается в область твердых растворов кадмия и  $\text{LaCd}_{11}$ , что делает невозможным процесс испарения.

**Таблица 26.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-лантан

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>La</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>La</b> в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	$3,02 \cdot 10^{-4}$	1021	$3,35 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	1629	0,0046	-	
$1 \cdot 10^{-6}$	2036	0,3886	1443	$3,00 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2095	0,6517	1619	0,0400
$1 \cdot 10^{-7}$	2137	0,9241	1848	0,6166
0	2146	1	1894	1

Разделение системы на металлы дистилляционным способом возможно при температурах, превышающих температуру плавления интерметаллических соединений ( $953^\circ\text{C}$ ), при давлении более  $\sim 600$  кПа (5,9 атм).

**Система кадмий-церий.** Диаграмма состояния построена в области сплавов на основе кадмия, содержащих до 7 ат.% Се. Сплавы с большим содержанием церия исследованы на предмет образования интерметаллических соединений [8]. В системе присутствуют шесть интерметаллических соединений:  $\text{CeCd}$ ,  $\text{CeCd}_2$ ,  $\text{CeCd}_3$ ,  $\text{Ce}_{13}\text{Cd}_{58}$ ,  $\text{CeCd}_6$  и  $\text{CeCd}_{11}$ . Наиболее богатое по содержа-

нию кадмия соединение  $\text{CeCd}_{11}$  образуется по перитектической реакции при температуре  $610^\circ\text{C}$ . Температуры плавления и реакции образования других соединений не определены.

Из термодинамических исследований известна работа [53], в которой методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определены коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции церия для растворов, содержащих 1,6 ат. % Се, в интервале температур 673-823 К. Зависимость (полученная нами) коэффициента активности от температуры соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{\text{Ce}} = 23,551 - 32850 \cdot T^{-1}.$$

С учетом давления насыщенного пара жидкого церия:

$$\ln p_{\text{Ce}}^o[\text{Па}] = 24,079 - 46743 \cdot T^{-1},$$

давление пара церия над разбавленным раствором указанной концентрации соответственно равно:

$$\ln p_{\text{Ce}}[\text{Па}] = 47,63 - 79593 \cdot T^{-1} + \ln x_{\text{Ce}}.$$

Давление пара кадмия над сплавами цериевого края диаграммы состояния рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов и представлено в виде:

$$\ln p_{\text{Cd}}[\text{Па}] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{\text{Cd}}.$$

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 27 и на рис. 26, где нанесена также температура плавления церия ( $804^\circ\text{C}$ ).

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой температурный интервал. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-церий практически полно-

стью состоит из кадмия. Понижение давления до 100 Па приводит к вырождению области жидких растворов.

Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $CeCd_{11}$ . В процессе рафинирования кадмия примесь церия будет концентрироваться в кубовом остатке в виде  $CeCd_{11}$ .

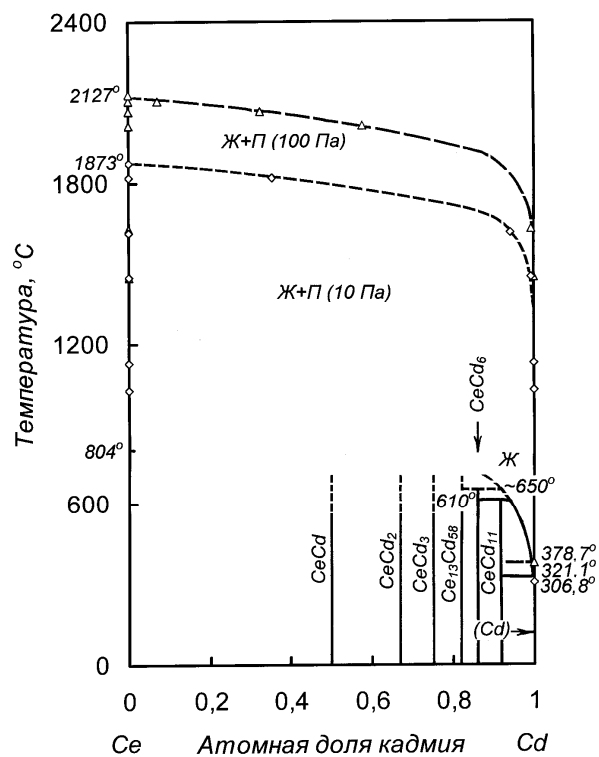


Рис. 26. Фазовая диаграмма церий-кадмий

Из-за отсутствия сведений о линии ликвидуса цериевого края диаграммы состояния, наличия интерметаллических соединений и областях их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы

можно лишь предположительно. Однако форма границ поля жидкость+пар свидетельствует о возможности полного разделения растворов на кадмий и церий. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

Таблица 27. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-церий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ce в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ce в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	$4,25 \cdot 10^{-4}$	1021	$5,87 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	1629	$6,08 \cdot 10^{-3}$	1124	$8,45 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-6}$	2012	0,4219	1443	$4,95 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2066	0,6738	1613	0,0571
$1 \cdot 10^{-7}$	2105	0,9293	1819	0,6455
0	2127	1	1873	1

Термодинамические функции смешения определены для интервала концентраций 0-1,6 ат. % церия в кадмии (табл. I.14, П.7 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Ce}^{смеш} = -273,13x_{Ce}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Ce}^{смеш} = -153,06x_{Ce}, \text{ Дж/(моль·К)}$$

Образование жидких разбавленных растворов церия в кадмии сопровождается выделением тепла и некоторым упорядочением атомов, так как энтропия раствора по величине меньше энтропии исходных составляющих.

Термодинамические функции испарения (табл. III.14, IV.7 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Ce}^{исп} = 561,25x_{Ce} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Ce}^{исп} = 258,13x_{Ce} + 96,77, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) .$$

**Система кадмий-празеодим.** Диаграмма состояния системы кадмий-празеодим не построена. Фазовые равновесия изучены в области концентраций 0-7 ат. % Pr [8]. В системе установлено существование восьми интерметаллических соединений: PrCd, PrCd<sub>2</sub>, PrCd<sub>3</sub>, Pr<sub>11</sub>Cd<sub>45</sub>, Pr<sub>13</sub>Cd<sub>58</sub>, PrCd<sub>6</sub>, Pr<sub>3</sub>Cd<sub>17</sub> и PrCd<sub>11</sub> [54]. Все соединения образуются по перитектическим реакциям.

Сведения об определении термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в празеодиме и давлении пара жидкого празеодима:  $\ln p_{Pr}^o [Па] = 21,855 - 39095 \cdot T^{-1}$  [9].

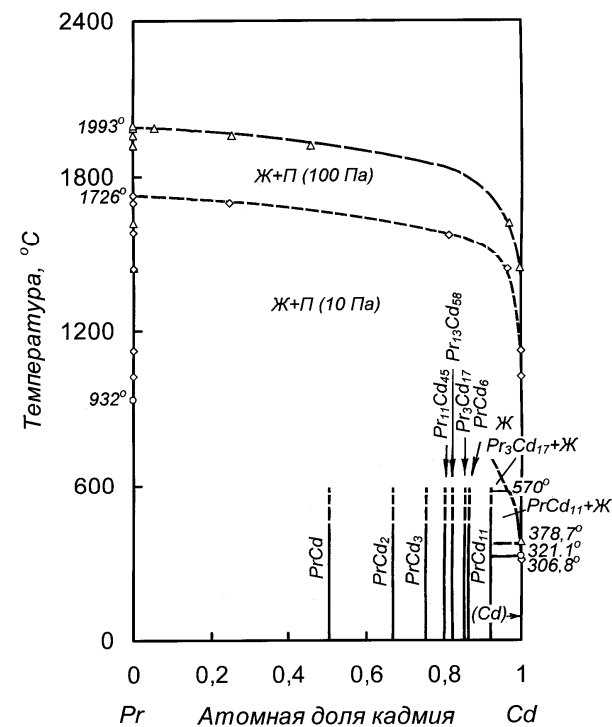
Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 28 и на рис. 27, где нанесена также температура плавления празеодима (932°C).

**Таблица 28.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-празеодим

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pr в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pr в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-5</sup>	1443	3,95·10 <sup>-3</sup>	1021	2,35·10 <sup>-5</sup>
5·10 <sup>-6</sup>	1621	0,0336	1124	2,18·10 <sup>-4</sup>
1·10 <sup>-6</sup>	1916	0,5428	1435	0,0355
5·10 <sup>-7</sup>	1956	0,7476	1570	0,1899
1·10 <sup>-7</sup>	1986	0,9456	1698	0,7521
0	1993	1	1726	1

Область сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой температурный интервал. Паровая

фаза над жидкими сплавами кадмий-празеодим практически полностью состоит из кадмия. Понижение давления до 100 Па приводит к вырождению области существования жидких растворов.



**Рис. 27.** Фазовая диаграмма празеодим-кадмий

Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения PrCd<sub>11</sub>. При рафинирования кадмия примесь празеодима будет концентрироваться в кубовом остатке в виде интерметаллического соединения PrCd<sub>11</sub>.

Из-за отсутствия линии ликвидуса для края диаграммы состояния со стороны празеодима, температур плавления интерметаллических соединений и областей их сосуществования с жид-

кой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно лишь предположительно. Однако, границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и празеодим. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

**Система кадмий-неодим.** Диаграмма состояния системы Cd-Nd построена в области концентраций 0-7 ат.% Nd [8]. В системе образуются семь интерметаллических соединений: NdCd, NdCd<sub>2</sub>, NdCd<sub>3</sub>, NdCd<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>Cd<sub>9</sub>, NdCd<sub>6</sub> и NdCd<sub>11</sub>. Известно, что NdCd<sub>11</sub> образуется по перитектической реакции NdCd<sub>6</sub>+Ж=NdCd<sub>11</sub> в области температур 347-500°C.

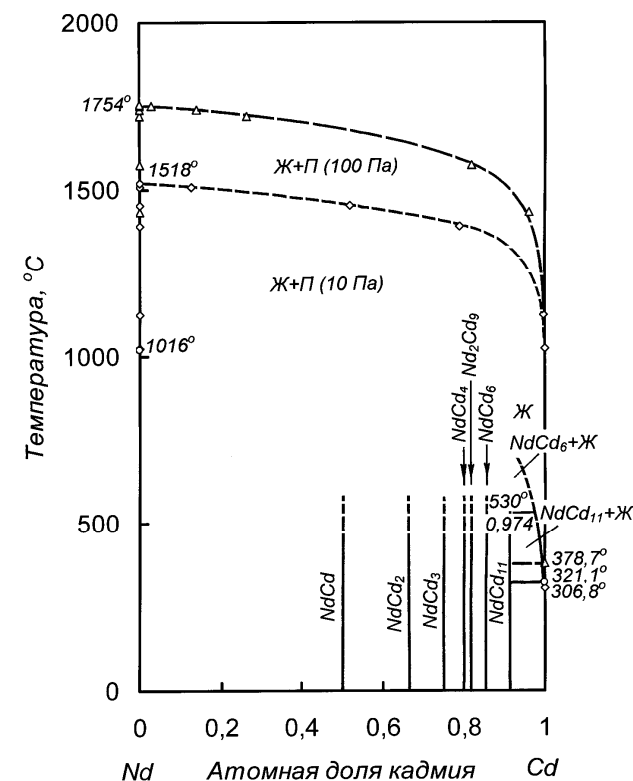
Сведения об определении термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в неодиме и давлении пара жидкого неодима:  $\ln p_{Nd}^o [Па] = 22,088 - 35434 \cdot T^{-1}$  [9].

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 29 и на рис. 28, где нанесена также температура плавления неодима (1016°C).

Область сосуществования жидкости и пара в системе кадмий-неодим при давлении 100 Па имеет большой температурный интервал. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-неодим значительно обогащена кадмием. Понижение давления до 10 Па приводит к вырождению области существования жидких растворов. Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения NdCd<sub>11</sub> и концентрацией его в кубовом остатке.

При давлении 10 Па система переходит в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс

Из-за отсутствия линии ликвидуса диаграммы состояния неодим-кадмий, температур плавления интерметаллических соединений и областей их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно лишь предположительно.



**Рис. 28.** Фазовая диаграмма неодим-кадмий

Следует отметить, что значительная часть поля Ж+П при низких давлениях размещена выше температуры плавления неодима (1016°C), что делает возможным удаление кадмия испарением из жидких растворов на основе неодима при давлениях 10-100 Па.

Форма границ области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и неодим. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

**Таблица 29.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-неодим

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Nd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Nd в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1434	0,0378	1021	0,0005
$5 \cdot 10^{-6}$	1573	0,1804	1124	0,0039
$1 \cdot 10^{-6}$	1719	0,7355	1388	0,2121
$5 \cdot 10^{-7}$	1736	0,8599	1454	0,4795
$1 \cdot 10^{-7}$	1750	0,9708	1506	0,8724
0	1754	1	1518	1

**Система кадмий-протетий.** Система кадмий-протетий не построена. Сведений о термодинамических исследованиях и наличии соединений не обнаружено. Однако, исходя из аналогии свойств лантаноидов, следует предполагать их существование.

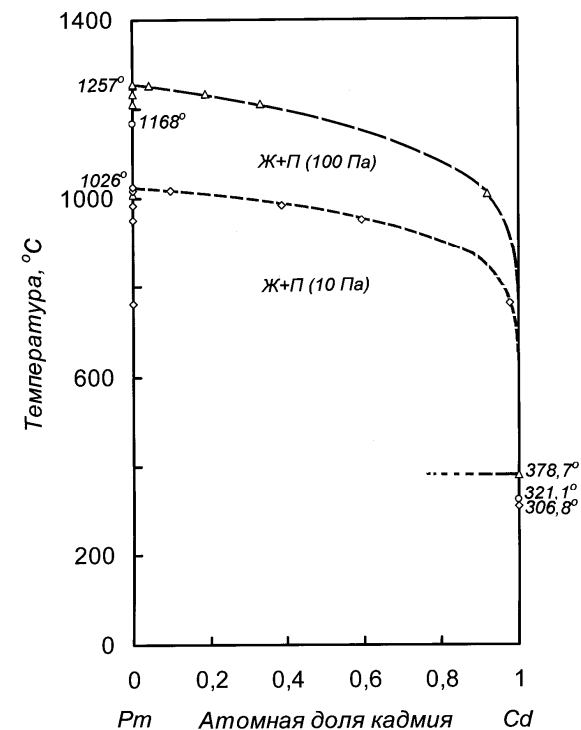
Фазовые переходы жидкость пар при низком давлении рассчитаны в предположении существования предельно разбавленных растворов кадмия в протетии и температурной зависимости давления пара жидкого протетия, соответствующей выражению:

$$\ln p_{pm}^{\circ} [Pa] = 17,51 - 19747 \cdot T^{-1} [9].$$

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара при давлении 100 и 10 Па приведены в табл. 30 и на рис. 29, где нанесена также температура плавления протетия (1168°C).

Из-за отсутствия границ конденсированных фаз на диаграмме «температура-состав» температура кипения сплавов при давлении 100 Па нанесена приближенно. Температура кипения кадмия при 10 Па (306,8°C) находится ниже температуры плавления кадмия (321,1°C), что делает невозможным процесс дистилляционного разделения.

Разделение сплавов дистилляцией кадмия из растворов вследствие большой разницы в величинах давления пара составляющих принципиально возможно.



**Рис. 29.** Фазовый переход жидкость пар в системе протетий-кадмий

Рафинирование кадмия переводом его в паровую фазу, исходя из аналогии с рассмотренными металлами группы лантаноидов, вероятно, будет сопровождаться кристаллизацией твердой фазы из расплава.

Процесс дистилляции кадмия из растворов протетиевого края диаграммы состояния имеет ограничения по давлению, так как температура кипения протетия при 10 Па соответствует 1026°C, в то время как температура плавления его – 1168°C. Во

избежание кристаллизации прометия в этом случае необходимо поддержание технологического давления более 45-50 Па.

**Таблица 30.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-прометий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pm в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pm в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-4}$	1009	0,0822	-	0,0213
$1 \cdot 10^{-5}$	1211	0,6687	-	0,4043
$5 \cdot 10^{-6}$	1233	0,8132	-	0,6152
$1 \cdot 10^{-6}$	1252	0,9586	-	0,9029
0	1257	1	1026	1

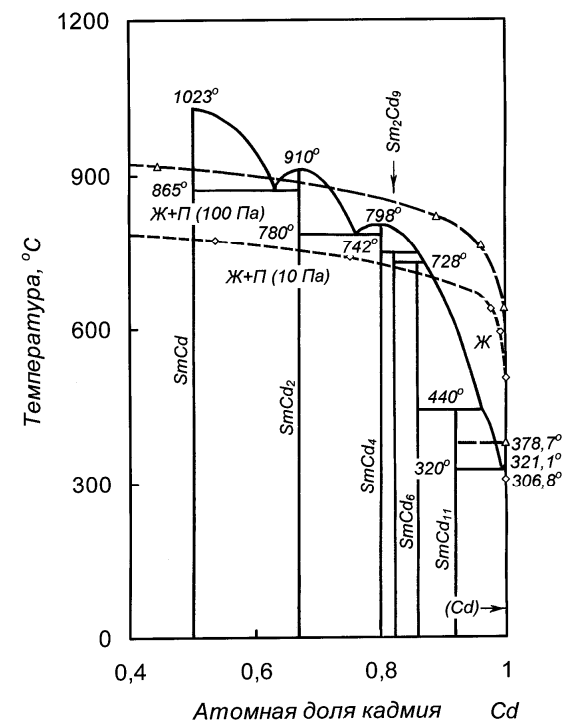
**Система кадмий-самарий.** Равновесия конденсированных фаз в системе кадмий-самарий исследованы в интервале концентраций 0-50 ат. % Sm [8]. В системе обнаружено шесть интерметаллических соединений: SmCd, SmCd<sub>2</sub>, SmCd<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>Cd<sub>9</sub>, SmCd<sub>6</sub> и SmCd<sub>11</sub>. Соединения SmCd, SmCd<sub>2</sub> и SmCd<sub>4</sub> плавятся конгруэнтно при температурах 1023, 910 и 798°С соответственно. Sm<sub>2</sub>Cd<sub>9</sub>, SmCd<sub>6</sub> и SmCd<sub>11</sub> образуются по перитектическим реакциям при 742, 728 и 440°С.

Сведения об определении термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в самарии и давлении пара жидкого самария:  $\ln p_{Sm}^o [Па] = 21,758 - 21129 \cdot T^{-1}$  [9].

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 30 и в табл.31.

Область сосуществования жидкости и пара в системе кадмий-самарий при давлении 100 Па имеет большой температурный интервал и смещена на поля интерметаллических соедине-

ний и их твердых растворов. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-самарий значительно обогащена кадмием. Понижение давления до 100 Па приводит к вырождению области существования жидких растворов.



**Рис. 30.** Фазовая диаграмма самарий-кадмий

Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения SmCd<sub>11</sub>. При рафинирования кадмия примесь самария будет концентрироваться в кубовом остатке в виде интерметаллического соединения SmCd<sub>11</sub>. При давлении 10 Па система переходит в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс

Из-за отсутствия линии ликвидуса самариевого края диаграммы состояния судить о возможности дистилляционного разделения растворов на основе самария можно лишь предположительно. Следует отметить, что температура кипения самария при 100 и 10 Па (959°C и 813°C соответственно) ниже, чем температура плавления (1072°C). Это накладывает технологические ограничения по величине разрежения.

**Таблица 31.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-самарий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Sm в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sm в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-3}$	639	$2,40 \cdot 10^{-3}$	-	$4,35 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	762	0,0381	-	$7,17 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-4}$	819	0,1112	-	0,0234
$1 \cdot 10^{-4}$	918	0,5545	-	0,2472
$5 \cdot 10^{-5}$	937	0,7371	-	0,4632
$1 \cdot 10^{-5}$	954	0,9396	-	0,8480
0	959	1	813	1

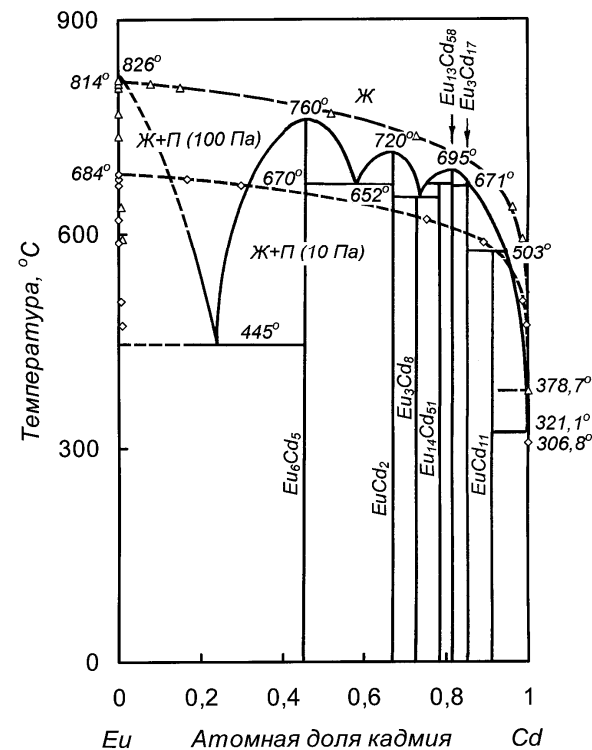
Во избежание процесса кристаллизации самария из жидких сплавов давление, в этом случае, необходимо поддерживать более 430-350 Па.

**Система кадмий-европий.** В системе установлено образование семи соединений. Соединения  $\text{Eu}_5\text{Cd}_6$ ,  $\text{EuCd}_2$   $\text{Eu}_{13}\text{Cd}_{58}$  плавятся конгруэнтно при 760, 720 и 695°C, соответственно [8]. Интерметаллиды  $\text{EuCd}_{11}$ ,  $\text{Eu}_3\text{Cd}_{17}$ ,  $\text{Eu}_{14}\text{Cd}_{51}$  и  $\text{Eu}_3\text{Cd}_8$  образуются по перитектическим реакциям при температуре 503, 671, 673 и 652°C

Сведения об определении термодинамических констант отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар при низком давлении рассчитаны при допущении существования пре-

дельно разбавленных растворов кадмия в европии и давлении пара жидкого европия:  $\ln p_{\text{Eu}}^o [\text{Па}] = 21,623 - 18498 \cdot T^{-1}$  [9].

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 31 и в табл. 32.



**Рис. 31.** Фазовая диаграмма европий-кадмий

Область сосуществования жидкости и пара в системе кадмий-европий при давлениях 100 и 10 Па смещена на поля интерметаллических соединений и их твердых растворов. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-европий обогащена кадмием. Понижение давления приводит к вырождению области существования жидких растворов.



Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $\text{EuCd}_{11}$  и накоплением его в кубовом остатке.

При давлении 10 Па система переходит в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс

**Таблица 32.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-европий

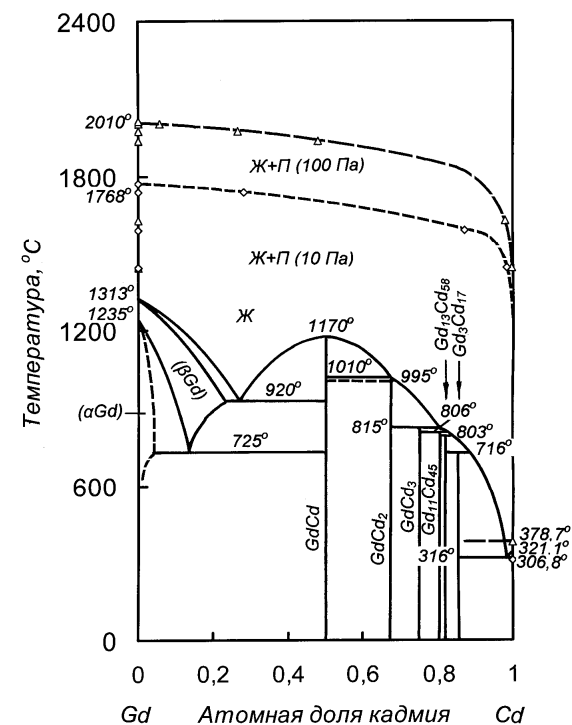
Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Eu в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Eu в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	593	0,0129	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	637	0,0361	504	0,0111
$1 \cdot 10^{-3}$	737	0,2741	587	0,1111
$5 \cdot 10^{-4}$	769	0,4786	620	0,2477
$1 \cdot 10^{-4}$	804	0,8486	667	0,7022
$5 \cdot 10^{-5}$	809	0,9202	676	0,8342
0	814	1	684	1

При дистилляции кадмия из растворов на основе европия в паровой фазе будет присутствовать заметное количество европия. Следует отметить, что температура кипения европия при 100 и 10 Па (814°C и 684°C соответственно) ниже, чем температура плавления (826°C). Это накладывает технологические ограничения по величине разрежения при дистилляции малой примеси кадмия. Давление в технологическом процессе необходимо поддерживать более 120 Па.

**Система кадмий-гадолиний.** В системе установлено образование шести интерметаллических соединений. Из них лишь одно -  $\text{GdCd}$  плавится конгруэнтно при 1170°C, остальные

$\text{Gd}_3\text{Cd}_{17}$ ,  $\text{Gd}_{13}\text{Cd}_{58}$ ,  $\text{Gd}_{11}\text{Cd}_{45}$ ,  $\text{GdCd}_3$  и  $\text{GdCd}_2$  кристаллизуются по перитектическим реакциям при 716, 803, 806, 815 и 1010°C соответственно.

Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в гадолинии и давлении пара жидкого гадолиния:  $\ln p_{\text{Gd}}^o [\text{Па}] = 23,995 - 44265 \cdot T^{-1}$  [9]. Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 32 и в табл. 33.



**Рис. 32.** Фазовая диаграмма гадолиний-кадмий

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-гадолиний практически полностью состоит из кадмия. Понижение давления приводит к вырождению поля существования жидких растворов.

Процесс дистилляции кадмия из сплавов на его основе будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $Gd_3Cd_{17}$ . При рафинирования кадмия примесь гадолиния будет концентрироваться в кубовом остатке в виде интерметаллического соединения  $Gd_3Cd_{17}$ . При давлении 10 Па система переходит в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс

При дистилляции кадмия из растворов на основе гадолиния в паровой фазе будет присутствовать весьма незначительное количество гадолиния. Однако осуществление процесса возможно лишь при температуре выше температуры плавления гадолиния - 1313°C.

Систему отличает очень большая разница в величинах давления пар исходных составляющих. Температура кипения сплавов при давлениях 100 и 10 Па смещена на поля интерметаллических соединений и их твердых растворов.

**Таблица 33.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-гадолиний

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Gd</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Gd</b> в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	$1,65 \cdot 10^{-3}$	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1625	0,0196	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	1935	0,5190	1440	0,0158
$5 \cdot 10^{-7}$	1974	0,7354	1591	0,1279
$1 \cdot 10^{-7}$	2003	0,9434	1737	0,7198
0	2010	1	1768	1

**Система кадмий-тербий.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость тербия в жидком кадмии в интервале 321-535°C описывается уравнением [8]:  $\lg x = 3,296 - 2425 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Tb, % (ат.);  $t$  – температура, °С. Для граничных температур интервала -  $5,5 \cdot 10^{-6}$  и  $5,8 \cdot 10^{-2}$  ат. % соответственно. В системе существуют пять интерметаллических соединений: TbCd, TbCd<sub>2</sub>, TbCd<sub>3</sub> ( $\beta$  и  $\alpha$  модификации), Tb<sub>3</sub>Cd<sub>17</sub> и TbCd<sub>6</sub>. В равновесии с жидким кадмием находится соединение TbCd<sub>6</sub>, имеющее узкую область гомогенности.

Опубликованных результатов определения термодинамических констант жидких растворов системы не обнаружено. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в тербии и давлении пара тербия:  $\ln p_{Tb}^o [Па] = 23,488 - 41866 \cdot T^{-1}$  [9].

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 33 и в табл. 34. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия и тербия, а также составы интерметаллических соединений.

**Таблица 34.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-тербий

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Tb</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Tb</b> в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	0,0040	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1619	0,0390	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	1882	0,5830	1435	0,0359
$5 \cdot 10^{-7}$	1914	0,7720	1565	0,2034
$1 \cdot 10^{-7}$	1938	0,9515	1679	0,7668
0	1944	1	1703	1

Область сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой температурный интервал. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-тербий практически полностью состоит из кадмия. Поле жидких растворов тербия в кадмии при 100 Па вырождено.

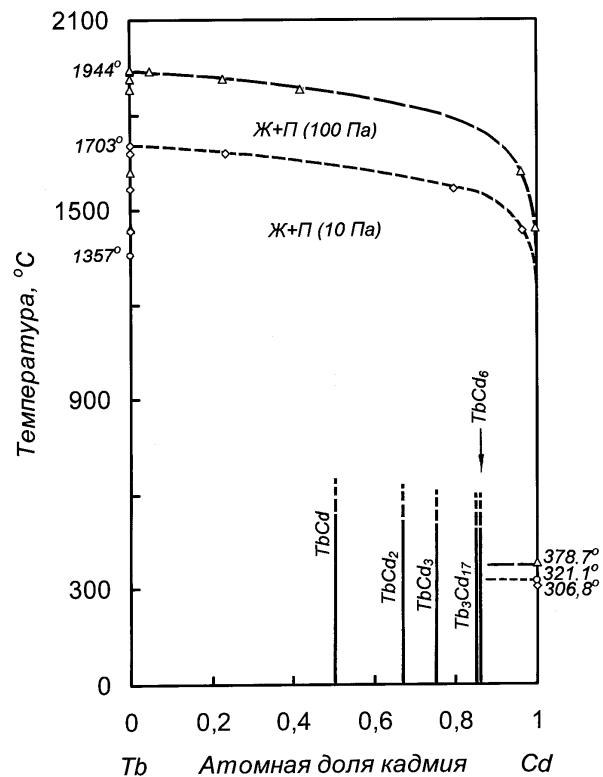


Рис. 33. Фазовый переход жидкость-пар в системе тербий-кадмий

Процесс дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния будет совмещен во времени с кристаллизацией интерметаллического соединения  $TbCd_6$ . При рафинировании кадмия примесь тербия будет концентрироваться в кубовом остатке в виде интерметаллического соединения  $TbCd_6$ .

Из-за отсутствия линии ликвидуса, температур плавления интерметаллических соединений и полей их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно лишь предположительно. Однако, границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и тербий. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

**Система кадмий-диспрозий.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость диспрозия в жидком кадмии в интервале 325-542°C описывается уравнением [8]:  $\lg x = 3,335 - 2450 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Dy, % (ат.);  $t$  – температура, °C. Для граничных температур интервала –  $6,3 \cdot 10^{-5}$  и  $6,5 \cdot 10^{-2}$  ат. % соответственно. В системе существуют пять интерметаллических соединений:  $DyCd$ ,  $DyCd_2$ ,  $DyCd_3$ ,  $Dy_{11}Cd_{45}$  и  $Dy_3Cd_{17}(DyCd_6)$ . В равновесии с жидким кадмием находится соединение  $DyCd_6$ , имеющее предположительно узкую область гомогенности.

Сведений об определении термодинамических констант жидких растворов системы не обнаружено. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в диспрозии и величине давления пара диспрозия [9]:

$$\ln p_{Dy}^o [Pa] = 21,86 - 29556 \cdot T^{-1}$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 34 и в табл. 35. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и диспрозия (1412°C), а также составы интерметаллических соединений.

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой температурный интервал. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-диспрозий практически полностью состоит из кадмия. Поле жидких растворов на основе кадмия при этом давлении вырождено. Кривая температуры кипения сплавов системы Cd-Dy при 10 Па накладывается на поля твердых растворов. Состав паровой фазы, в этом случае, рассчи-

тан в предположении существования переохлажденных жидких сплавов.

При дистилляции кадмия из сплавов кадмиевого края диаграммы состояния одновременно будет протекать кристаллизационный процесс с выделением твердой фазы интерметаллического соединения  $Dy_3Cd_{17}(DyCd_6)$  с выделением его в кубовом остатке.

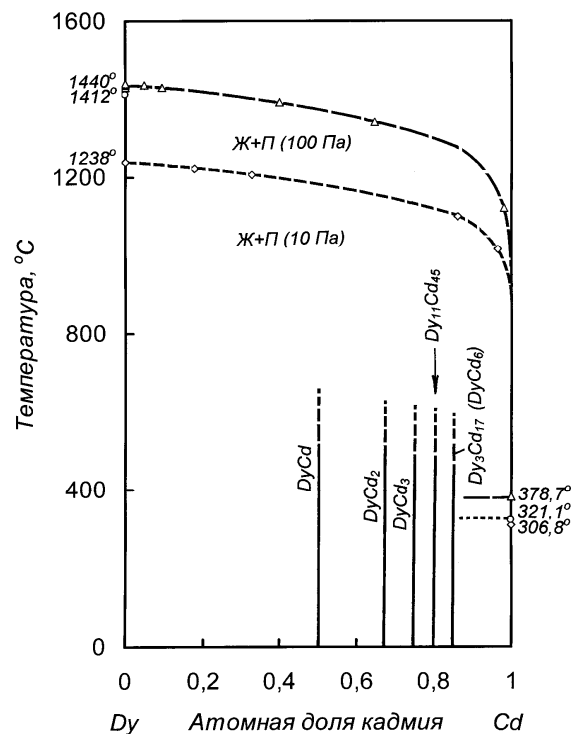


Рис. 34. Фазовый переход жидкость-пар в системе диспрозий-кадмий

Из-за отсутствия линии ликвидуса, температур плавления интерметаллических соединений и полей их сосуществования с жидкой фазой судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно лишь предположительно.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и диспрозий. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.

Таблица 35. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-диспрозий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Dy в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Dy в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1343	0,3551	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1391	0,6007	1100	0,1400
$1 \cdot 10^{-6}$	1430	0,9053	1208	0,6729
$5 \cdot 10^{-7}$	1435	0,9517	1223	0,8224
0	1440	1	1238	1

Следует отметить, что с учетом температуры кипения диспрозия (1412°C) технологическое давление при дистилляционном рафинировании его от кадмия необходимо поддерживать более 75-80 Па.

**Система кадмий-гольмий.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость гольмия в жидком кадмии в интервале 324-628°C описывается уравнением [8]:  $\lg x = 3,409 - 2494 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Ho, % (ат.);  $t$  – температура, °C. Для граничных температур интервала –  $5,1 \cdot 10^{-5}$  и 0,27 ат. % соответственно. В системе образуются пять интерметаллических соединений: HoCd, HoCd<sub>2</sub>, HoCd<sub>3</sub>, HoCd<sub>4</sub> и HoCd<sub>6</sub>. В равновесии с жидким кадмием находится соединение HoCd<sub>6</sub>, имеющее предположительно узкую область гомогенности.

Сведений об определении термодинамических констант жидких растворов системы не обнаружено. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существо-

вания предельно разбавленных растворов кадмия в гольмии и величине давления пара жидкого гольмия [9]:

$$\ln p_{\text{Ho}}^o [\text{Па}] = 21,793 - 30594 \cdot T^{-1}$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 35 и в табл. 36. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и гольмия (1470°C), а также составы интерметаллических соединений.

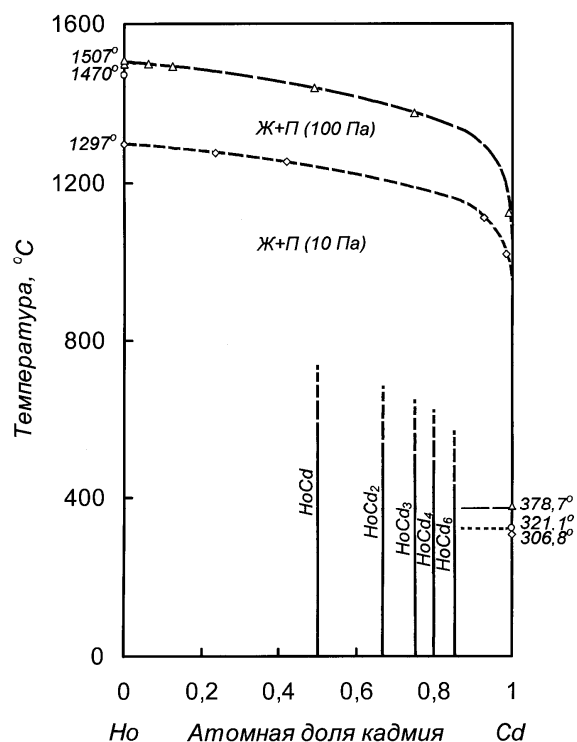


Рис. 35. Фазовый переход жидкость-пар в системе гольмий-кадмий

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой интервал по температуре. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-гольмий практически полностью состоит из кадмия. Поле жидких растворов на основе кадмия при этом давлении вырождено. Кривая температуры кипения сплавов системы Cd-Ho при 10 Па накладывается на поля твердых растворов, и состав паровой фазы рассчитан в предположении существования переохлажденных жидких сплавов.

Таблица 36. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-гольмий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Ho в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Ho в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1375	0,2518	1019	0,0151
$5 \cdot 10^{-6}$	1440	0,5099	1112	0,0743
$1 \cdot 10^{-6}$	1494	0,8781	1254	0,5816
$5 \cdot 10^{-7}$	1500	0,9372	1276	0,7676
0	1507	1	1297	1

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу в вакууме одновременно будет протекать кристаллизационный процесс выделения твердой фазы интерметаллического соединения HoCd<sub>6</sub>.

Из-за отсутствия линии ликвидуса судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно. Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и гольмий.

Технологическое давление при дистилляционном рафинировании гольмия от примеси кадмия необходимо поддерживать более 70 Па. Это обеспечивает пребывание сплавов в жидком со-

стоянии – выше температуры плавления гольмия – 1470°C, и предотвращает кристаллизацию твердого раствора на основе гольмия.

**Система кадмий-эрбий.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость эрбия в жидком кадмии может быть представлена зависимостью:  $\lg x = 6,309 - 6644 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Er, % (ат.);  $t$  – температура, °C [8]. Температурный интервал, для которого справедлива зависимость, не указан. Растворимость эрбия в соответствии с уравнением составляет при 321,1°C  $4,1 \cdot 10^{-15}$  ат.%, при 600°C –  $1,7 \cdot 10^{-5}$  ат. %, при температуре кипения кадмия при атмосферном давлении (766°C) –  $4,3 \cdot 10^{-3}$  ат.%, то есть поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния вырождено. В системе установлено образование пяти интерметаллических соединений [54]: ErCd, ErCd<sub>2</sub>, ErCd<sub>3</sub>, Er<sub>11</sub>Cd<sub>45</sub> и Er<sub>3</sub>Cd<sub>17</sub> (ErCd<sub>6</sub>). В равновесии с жидким кадмием находится соединение ErCd<sub>6</sub>, существующее в узком интервале концентраций.

Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в эрбии и величине давления пара жидкого эрбия [9]:

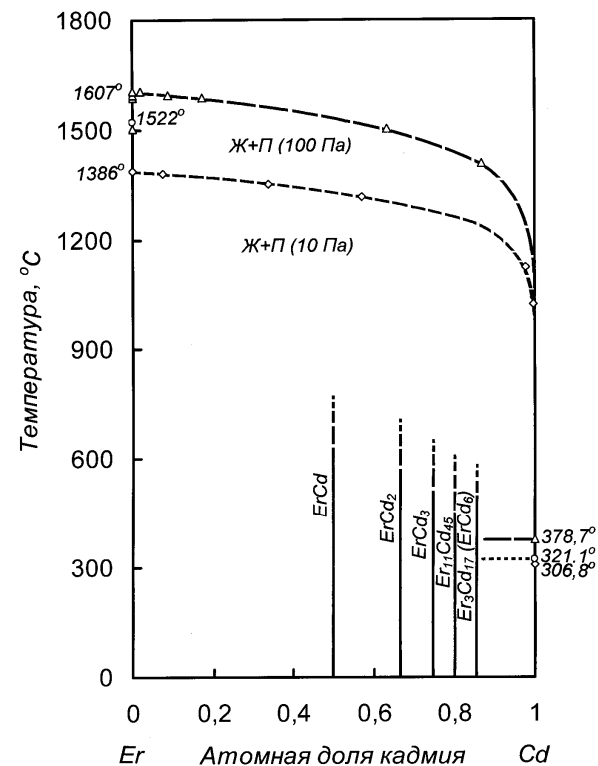
$$\ln p_{Er}^o [Pa] = 21,933 - 32574 \cdot T^{-1} .$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 36 и в табл. 37. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и эрбия (1522°C), а также составы интерметаллических соединений.

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении имеет большой интервал по температуре. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-эрбий практически полностью состоит из кадмия. Кривая температуры кипения сплавов системы Cd-Er при 10 Па размещена на полях твердых растворов. Состав паровой фазы над сплавами в вакууме рассчитан в предположении существования переохлажденных жидких сплавов.

Из-за отсутствия линии ликвидуса судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно пред-

положительно. Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и эрбий. Паровая фаза при этом будет практически полностью представлена кадмием.



**Рис. 36.** Фазовый переход жидкость-пар в системе эрбий-кадмий

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу при давлениях вплоть до атмосферного одновременно будет протекать кристаллизационный процесс выделения твердой фазы интерметаллического соединения ErCd<sub>6</sub> с концентрацией последнего в кубовом остатке.

Технологическое давление при дистилляционном рафинировании эрбия от примеси кадмия в вакууме необходимо поддерживать более 45 Па, что обеспечивает пребывание сплавов в жидком состоянии – выше температуры плавления эрбия – 1522°C, и предотвращает кристаллизацию твердого раствора на основе эрбия.

**Таблица 37.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-эрбий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Er в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Er в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-5</sup>	1410	0,1316	-	-
5·10 <sup>-6</sup>	1504	0,3659	1121	0,0238
1·10 <sup>-6</sup>	1587	0,8283	1318	0,4286
5·10 <sup>-7</sup>	1597	0,9110	1352	0,6626
1·10 <sup>-7</sup>	1605	0,9817	1380	0,9240
0	1607	1	1386	1

Термодинамические функции смешения определены для интервала концентраций 0-1,2 ат. % эрбия в кадмии (табл. I.15, П.8 Приложения).

$$\Delta H_{Cd-Er}^{смеш} = -84,667x_{Er}, \text{ кДж/моль}; \quad \Delta S_{Cd-Er}^{смеш} = 40,583x_{Er}, \text{ Дж/(моль·К)}$$

Образование жидких разбавленных растворов эрбия в кадмии сопровождается выделением тепла.

Термодинамические функции испарения (табл. III.15, IV.8 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Er}^{исп} = 255x_{Er} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-Er}^{исп} = -48,333x_{Er} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} .$$

**Система кадмий-тулий.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость тулия в жидком кадмии может быть представлена зависимостью:  $\lg x = 3,488 - 2514 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Tm, % (ат.);  $t$  – температура, °С [8]. Температурный интервал, для которого справедлива зависимость, не указан. Растворимость тулия в соответствии с уравнением составляет при 321,1°C 4,5·10<sup>-5</sup> ат.%, при температуре кипения кадмия при атмосферном давлении (766°C) – 1,6 ат.%, то есть поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния практически вырождено.

В системе установлено образование пяти интерметаллических соединений: TmCd, TmCd<sub>2</sub>, TmCd<sub>3</sub>, Tm<sub>11</sub>Cd<sub>45</sub> и TmCd<sub>6</sub>. Предположительно существование эвтектики (Tm)+TmCd с температурой плавления в интервале 1021-1103°C.

Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в тулии и величине давления пара жидкого тулия [9]:

$$\ln p_{Tm}^o [Па] = 22,096 - 23464 \cdot T^{-1} .$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 37 и в табл. 38. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и тулия (1545°C), составы интерметаллических соединений и предполагаемая эвтектика.

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-тулий практически полностью состоит из кадмия. Кривые температуры кипения сплавов системы Cd-Tm в вакууме сдвинуты на поля твердых растворов. Состав паровой фазы над сплавами в вакууме рассчитан в предположении существования переохлажденных жидких сплавов.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы предполагают возможность полного разделения растворов на кадмий и тулий. Однако отсутствие линии ликвидуса

диаграммы состояния не позволяет уточнить поведение компонентов на основе равновесия пар-жидкость.

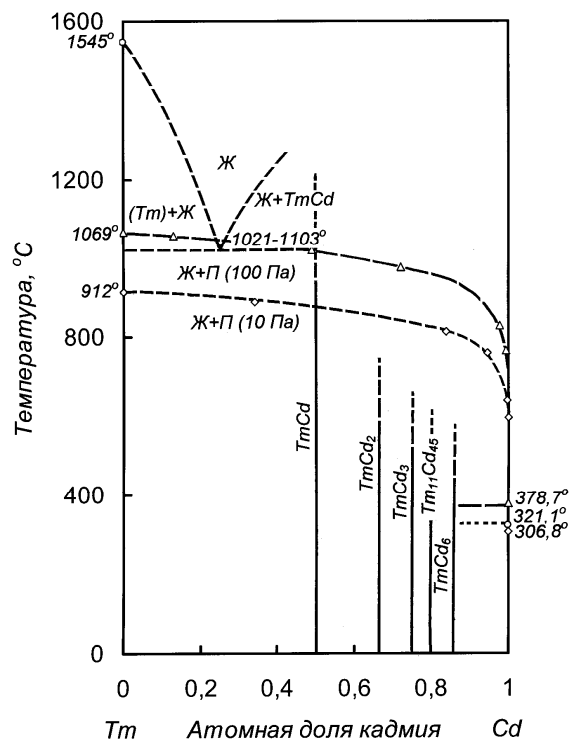


Рис. 37. Фазовая диаграмма тулий-кадмий

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу при давлениях вплоть до атмосферного одновременно будет протекать кристаллизационный процесс выделения твердой фазы интерметаллического соединения  $TmCd_6$  с концентрацией последнего в кубовом остатке.

Технологическое давление при дистилляционном рафинировании тулия от примеси кадмия необходимо поддерживать более 98 кПа во избежание кристаллизации твердого раствора на основе тулия - (Tm).

Таблица 38. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-тулий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Tm в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Tm в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-3}$	764	0,0060	-	-
$5 \cdot 10^{-4}$	828	0,0220	639	0,0026
$1 \cdot 10^{-4}$	977	0,2783	760	0,0540
$5 \cdot 10^{-5}$	1019	0,5089	813	0,1634
$1 \cdot 10^{-5}$	1058	0,8701	888	0,6575
0	1069	1	912	1

**Система кадмий-иттербий.** В системе существуют шесть промежуточных фаз [8], из которых  $YbCd$ ,  $YbCd_2$ ,  $YbCd_{3,6}$  ( $Yb_{14}Cd_{51}$ ) и  $YbCd_{5,7}$  плавятся конгруэнтно при 796, 703, 655 и 636°C соответственно. Соединения  $Yb_3Cd_8$  и  $YbCd_6$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 654 и 614°C. Соединение  $YbCd_2$  существует в двух модификациях, температура полиморфного перехода соответствует 695°C.

Опубликованных результатов определения термодинамических констант жидких растворов системы не обнаружено. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении, общем для всех лантаноидов. Величина давления пара иттербия заимствована из [9]:  $\ln p_{Yb}^o [Па] = 22,332 - 16036 \cdot T^{-1}$ .

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены в табл. 39 и на рис. 38.

Иттербий обладает значительной величиной давления пара при температурах дистилляционного рафинирования кадмия в вакууме. Кривые температуры кипения сплавов системы Cd-Yb при низких давлениях сдвинуты на поля твердых растворов, ( $\alpha Yb$ )+Ж и Ж+YbCd. Поэтому состав паровой фазы над сплава-



ми в вакууме рассчитан в предположении существования переохлажденных жидких сплавов.

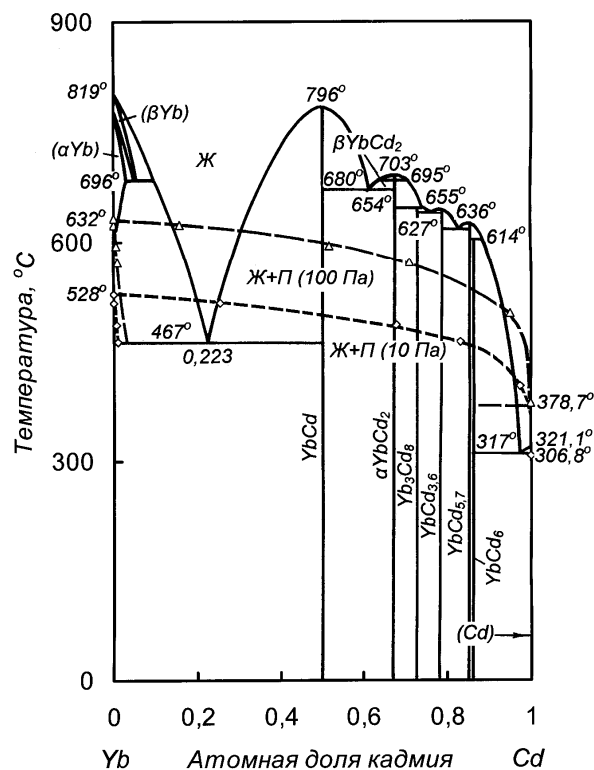


Рис. 38. Фазовая диаграмма иттербий-кадмий

При дистилляционном рафинировании кадмия возможен переход некоторого количества примеси иттербия в паровую фазу. Поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния мало по концентрационному интервалу. Поэтому после испарения некоторого количества кадмия будет протекать кристаллизационный процесс выделения твердой фазы интерметаллического соединения  $YbCd_6$  с концентрацией последнего в кубовом остатке.

Технологическое давление при дистилляционном рафинировании иттербия от примеси кадмия необходимо поддерживать более 2,1 кПа во избежание кристаллизации твердого раствора на основе иттербия - (Yb).

Таблица 39. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-иттербий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Yb в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Yb в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-2}$	502	0,0486	-	-
$1 \cdot 10^{-2}$	573	0,2901	463	0,1692
$5 \cdot 10^{-3}$	596	0,4816	485	0,3235
$1 \cdot 10^{-3}$	623	0,8424	516	0,7465
0	632	1	528	1

**Система кадмий-лютеций.** Диаграмма состояния системы не построена. Растворимость лютеция в жидком кадмии описывается уравнением:  $\lg x = 7,328 - 7630 \cdot t^{-1}$ , где  $x$  – Lu, % (ат.);  $t$  – температура, °C [8] для температурного интервала 324-557°C. Растворимость лютеция в соответствии с уравнением составляет при 324°C –  $6,0 \cdot 10^{-17}$  ат.%, при 557°C –  $4,3 \cdot 10^{-7}$  ат. %, то есть поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния вырождено. В системе установлено образование пяти интерметаллических соединений: LuCd, LuCd<sub>2</sub>, LuCd<sub>3</sub>, LuCd<sub>4</sub> и LuCd<sub>6</sub>. В равновесии с жидким кадмием находится соединение LuCd<sub>6</sub>. Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы отсутствуют. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в лютеции и величине давления пара жидкого лютеция [9]:  $\ln p_{Lu}^o [Па] = 23,938 - 45737 \cdot T^{-1}$ .

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 39 и в табл. 40.

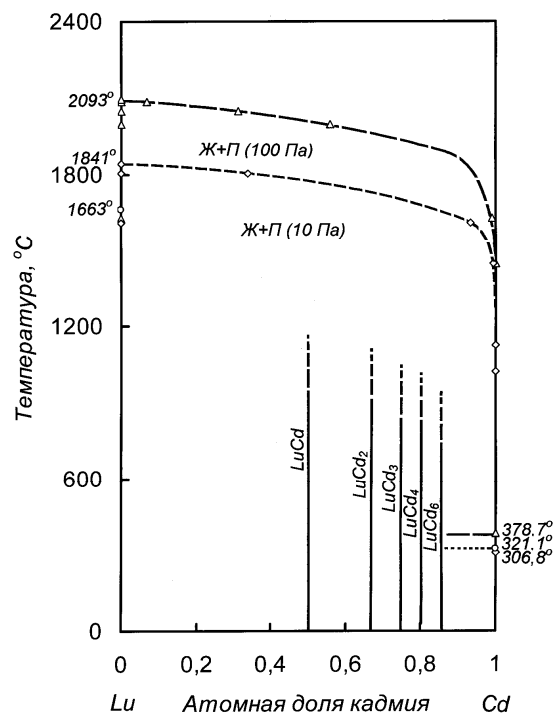


Рис. 39. Фазовый переход жидкость-пар в системе лютеций-кадмий

На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и лютеция (1663°C), а также составы интерметаллических соединений.

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой интервал по температуре. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-лютеций практически полностью состоит из кадмия.

Из-за отсутствия линии ликвидуса судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно пред-

положительно. Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и лютеций.

Таблица 40 Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-лютеций

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Lu в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Lu в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-6}$	1628	0,0089	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	1997	0,4424	-	-
$5 \cdot 10^{-7}$	2048	0,6873	1609	0,0696
$1 \cdot 10^{-7}$	2084	0,9320	1802	0,6634
0	2093	1	1841	1

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу при давлениях вплоть до атмосферного одновременно будет протекать кристаллизационный процесс выделения твердой фазы интерметаллического соединения LuCd<sub>6</sub> с концентрацией последнего в кубовом остатке.

**Система кадмий-актиний.** Диаграмма состояния системы не построена. Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы и наличии интерметаллических соединений отсутствуют. Однако температура плавления актиния позволяет предполагать существование жидких растворов. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в актинии и величине давления пара жидкого актиния [9]:

$$\ln p_{Ac}^{\circ} [Па] = 24,362 - 46079 \cdot T^{-1} .$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 40 и в табл. 41.

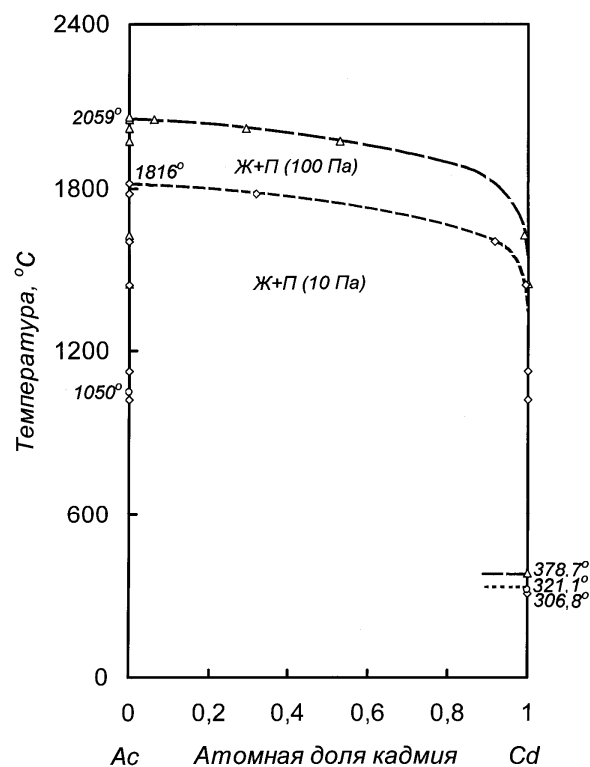


Рис. 40. Фазовый переход жидкость-пар в системе актиний-кадмий

На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия (321,1°C) и актиния (1050°C).

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой интервал по температуре. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-актиний состоит преимущественно из кадмия.

Таблица 41. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-актиний

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Ac в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Ac в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	$8,30 \cdot 10^{-4}$	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1627	0,0112	1124	$1,80 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-6}$	1974	0,4722	1442	$8,14 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2019	0,7066	1605	0,0840
$1 \cdot 10^{-7}$	2052	0,9370	1780	0,6818
0	2059	1	1816	1

Из-за отсутствия линии ликвидуса судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно. Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и актиний.

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу актиний будет концентрироваться в кубовом остатке.

Относительно низкая, по сравнению с большей частью лантаноидов, температура плавления актиния не предполагает ограничений по степени разрежения при дистилляционном рафинировании актиния от примеси кадмия во избежание кристаллизации твердой фазы.

**Система кадмий-торий.** В системе образуются шесть интерметаллических соединений, из которых только  $\text{ThCd}_2$  плавится конгруэнтно при 995°C, остальные пять –  $\text{ThCd}$ ,  $\text{ThCd}_3$ ,  $\text{Th}_6\text{Cd}_{23}$ ,  $\text{ThCd}_5$  и  $\text{ThCd}_{11}$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 930, 895, 780, 740 и 525°C соответственно [8]. Температурная зависимость растворимости тория в жидком кадмии в интервале температур 326-569°C описывается уравне-

нием:  $\lg x = 7,349 - 5458 \cdot T^{-1}$ , а в интервале 661-748°C -  $\lg x = 7,705 - 10142 \cdot T^{-1} + 3,688 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$ , где  $x$  – Th % (мас.);  $T$  – температура, К.

Границы парожидкостного равновесия рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в тории и величине давления пара жидкого тория [9]:

$$\ln p_{Th}^o [Pa] = 24,62 - 66912 \cdot T^{-1}$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 41 и в табл. 42.

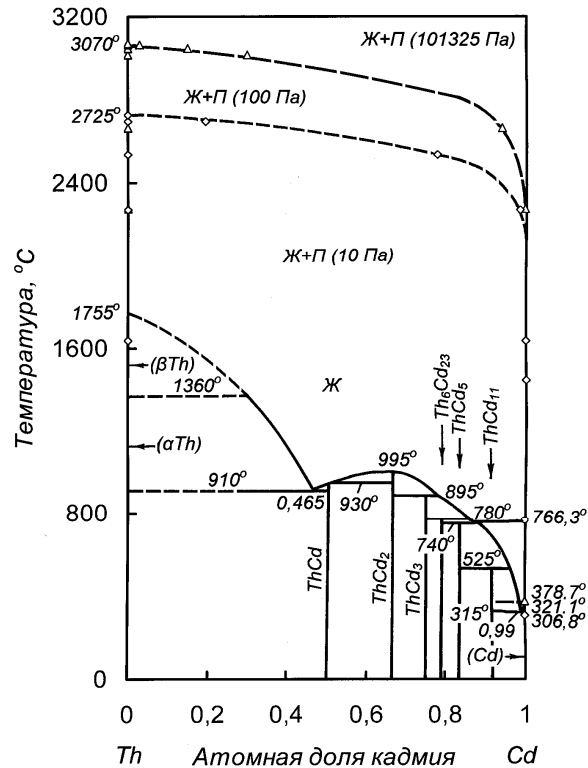


Рис. 41. Диаграмма состояния торий-кадмий

На диаграмму нанесен также участок концентрационной зависимости температуры кипения растворов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении, начиная от температуры кипения кадмия -766,3°C.

Таблица 42. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-торий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Th в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Th в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-6}$	2276	$1,96 \cdot 10^{-3}$	-	-
$5 \cdot 10^{-7}$	2665	0,0633	-	-
$1 \cdot 10^{-7}$	3014	0,7102	2267	0,0178
$5 \cdot 10^{-8}$	3043	0,8501	2537	0,2242
$1 \cdot 10^{-8}$	3065	0,9693	2696	0,8042
0	3070	1	2725	1

Торий обладает весьма незначительной величиной давления пара при температурах дистилляционного рафинирования кадмия как в вакууме так и при атмосферном давлении. Кривые температуры кипения сплавов системы Cd-Th сдвинуты на поля твердых растворов ( $\beta, \alpha$ Th+Ж), интерметаллических соединений,  $Th_6Cd_{23}$ +Ж при атмосферном давлении и  $ThCd_5$ +Ж и  $ThCd_{11}$ +Ж в вакууме. Поле жидких растворов в вакууме (20-100 Па) вырождено. Поэтому дистилляционное рафинирование кадмия при низком давлении будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $ThCd_{11}$  с накоплением его в кубовом остатке.

Повышение давления до атмосферного (101325 Па) несколько расширяет концентрационный интервал поля жидких сплавов на основе кадмия, однако и в этом случае превышение

концентрации тория в остатке более ~15 ат.% при испарении кадмия приведет к выделению твердой фазы  $\text{ThCd}_{11}$  из расплава.

Дистилляционное рафинирование жидких растворов ториевого края диаграммы состояния не предполагает ограничений по разрежению при осуществлении процесса в форвакууме. Форма границ сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности разделения системы на металлы дистилляцией кадмия из жидких растворов.

**Система кадмий-протактиний.** Диаграмма состояния системы не построена. Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы и наличии интерметаллических соединений отсутствуют. Однако аналогия свойств актиноидов позволяет предполагать существование жидких растворов на основе кадмия. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в протактинии и величине давления пара жидкого Pa [9]:

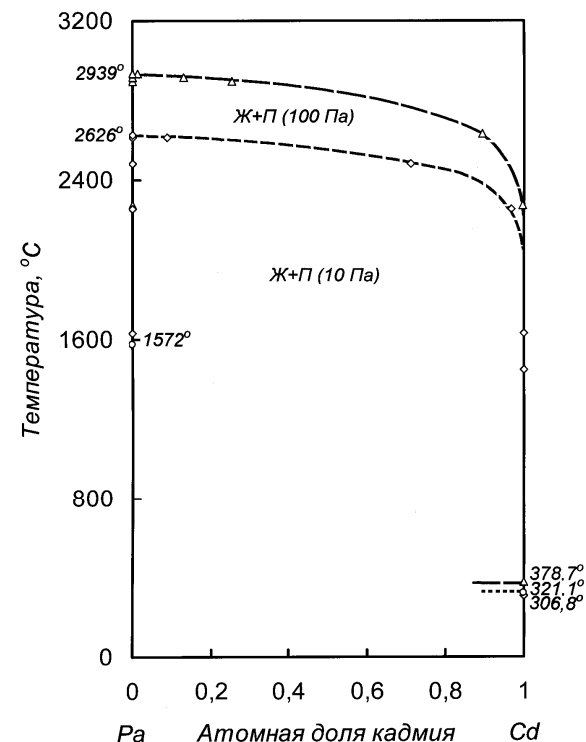
$$\ln p_{Pa}^o [Па] = 25,894 - 68389 \cdot T^{-1} .$$

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены на рис. 42 и в табл. 43. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия ( $321,1^\circ\text{C}$ ) и протактиния ( $1572^\circ\text{C}$ ).

Поле сосуществования жидкости и пара при низком давлении (100 Па) имеет большой интервал по температуре. Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-протактиний состоит практически из кадмия, так при концентрации кадмия в сплаве  $1 \cdot 10^{-4}$  ат. % содержание Pa в паре при давлении 100 Па составляет лишь 0,38 ат. %, а при 10 Па -  $4,43 \cdot 10^{-4}$  ат. %.

Из-за отсутствия линии ликвидуса судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно. Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на кадмий и протактиний.

При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу протактиний будет концентрироваться в кубовом остатке.



**Рис. 42.** Фазовый переход жидкость-пар в системе протактиний-кадмий

Соотношение температур плавления и кипения протактиния не предполагает ограничений по степени разрежения для предотвращения процесса кристаллизации твердой фазы при дистилляционном рафинировании Pa от примеси кадмия в форвакууме.

**Таблица 43.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-протактиний

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pa в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pa в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-6}$	2274	$3,84 \cdot 10^{-3}$	-	-
$5 \cdot 10^{-7}$	2633	0,1059	1631	$4,43 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-7}$	2896	0,7471	2259	0,0327
$5 \cdot 10^{-8}$	2919	0,8704	2481	0,2890
$1 \cdot 10^{-8}$	2937	0,9867	2615	0,9130
0	2939	1	2626	1

**Система кадмий-уран.** В системе обнаружено одно соединение  $UCd_{11}$ , образующееся по перитектической реакции при температуре  $472,9^\circ\text{C}$ . Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна.

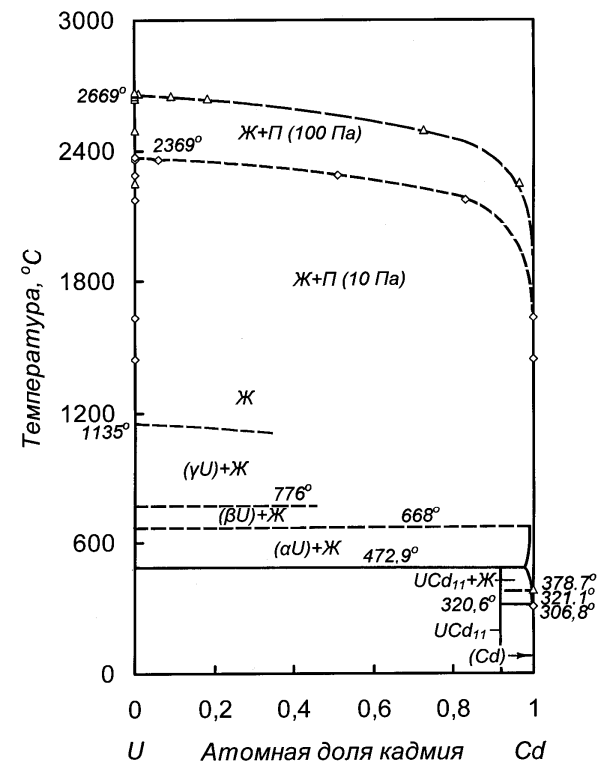
Данные о термодинамических исследованиях жидких растворов Cd-U отсутствуют. При расчете границ фазового перехода жидкость пар давление пара жидкого урана принято соответствующим зависимости [9]:

$$\ln p_U^\circ [\text{Па}] = 24,855 - 59581 \cdot T^{-1}$$

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены на рис. 43 и в табл. 44.

Уран обладает весьма малой величиной давления пара. Кривая температуры кипения сплавов системы Cd-U при 100 Па сдвинута на поля твердых растворов  $UCd_{11}+Ж$  и  $(\alpha U)+UCd_{11}$ .

Поле жидких растворов в вакууме (20-100 Па) вырождено. Поэтому дистилляционное рафинирование кадмия при низком давлении будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $UCd_{11}$  с накоплением его в кубовом остатке.



**Рис. 43.** Фазовая диаграмма уран-кадмий

Отсутствие линии ликвидуса кадмиевого края диаграммы состояния при температуре более  $670-700^\circ\text{C}$  не позволяет уточнить поведение компонентов при атмосферном давлении.

Дистилляционное рафинирование жидких растворов на основе урана не предполагает ограничений по разрежению при осуществлении процесса в вакууме. Форма границ сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности разделения системы на металлы дистилляцией кадмия из жидких растворов. В то время как дистилляционное рафинирование кадмия от примеси урана предполагает технологическое давление более 20 Па для предотвращения кристаллизации твердого раствора урана в кадмии (Cd).

**Таблица 44.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-уран

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание U в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание U в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-6}$	2257	0,0369	1443	$5,21 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2493	0,2751	1631	$1,60 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-7}$	2641	0,8195	2178	0,1728
$5 \cdot 10^{-8}$	2655	0,9075	2288	0,4899
$1 \cdot 10^{-8}$	2668	0,9906	2362	0,9417
0	2669	1	2369	1

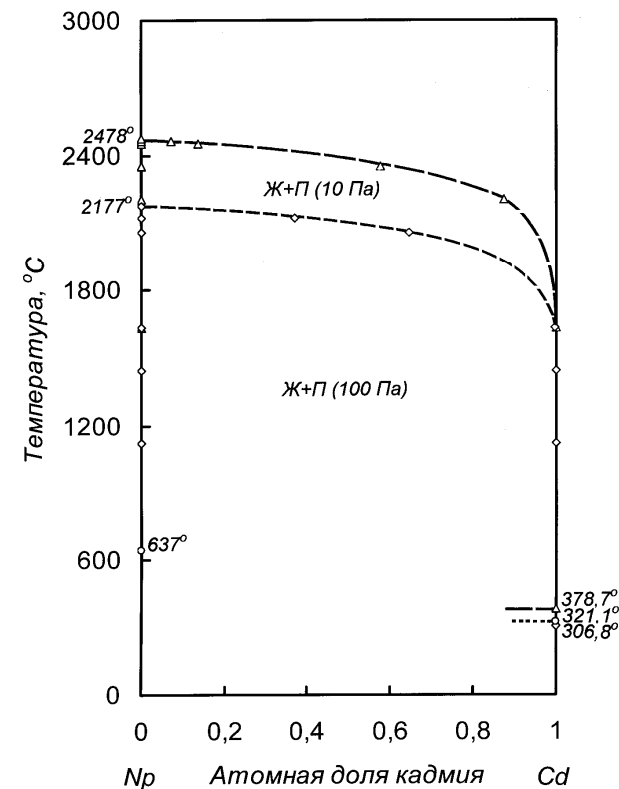
**Система кадмий-нептуний.** Диаграмма состояния системы не построена. Сведения об определении термодинамических констант жидких растворов системы и наличии интерметаллических соединений отсутствуют. Однако, относительно низкая температура плавления нептуния ( $637^\circ\text{C}$ ) позволяет предполагать существование в системе жидких растворов. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого нептуния, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Np}^o [Па] = 23,393 - 51682 \cdot T^{-1} .$$

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены в табл. 45 и на рис. 44. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия ( $321,1^\circ\text{C}$ ) и нептуния ( $637^\circ\text{C}$ ).

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-нептуний состоит практически из кадмия. При концентрации кадмия в сплаве  $5 \cdot 10^{-4}$  ат. % содержание Np в паре при давлении 100 Па составляет лишь  $2,35 \cdot 10^{-2}$  ат. %, а при 10 Па –  $1,24 \cdot 10^{-5}$  ат. %.

Из-за отсутствия фазовой диаграммы судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно.



**Рис. 44.** Фазовый переход жидкость-пар в системе нептуний-кадмий

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности полного разделения растворов на металлы: кадмий и нептуний. При дистилляционном рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу нептуний будет концентрироваться в кубовом остатке.

**Таблица 45.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-нептуний

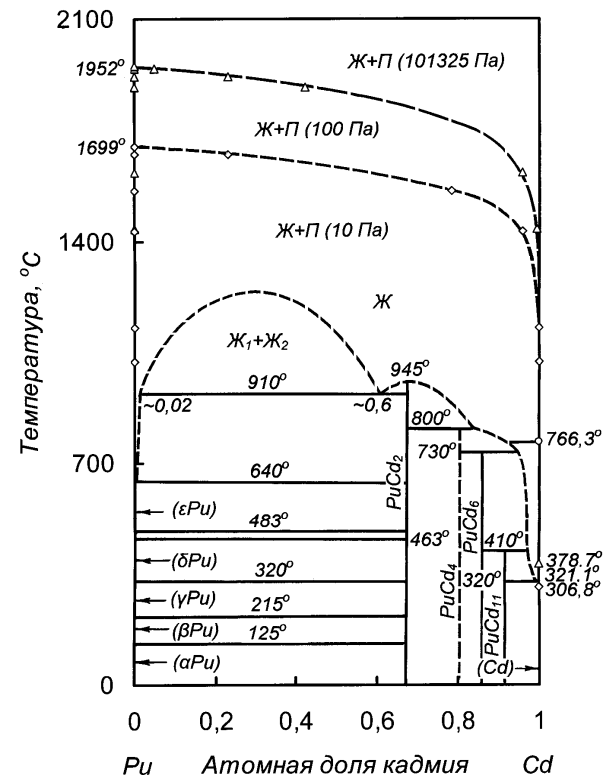
Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание $N_p$ в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание $N_p$ в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-6}$	1631	$2,35 \cdot 10^{-4}$	1124	$1,24 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-6}$	2206	0,1273	1443	$1,20 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2357	0,4219	1630	$3,32 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-7}$	2456	0,8630	2062	0,3527
$5 \cdot 10^{-8}$	2467	0,9293	2125	0,6298
0	2478	1	2177	1

Относительно низкая температура плавления ( $637^\circ\text{C}$ ) и соответствующее ей давление пара нептуния не предполагают ограничений по степени разрежения для предотвращения процесса кристаллизации твердой фазы при дистилляционном рафинировании  $N_p$  от примеси кадмия в форвакууме.

**Система кадмий-плутоний.** В системе существуют четыре соединения:  $\text{PuCd}_{11}$ ,  $\text{PuCd}_6$ ,  $\text{PuCd}_4$  и  $\text{PuCd}_2$  [8]. Первые три интерметаллида образуются по перитектическим реакциям при  $410$ ,  $730$  и  $800^\circ\text{C}$  соответственно.  $\text{PuCd}_2$  плавится конгруэнтно при  $945^\circ\text{C}$ . Температурная зависимость растворимости плутония в жидком кадмии в интервале температур  $355\text{--}399^\circ\text{C}$  описывается уравнением:  $\lg x = 6,223 - 4282 \cdot T^{-1}$ , а в интервале  $399\text{--}632^\circ\text{C}$  –  $\lg x = 5,148 - 5277 \cdot T^{-1} + 1,156 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$ , где  $x$  – Pu ат. %;  $T$  – температура, К.

Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого плутония, соответствующая уравнению [9]:  $\ln p_{\text{Pu}}^0 [\text{Па}] = 22,524 - 39867 \cdot T^{-1}$ .

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены в табл. 46 и на рис. 45.



**Рис. 45.** Фазовая диаграмма плутоний-кадмий

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-плутоний состоит практически из кадмия. При концентрации кадмия в сплаве  $5 \cdot 10^{-4}$  ат. % содержание Pu в паре при давлении 100 Па составляет  $4,23 \cdot 10^{-2}$  ат. %, а при 10 Па –  $2,52 \cdot 10^{-5}$  ат. %.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы, как при атмосферном давлении, так и в вакууме свидетельствуют о возможности полного разделения растворов дистилляцией на металлы: кадмий и плутоний. При рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу плутоний будет концентрироваться в кубовом остатке при атмосферном давлении в виде интерметаллида  $\text{PuCd}_4$ , в форвакууме –  $\text{PuCd}_{11}$ .



**Таблица 46.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-плутоний

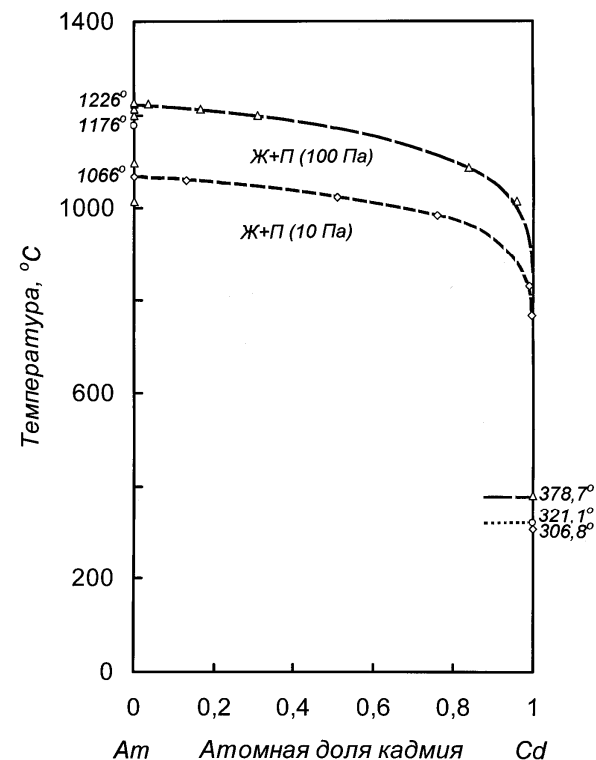
Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pu в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pu в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1442	$4,86 \cdot 10^{-3}$	1021	$2,52 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}$	1618	0,0423	1124	$2,45 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-6}$	1886	0,5773	1433	0,0429
$5 \cdot 10^{-7}$	1920	0,7693	1560	0,2171
$1 \cdot 10^{-7}$	1946	0,9508	1673	0,7696
0	1952	1	1699	1

Относительно низкая температура плавления ( $640^{\circ}\text{C}$ ) и соответствующее ей давление пара плутония не предполагают ограничений по степени разрежения для предотвращения процесса кристаллизации твердой фазы при дистилляционном рафинировании Pu от примеси кадмия в форвакууме.

**Система кадмий-америций.** Диаграмма состояния системы не построена. Сведений об определении термодинамических констант жидких растворов системы и наличии интерметаллических соединений не обнаружено. Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого америция, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Am}^{\circ} [Pa] = 23,863 - 28869 \cdot T^{-1} .$$

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены в табл. 47 и на рис. 46. На диаграмму нанесены температуры плавления кадмия ( $321,1^{\circ}\text{C}$ ) и америция ( $1176^{\circ}\text{C}$ ).



**Рис. 46.** Фазовый переход жидкость-пар в системе америций-кадмий

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-америций состоит практически из кадмия. Из-за отсутствия фазовой диаграммы судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности разделения растворов на металлы: кадмий и америций. При дистилляционном рафинировании кадмия в вакууме америций будет концентрироваться в кубовом остатке.

**Таблица 47.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-америдий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Am в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Am в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-5}$	1096	0,1610	-	-
$1 \cdot 10^{-5}$	1198	0,6918	983	0,2417
$5 \cdot 10^{-6}$	1212	0,8333	1023	0,4905
$1 \cdot 10^{-6}$	1223	0,9645	1057	0,8701
0	1226	1	1066	1

Технологическое давление при дистилляционном рафинировании америция от примеси кадмия необходимо поддерживать более 50 Па во избежание кристаллизации твердого раствора на основе америция.

\* \* \*

Дистилляционное разделение кадмия и металлов IIIA подгруппы, за исключением алюминия, не составляет технологических затруднений. В системе кадмий-алюминий испарение кадмия будет сопровождаться кристаллизацией твердой фазы из раствора.

Рафинирование кадмия от примесей лантаноидов и актиноидов вследствие малой растворимости последних и накоплением их в кубовом остатке практически во всех случаях будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллических соединений из расплава, что затрудняет технологический процесс.

## 4 Системы кадмия с металлами IV группы

### 4.1 Системы кадмия с элементами IVA подгруппы

**Система кадмий-углерод.** Диаграмма состояния не построена [8]. В кипящем кадмии растворяются следы углерода, которые при охлаждении выделяются в виде графита. Теоретически рассчитанная растворимость углерода для температурного интервала от плавления до кипения кадмия (767°С) соответствует зависимости:  $\lg x = 0,315 - 9430 \cdot T^{-1}$ , где  $x$  – атомная доля С;  $T$  – температура, К. Концентрация углерода в растворе при температуре кипения составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  ат. %.

Учитывая изложенное, твердые и жидкие растворы углерода в кадмии не могут быть получены традиционным плавлением, а следовательно рассуждения о фазовом переходе жидкость-пар теряют смысл. Наоборот, графит может быть использован в качестве конструкционного материала при аппаратурном оформлении процессов дистилляции кадмия.

**Система кадмий-кремний.** Сведения, касающиеся парожидкостного равновесия системы кадмий-кремний, в источниках информации отсутствуют. Однако, принимая во внимание весьма большую разницу в величинах давления пара элементного кремния [9] и металлического кадмия, нами выполнен расчет фазовых переходов жидкость-пар для атмосферного давления и в вакууме. В основу расчета положено следующее. Поскольку поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния при температуре кипения кадмия мало, то температуру кипения указанных растворов с учетом малого парциального давления кремния приняли равной температуре кипения кадмия. При пересечении линии ликвидуса из раствора кристаллизуется кремний, но состав жидкой фазы остается постоянным, то есть концентрационная зависимость температуры кипения при атмосферном давлении является практически изотермой. С другой стороны, паровая фаза над жидкими растворами на основе кремния практически полностью представлена кадмием: при 0,1 ат. % Cd в растворе концентрация его в паровой фазе составляет 99,39 ат. %. Полагая, что поведение сплавов кремниевого края диаграммы состояния подчиняется закону предельно разбавленных растворов, найдены парциальные

давления пара компонентов, рассчитан состав паровой фазы при температуре кипения (табл. 48) и определено положение кривой состава пара на диаграмме состояния. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого кремния, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Si}^{\circ} [Pa] = 24,941 - 47248 \cdot T^{-1}$$

Поля сосуществования жидкости и пара системы кадмий-кремний приведены на фазовой диаграмме (рис. 47)

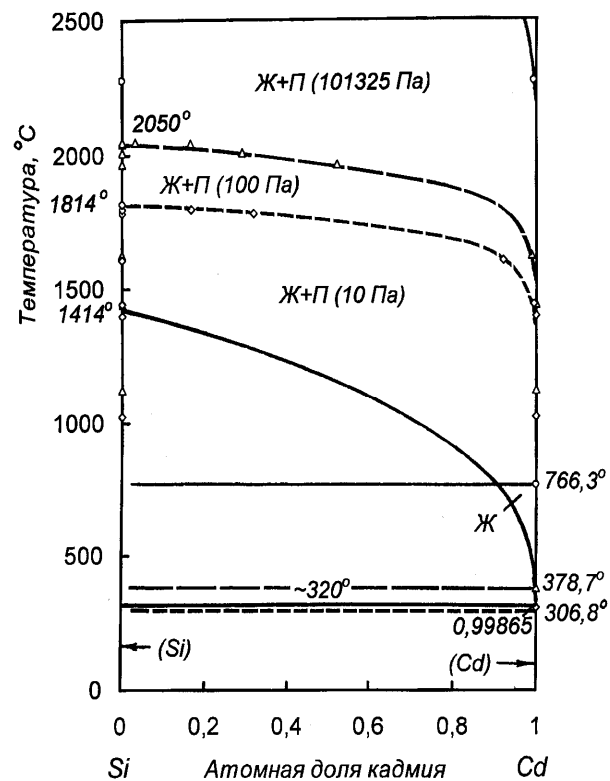


Рис. 47. Диаграмма состояния кремний-кадмий

При рассмотрении диаграммы видно, что поле жидких растворов при атмосферном давлении мало, при понижении давления до 100 Па оно практически вырождается. То есть дистилляционное разделение кадмия и кремния будет сопровождаться кристаллизацией последнего из растворов с образованием нелетучего осадка, что осложнит технологический процесс.

Таблица 48. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-кремний

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Si в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Si в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	$7,51 \cdot 10^{-4}$	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1627	0,0108	1397	$1,40 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-6}$	1969	0,4782	1441	$7,32 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-7}$	2012	0,7113	1606	0,0811
$1 \cdot 10^{-7}$	2043	0,8380	1780	0,6830
$5 \cdot 10^{-8}$	2047	0,9687	1797	0,8332
0	2050	1	1814	1

**Система кадмий-германий.** Исследований по определению величин давления пара компонентов в указанной системе не обнаружено. Диаграмма состояния кадмий-германий, приведенная в [8], построена при давлении 1 МПа (9,87 атм) и отражает равновесие не только в жидкой и твердой, но и в паровой фазе. Причем часть фазовых полей определена предположительно.

Границы полей сосуществования жидкости и пара при давлениях 100 и 10 Па рассчитаны при допущении, указанном выше (табл. 49). В расчетах использована зависимость давления пара жидкого германия, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Ge}^{\circ} [Па] = 24,792 - 41391 \cdot T^{-1}$$

В связи с тем, что положение полей конденсированных фаз при изменении давления меняется незначительно, на диаграмму, построенную при избыточном давлении, нанесены области сосуществования жидкости и пара при 100 и 10 Па (рис. 48).

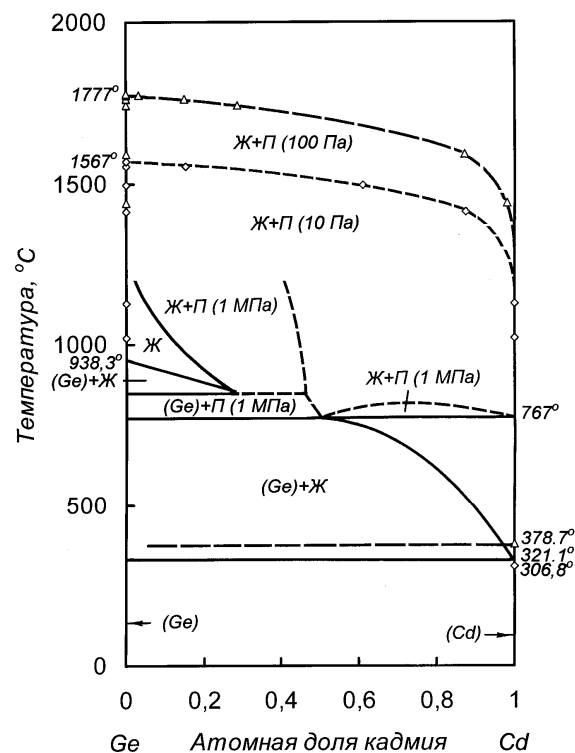


Рис. 48. Фазовая диаграмма германий-кадмий

В двухфазной области (Ge)+Ж в изотермических условиях состав жидкой фазы постоянен и соответствует составу в точке пересечения изотермы и линии ликвидуса, а давление пара кадмия над растворами, вследствие близости линии ликвидуса к ор-

динате чистого кадмия, практически равно давлению пара чистого кадмия.

Таблица 49. Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-германий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ge в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ge в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1439	0,0185	1021	$7,49 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}$	1590	0,1311	1124	$7,95 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-6}$	1744	0,7147	1412	0,1253
$5 \cdot 10^{-7}$	1761	0,8498	1493	0,3887
$1 \cdot 10^{-7}$	1774	0,9687	1554	0,8469
0	1777	1	1567	1

При рассмотрении диаграммы видно, что область существования жидких растворов при давлении 100 Па очень мала. При дистилляционном обеднении жидкого раствора кадмием возможна кристаллизация твердого раствора кадмия в германии, что осложнит технологический процесс. При понижении давления до 10 Па температура кипения снижается, накладывается на поле твердых растворов на основе кадмия (Cd) и становится ниже верхней границы существования твердых растворов германия и кадмия. Дистилляционный процесс в этом случае становится невозможным.

При дистилляционном процессе разделения системы на элементы паровая фаза будет значительно обогащена кадмием. Так при содержании  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. % кадмия в сплаве, концентрация его в паровой фазе составляет 98,15-99,99 ат. %. То есть, разделение кадмия от примеси германия технологически не составляет затруднений при давлении более 20 Па. Германий при этом бу-

дет концентрироваться в кубовом остатке в виде твердого раствора.

**Система кадмий-олово.** Диаграмма состояния эвтектического типа. В системе существует одно соединение (фаза β), которое образуется по перитектической реакции. Фаза β при температуре 133°C претерпевает эвтектоидный распад на (Sn) и (Cd).

Сведения о коэффициентах активности составляющих систему для температуры 773 К приведены в [13] и приняты при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и олова. Давление пара олова [9] приведено к виду:

$$\ln p_{Sn}^o [Па] = 23,787 - 35597 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и олова над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 0,934x_{Cd}^4 + 2,301x_{Cd}^3 - 1,468x_{Cd}^2 - 2,301x_{Cd}^3 - 1,468x_{Cd}^2 - 0,387x_{Cd} + 23,653 + \ln x_{Cd}$$

$$\ln p_{Sn} [Па] = -35597 \cdot T^{-1} + 0,547x_{Sn}^4 - 1,519x_{Sn}^3 + 2,115x_{Sn}^2 - 1,799x_{Sn} + 24,443 + \ln x_{Sn}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-олово приведены в табл. 50 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 49).

На диаграмме представлено обширное поле сосуществования жидких растворов и пара при атмосферном давлении. Понижение давления смещает эту область вниз по температуре и улучшает качество паровой фазы по содержанию примеси олова. Паровая фаза практически во всем интервале концентраций компонентов представлена кадмием. При дистилляционном рафинировании кадмия от примеси олова технологических затруднений, за исключением ограничения по минимальному давлению, не предполагается.

**Таблица 50.** Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-галлий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Sn в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sn в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sn в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	783	1,42·10 <sup>-10</sup>	385	2,05·10 <sup>-16</sup>	312	2,34·10 <sup>-18</sup>
0,6	804	4,53·10 <sup>-10</sup>	393	6,56·10 <sup>-16</sup>	318	2,34·10 <sup>-18</sup>
0,4	832	1,41·10 <sup>-9</sup>	404	2,05·10 <sup>-15</sup>	327	2,34·10 <sup>-17</sup>
0,2	890	8,82·10 <sup>-9</sup>	425	1,28·10 <sup>-14</sup>	343	1,46·10 <sup>-16</sup>
0,1	965	6,18·10 <sup>-8</sup>	452	9,00·10 <sup>-14</sup>	364	1,01·10 <sup>-15</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	1055	4,58·10 <sup>-7</sup>	482	6,62·10 <sup>-13</sup>	387	7,54·10 <sup>-15</sup>
1·10 <sup>-2</sup>	1336	5,15·10 <sup>-5</sup>	565	7,47·10 <sup>-11</sup>	450	8,49·10 <sup>-13</sup>
5·10 <sup>-3</sup>	1499	3,96·10 <sup>-4</sup>	607	5,73·10 <sup>-10</sup>	481	6,52·10 <sup>-12</sup>
1·10 <sup>-3</sup>	2027	4,00·10 <sup>-2</sup>	723	6,53·10 <sup>-8</sup>	565	7,43·10 <sup>-10</sup>
5·10 <sup>-4</sup>	2282	0,1879	784	5,02·10 <sup>-7</sup>	607	5,73·10 <sup>-9</sup>
1·10 <sup>-4</sup>	2561	0,7412	957	5,72·10 <sup>-5</sup>	723	6,53·10 <sup>-7</sup>
5·10 <sup>-5</sup>	2596	0,8637	1050	4,40·10 <sup>-4</sup>	784	5,02·10 <sup>-6</sup>
1·10 <sup>-5</sup>	2622	0,9716	1323	4,40·10 <sup>-2</sup>	957	5,72·10 <sup>-4</sup>
5·10 <sup>-6</sup>	-	-	1439	0,2001	1949	4,35·10 <sup>-3</sup>
1·10 <sup>-6</sup>	-	-	1555	0,7494	1278	0,2315
5·10 <sup>-7</sup>	-	-	1569	0,8683	1332	0,5009
1·10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	1374	0,8790
0	2623	1	1578	1	1380	1

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-олово приведены в табл. I.16 Приложения, функций испарения в табл. II.16 Приложения:

$$\Delta S_{Cd-Sn}^{смеш} = -37,016x_{Sn}^4 + 73,096x_{Sn}^3 - 62,929x_{Sn}^2 + 26,849x_{Sn},$$

Дж/(моль·К)

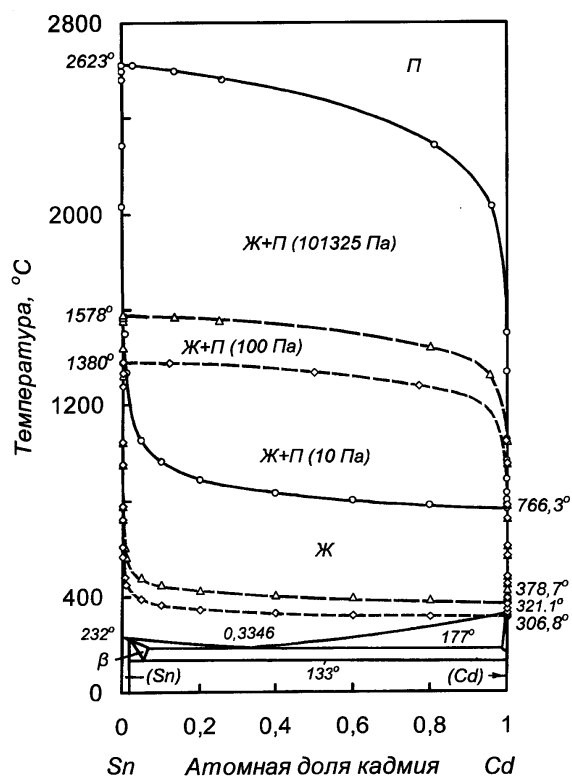


Рис. 49. Диаграмма состояния олово-кадмий

$$\Delta H_{Cd-Sn}^{исп} = 195,4x_{Sn} + 100,57 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Sn}^{исп} = 36,772x_{Sn}^4 - 72,599x_{Sn}^3 + 62,531x_{Sn}^2 - 21,562x_{Sn} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

**Система кадмий-свинец.** Исследование системы кадмий-свинец в области кадмиевого края диаграммы состояния выполнено авторами [37]. Методом переноса при 673-823К определено давление пара, активности и коэффициенты активности кадмия для сплавов, содержащих 37,5-100 ат.% Cd, на основании кото-

рых рассчитаны аналогичные характеристики для свинца. Авторами [55] методом измерения э.д.с. концентрационных цепей определены термодинамические функции системы, однако при этом отмечено изменение потенциала металлов с повышением температуры, что могло повлиять на полученные результаты. Избыточные термодинамические функции системы, близкие к данным [55] при 700 К, приведены в работе [12]. В связи с отсутствием надежных данных для сплавов с малыми концентрациями кадмия в свинце нами определено давление пара кадмия над сплавами, содержащими до 8,5 ат.% Cd (табл. 51), и, с учетом результатов исследований других авторов, термодинамические функции для системы в целом [56-58].

При описании массива данных получено уравнение зависимости давления пара кадмия от состава сплава и температуры в системе кадмий-свинец для интервала 673-1373 К (в области существования сплавов):

$$\ln p_{Cd} [Па] = (1795x_{Cd}^3 - 2026x_{Cd}^2 - 944x_{Cd} - 10921) \cdot T^{-1} - 1,259x_{Cd}^4 + 1,4x_{Cd}^3 - 0,5x_{Cd}^2 + 1,176x_{Cd} + 22,348 + \ln x_{Cd} -$$

Давление пара свинца:

$$\ln x_{Pb} [Па] = (-1795x_{Pb}^3 + 6050x_{Pb}^2 - 7104x_{Pb} - 19316,3 + 388 \ln x_{Pb}) \cdot T^{-1} - 1,259x_{Pb}^4 + 5,393x_{Pb}^3 - 9,484x_{Pb}^2 + 8,601x_{Pb} + 19,27 + 0,297 \ln x_{Pb}$$

Расчетные величины давления пара кадмия достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными, в том числе, приведенными в [37]. Общая погрешность измерений определена равной 11,48 %.

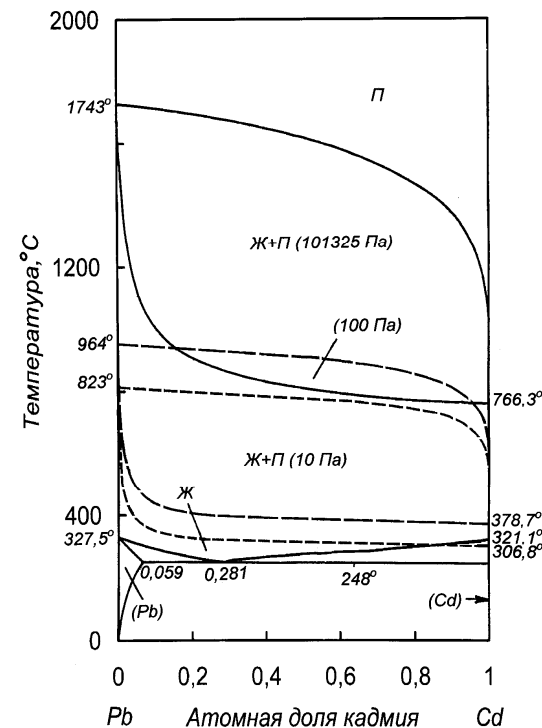
Полученные зависимости давления пара составляющих компонентов системы позволили дополнить диаграмму состояния кадмий-свинец [59] фазовым переходом жидкость-пар (рис. 50) при атмосферном давлении и в вакууме.

Границы области сосуществования жидкости и пара (температура кипения раствора и состав пара над ним) при атмосферном давлении (101325Па), 100 и 10 Па сведены в табл. 52.

**Таблица 51.** Давление пара кадмия над сплавами со свинцом

Содерж. Cd в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара Cd (экспер.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
0,97	673	-	0,01	-
2,10	673	-	0,01	-
4,35	673	-	0,02	-
8,50	673	0,04	0,04	+10,81
35,20*	673	0,09	0,11	-19,75
54,40*	673	0,12	0,13	-10,45
88,70*	673	0,16	0,16	0,0
0,97	723	-	0,01	-
2,10	723	-	0,03	-
4,35	723	0,06	0,06	-1,67
8,50	723	0,12	0,12	+4,35
35,20*	723	0,34	0,36	-5,23
54,40*	723	0,42	0,45	-5,16
88,70*	723	0,56	0,57	-1,94
0,97	773	0,04	0,04	-2,78
2,10	773	0,08	0,08	+2,56
4,35	773	0,15	0,16	-5,00
8,50	773	0,31	0,31	-0,65
35,20*	773	1,25	1,01	+24,08
54,40*	773	1,55	1,28	+21,61
88,70*	773	1,91	1,67	+13,80
0,97	823	0,07	0,09	-16,47
2,10	823	0,19	0,18	+0,54
4,35	823	0,37	0,38	-2,89
8,50	823	0,55	0,53	+3,58
35,20*	823	1,71	2,48	-31,09
54,40*	823	3,61	3,21	+12,29
88,70*	823	4,81	4,33	+10,94
				$ \Delta_{\text{ср.}} =8,98$
Примечание: * - данные заимствованы из [37].				

Отличительной особенностью диаграммы состояния является наличие в ней большой области сосуществования жидкости и пара. Форма двухфазной области жидкость-пар свидетельствует о весьма значительном в соответствии с законом Коновалова обогащении паровой фазы кадмием.



**Рис. 50.** Фазовая диаграмма системы свинец-кадмий

Понижение давления до 100 и 10 Па над металлическими растворами системы кадмий-свинец сопровождается снижением концентрации свинца в паровой фазе на три порядка. Паровая фаза представлена практически кадмием. Так при концентрации кадмия  $5 \cdot 10^{-2}$  ат. % ( $2,71 \cdot 10^{-2}$  мас.%) в сплаве со свинцом в паре содержится лишь 6,10 ат. % (10,68 мас. %) при 100 Па и 0,64 ат. % (1,17 мас. %) свинца при 10 Па. Последнее указывает на от-

сутствие технологических затруднений при дистилляционном разделении системы на составляющие.

**Таблица 52.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов кадмий-свинец

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Pb в паре атомная доля	Температура кипения, °C	Содержание Pb в паре, атомная доля	Температура кипения, °C	Содержание Pb в паре, атомная доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	782	$1,15 \cdot 10^{-5}$	385	$6,30 \cdot 10^{-8}$	311	$1,10 \cdot 10^{-8}$
0,6	805	$3,07 \cdot 10^{-5}$	388	$9,85 \cdot 10^{-8}$	313	$1,43 \cdot 10^{-8}$
0,4	839	$7,94 \cdot 10^{-5}$	394	$1,47 \cdot 10^{-7}$	315	$1,78 \cdot 10^{-8}$
0,2	911	$3,51 \cdot 10^{-4}$	411	$4,02 \cdot 10^{-7}$	326	$4,17 \cdot 10^{-8}$
0,1	1005	$1,56 \cdot 10^{-3}$	437	$1,47 \cdot 10^{-6}$	345	$1,43 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1118	$6,78 \cdot 10^{-3}$	468	$5,91 \cdot 10^{-6}$	379	$5,67 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1440	$1,42 \cdot 10^{-1}$	558	$1,57 \cdot 10^{-4}$	434	$1,47 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1564	0,341	604,5	$6,43 \cdot 10^{-4}$	468	$6,03 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	1665	0,642	-	-	-	-
$1 \cdot 10^{-3}$	1703	0,800	733	$1,64 \cdot 10^{-2}$	558	$1,58 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	797	$6,10 \cdot 10^{-2}$	604	$6,39 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	916	0,481	722	0,128
0	1734	1	964,2	1,0	823,3	1

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 50) область существования жидкой фазы системы кадмий-свинец при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фазы наоборот велика. Понижение давления до 100 и 10 Па приводит к значительному уменьшению

области существования жидких сплавов. Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов и вследствие этого возможен (при концентрации менее 14 ат. % Pb) процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 307-321 °C в двухфазной области (Cd+Ж). В соответствии с этим процессы вакуумной дистилляции кадмия из двойных сплавов с концентрацией свинца до 14 ат.% (23,08 мас.%) необходимо вести при давлении более 20 Па.

При рассмотрении термодинамических характеристик конденсированной фазы установлено положительное отклонение системы от закона Рауля. На основании активностей составляющих сплава определены функции смешения системы (табл. I.17, II.9 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Pb}^{смеш} = 8,024x_{Pb}^4 - 13,361x_{Pb}^3 - 6,267x_{Pb}^2 + 11,604x_{Pb}, \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Pb}^{смеш} = -28,703x_{Pb}^4 + 57,199x_{Pb}^3 - 66,679x_{Pb}^2 + 38,183x_{Pb}, \quad \text{Дж/(моль·К)}$$

Образование жидких растворов кадмий-свинец эндотермично. Энтальпия и энтропия максимальны у эквимольных растворов  $3,06 \pm 0,35$  кДж/моль и  $7,82 \pm 0,90$  Дж/(моль·К) соответственно.

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-свинец (табл. III.17 и IV.9 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Pb}^{исп} = 11,73x_{Pb}^2 + 71,745x_{Pb} + 100,57, \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Pb}^{исп} = 28,73x_{Pb}^4 - 57,35x_{Pb}^3 + 66,874x_{Pb}^2 - 43,662x_{Pb} + 96,786, \quad \text{Дж/(моль·К)}$$

Изменение энтропии испарения проходит через экстремум-минимум [ $86,02 \pm 9,87$  Дж/(моль·К)], соответствующий 40 ат.% Cd в растворе, по-видимому, вследствие незначительного упорядочения атомов в паровой фазе.



\* \* \*

Общим для растворов кадмия и металлов-примесей IVA группы является возможность полного разделения систем на составляющие, однако, накладываются ограничения по степени минимального разрежения: для кремния и германия вследствие вырождения области существования жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния, для олова и свинца – из-за понижения температуры кипения растворов ниже температуры плавления кадмия.

#### 4.2 Системы кадмия с металлами IVB подгруппы

**Система кадмий-титан.** В системе существуют два интерметаллических соединения с узкими областями гомогенности  $Ti_2Cd$  и  $TiCd$ , образующиеся по перитектическим реакциям первое при температуре между 800 и 900°C, второе – при 620°C [8].

Исследований по определению величин давления пара компонентов в указанной системе не обнаружено. Границы полей сосуществования жидкости и пара при давлениях 100 и 10 Па рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого титана, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Ti}^o [Па] = 25,928 - 51848 \cdot T^{-1}$$

Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 51 и в табл. 53. На диаграмму нанесен также участок концентрационной зависимости температуры кипения растворов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении, начиная от температуры кипения кадмия - 766,3°C.

Титан обладает весьма незначительной величиной давления пара при температурах дистилляционного рафинирования кадмия, как в вакууме, так и при атмосферном давлении. Кривые температуры кипения сплавов кадмиевого края системы Cd-Ti сдвинуты на поля при атмосферном давлении ( $Ti_2Cd+Ж$ ) и  $TiCd+Ж$  в вакууме 100 Па. Поле жидких растворов в вакууме вырож-

дено. Поэтому дистилляционное рафинирование кадмия при низком давлении будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения  $TiCd$  с накоплением его в кубовом остатке.

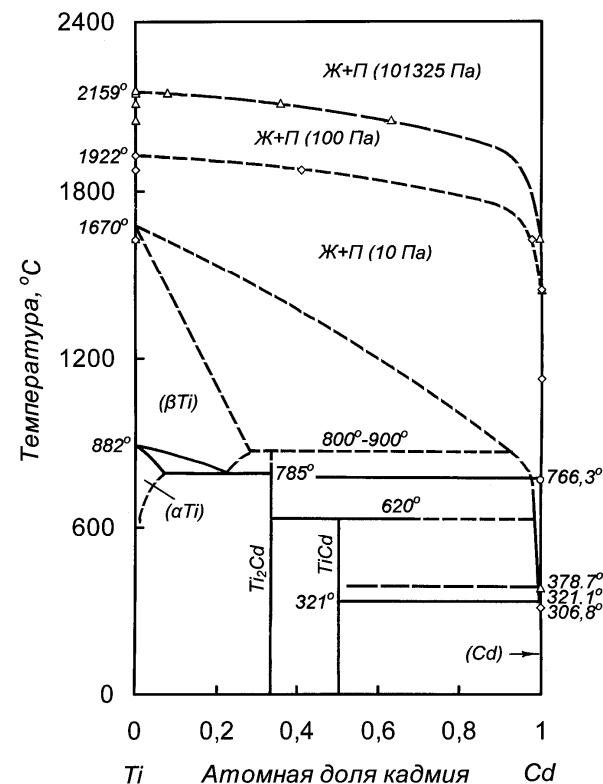


Рис. 51. Диаграмма состояния титан-кадмий

Повышение давления до атмосферного (101325 Па) несколько расширяет концентрационный интервал поля жидких сплавов на основе кадмия, однако и в этом случае превышение концентрации титана в остатке более ~3 ат.% при испарении кадмия приведет к выделению твердой фазы  $Ti_2Cd$  из расплава.

**Таблица 53.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-титан

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ti в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ti в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$5 \cdot 10^{-6}$	1630	0,0027	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	2050	0,3696	-	-
$5 \cdot 10^{-7}$	2109	0,6418	1623	0,0243
$1 \cdot 10^{-7}$	2149	0,9219	1874	0,5905
0	2159	1	1922	1

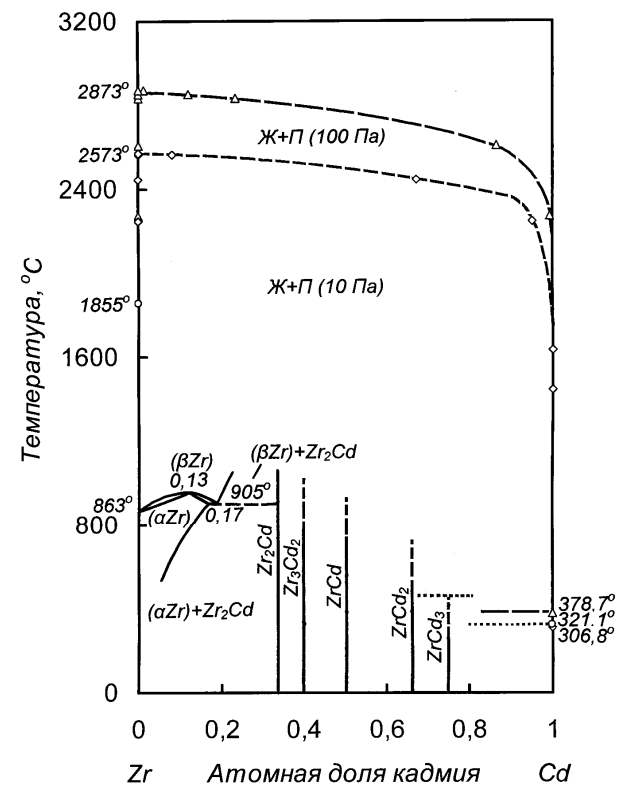
Дистилляционное рафинирование жидких растворов титанового края диаграммы состояния не предполагает ограничений по разрежению при осуществлении процесса в форвакууме. Форма границ сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности разделения системы на металлы дистилляцией кадмия из жидких растворов.

**Система кадмий-цирконий.** Диаграмма состояния кадмий-цирконий полностью не построена. В системе обнаружено пять промежуточных фаз:  $ZrCd_3$ ,  $ZrCd_2$ ,  $ZrCd$ ,  $Zr_3Cd_2$  и  $Zr_2Cd$  [8]. Предположительно, ближайшая к кадмию фаза, вероятно,  $ZrCd_3$  образуется по перитектической реакции при температуре  $452^\circ\text{C}$ . Растворимость Zr в жидком кадмии в интервале температур  $350\text{--}550^\circ\text{C}$  составляет 0,05-0,37 ат.% (0,04-0,30 мас. %) соответственно. То есть, при температурах дистилляционного рафинирования кадмия от примесей возможно существование жидких растворов на основе кадмия.

Исследований по определению величин давления пара кадмия и циркония над сплавами не обнаружено. Границы полей сосуществования жидкости и пара при давлениях 100 и 10 Па рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого циркония [9]:

$$\ln p_{Zr}^o [\text{Па}] = 26,403 - 68583 \cdot T^{-1} .$$

Температуры кипения при давлениях 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 52 и в табл. 54.



**Рис. 52.** Диаграмма состояния цирконий-кадмий

На диаграмму нанесены температуры плавления составляющих и составы интерметаллических соединений.

Цирконий обладает весьма незначительной величиной давления пара при температурах дистилляционного рафинирования кадмия, как в вакууме, так и при атмосферном давлении.

**Таблица 54.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-цирконий

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Zr</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Zr</b> в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-6</sup>	2274	0,0059	-	-
5·10 <sup>-7</sup>	2609	0,1355	-	-
1·10 <sup>-7</sup>	2833	0,7657	2251	0,0472
5·10 <sup>-8</sup>	2855	0,8798	2447	0,3278
1·10 <sup>-8</sup>	2871	0,9877	2563	0,9194
0	2873	1	2573	1

Кривые температуры кипения сплавов кадмиевого края системы Cd-Zr сдвинуты при 100 Па на двухфазное поле (вероятно) ZrCd<sub>3</sub>+Ж и твердых растворов циркония в кадмии в вакууме 10 Па. Поле жидких растворов в вакууме вырождено. Поэтому дистилляционное рафинирование кадмия при низком давлении будет сопровождаться кристаллизацией интерметаллического соединения ZrCd<sub>3</sub> с накоплением его в кубовом остатке.

Рафинирование жидких растворов Zr края диаграммы состояния не предполагает ограничений по разрежению при осуществлении процесса в форвакууме. Положение границ полей сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности разделения системы на металлы дистилляцией кадмия из жидких растворов.

**Система кадмий-гафний.** Диаграмма состояния Cd-Hf в литературе отсутствует. В системе образуются два интерметаллических соединения: HfCd и Hf<sub>2</sub>Cd [8].

Несмотря на более высокую, чем у циркония температуру плавления гафния (2227°С), исходя и аналогии свойств металлов IVБ подгруппы, следует ожидать существование узкого поля

жидких растворов на основе кадмия. Исследований по определению величин давления пара кадмия и гафния над сплавами не обнаружено. Границы полей сосуществования жидкости и пара при давлениях 100 и 10 Па рассчитаны при допущении, указанном выше. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого гафния [9]:  $\ln p_{Hf}^o [Па] = 25,659 - 69112 \cdot T^{-1}$ .

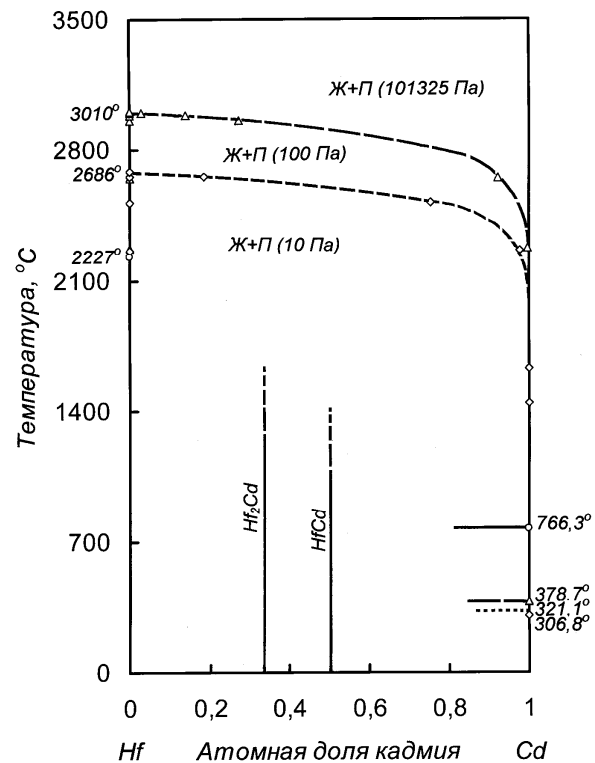
Температуры кипения при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 53 и в табл. 55. На рис.53 нанесены также температуры плавления кадмия и гафния, а также температура кипения растворов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении.

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-гафний состоит практически из кадмия. Из-за отсутствия фазовой диаграммы судить о возможности дистилляционного разделения системы на металлы можно предположительно.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы свидетельствуют о возможности разделения растворов на металлы: кадмий и гафний.

**Таблица 55.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-гафний

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Hf</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Hf</b> в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-6</sup>	2275	0,0023	-	-
5·10 <sup>-7</sup>	2654	0,0775	-	-
1·10 <sup>-7</sup>	2961	0,7275	2265	0,0208
5·10 <sup>-8</sup>	2986	0,8594	2518	0,2454
1·10 <sup>-8</sup>	3005	0,9713	2660	0,8138
0	3010	1	2686	1



**Рис. 53.** Фазовый переход жидкость пар системы гафний-кадмий

При дистилляционном рафинировании кадмия в вакууме гафний в виде соединения с кадмием будет кристаллизоваться в твердую фазу и концентрироваться в кубовом остатке.

Рафинирование жидких растворов Hf края диаграммы состояния не предполагает ограничений по разрежению при осуществлении процесса в форвакууме, так как температура кипения гафния при 10 Па значительно выше его температуры плавления.

\* \* \*

Общим для растворов кадмия и металлов-примесей IVB группы является возможность полного разделения систем на со-

ставляющие вследствие очень большого различия в величинах давления пара составляющих двойных систем. Вместе с тем, дистилляционный процесс рафинирования кадмия от тугоплавких примесей будет осложнен одновременной с дистилляцией кристаллизацией твердой фазы из расплава вследствие вырождения поля жидких растворов при низком давлении.

## 5 Системы кадмия с элементами V группы

### 5.1 Системы кадмия с элементами VA подгруппы

К элементам этой подгруппы относятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Соединения их с кадмием являются полупроводниками, а возможное присутствие последних в черном кадмии определяет интерес к термодинамическим свойствам систем как с точки зрения получения материалов для электронной промышленности, так и с позиции рафинировочных процессов.

**Система кадмий-азот.** Диаграмма состояния не построена [8]. Азот нерастворяется в кадмии при температуре до 400°C ни в твердом, ни в жидком состоянии. В системе существуют два соединения:  $Cd_3N_2$ , разлагающееся при 320°C, и  $Cd(N_3)_2$ , разпадающееся со взрывом.

Учитывая изложенное, твердые и жидкие растворы азота и его соединений с кадмием в кадмии не могут быть получены традиционным плавлением, а следовательно рассуждения о фазовом переходе жидкость-пар теряют смысл. Наоборот, азот может быть использован в качестве защитной атмосферы в технологических процессах, исключая окисление металла.

**Система кадмий-фосфор.** Исследование термодинамических свойств соединений системы кадмий-фосфор методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей выполнено авторами [60]. Эти же данные о термодинамических свойствах фосфидов и диаграмма состояния системы для концентраций 0-66,6 ат. % P приведены в [17]. Отмечено, что фосфид  $Cd_3P_2$  легко сублимирует в вакууме. Температура возгонки этого соединения в вакууме 0,13 Па (0,001 мм рт.ст.) отвечает  $430 \pm 10$  °C. При сопоставлении установлено, что давление насыщенного пара кадмия, равное этой величине, достигается при 207 °C. Это в условиях дистилляционного процесса будет сопровождаться преимущественным переводом кадмия в паровую фазу. Соединение  $Cd_3P_2$  под давлением собственных паров инкогруэнтно плавится при 740 °C с распадом на две жидкости и образует с кадмием вырожденную эвтектику. Сведений об определении активностей или давления пара фосфора над жидкими растворами кадмий-фосфор

не обнаружено. Причем температура кипения жидкого фосфора соответствует 530 К (257 °C) [9].

Принимая рассуждения о преимущественном испарении кадмия из растворов кадмиевого края диаграммы состояния и положения кривой температуры кипения растворов в вакууме (рис. 54), можно видеть, что при давлении 100 Па поля жидких растворов фосфора в кадмии практически не существует.

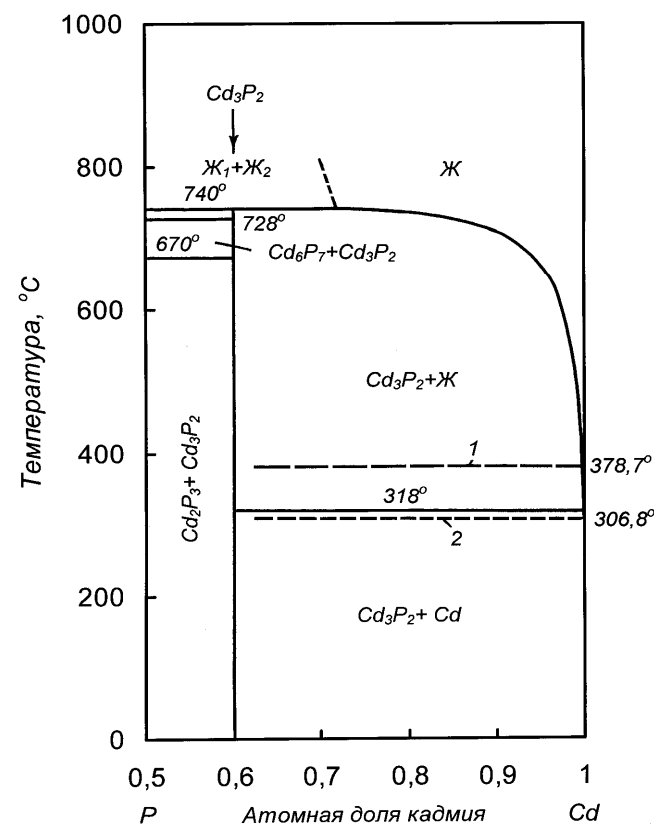


Рис. 54. Фрагмент диаграммы состояния фосфор-кадмий:  
1 — температура кипения при 100 Па; 2- при 10 Па.

То есть процесс дистилляции кадмия будет сопровождаться кристаллизацией из раствора твердой фазы Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. При 10 Па температура кипения сдвигается в область твердых растворов, что делает невозможным технологический процесс разделения.

Таким образом, разделение кадмия от фосфора будет сопровождаться технологическими затруднениями. Термодинамические функции образования фосфидов кадмия приведены в табл. 56.

**Таблица 56.** Энтальпия и энтропия образования фосфидов кадмия [58]

Соединение	Интервал температур, К	$\Delta H^{обр}$ , кДж/моль	$\Delta S^{обр}$ , Дж/(моль·К)
Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	330-500	-100,0±1,7	-107,1±2,5
	630-820	-178,2±3,0	-
	298	-71,5±2,1	-32,6±4,1
	298	-114,8±8,4	-
	298	-100,5 [11]	-
Cd <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	330-490	-147,3±2,1	-171,0±3,6
	630-820	-157,5±4,2	-
	298	-102,9±2,1	-59,4±5,0
CdP <sub>2</sub>	330-470	-92,3±1,0	-113,9±2,5
	693-820	-98,2±3,0	-
	298	-62,8±1,2	-40,2±3,5
CdP <sub>4</sub>	330-470	-114,8±1,4	-135,0±3,5
	298	-56,1±1,4	+13,4±3,5
Примечание: энтальпия образования соединений при 630-820 К с учетом температурной зависимости теплоемкости.			

**Система кадмий-мышьяк.** Определение термодинамических свойств составляющих системы при 994 К (721°С) методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей выполнено в [61]. Авторы [62] нашли, что суммарное давление пара над сплавом с концентрацией 7,4 ат. % As при 730 К составляет 0,96-1,03 кПа (7,2-7,4 мм рт. ст.). Большинство работ посвящено

определению термодинамических характеристик арсенидов кадмия [45,63-69]. Давление диссоциации арсенидов кадмия Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> и CdAs<sub>2</sub> при температурах 517-692 и 444-605 °С определено в исследованиях [70,71]. Данные о термодинамических свойствах системы кадмий-мышьяк систематизированы и приведены в работе [17]. Несмотря на значительное количество выполненных работ сведения о термодинамическом равновесии жидкость-пар в системе кадмий-мышьяк крайне ограничены.

В этой связи статическим методом по массе пара вполне определено давление пара кадмия для пяти сплавов, содержащих 6,9, 14,1, 18,6, 54,9 и 64,7 ат. % As, и определены границы фазовых переходов жидкость-пар [72]. Выбор составов обусловлен минимизацией верхней температуры экспериментов, ограниченной 903 К (630 °С), вследствие весьма высокого давления пара мышьяка.

В связи с разноречивостью данных о составе пара мышьяка при разных температурах, одновременное с кадмием определение давления пара мышьяка не проводили. Коэффициенты активности мышьяка получены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [73].

Величины давления пара кадмия приведены в табл. 57. Там же указаны величины давления пара чистого кадмия при соответствующих температурах.

Экспериментально определенные величины давления пара кадмия совместно с данными [61,62] аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln p_{Cd}[\text{Па}] = (4773x_{Cd}^4 - 15840x_{Cd}^3 + 17440x_{Cd}^2 - 6068x_{Cd} - 12401) \cdot T^{-1} + 20,79x_{Cd}^4 - 51,95x_{Cd}^3 + 42,44x_{Cd}^2 - 11,37x_{Cd} + 23,255 + \ln x_{Cd},$$

Давление пара мышьяка:

$$\ln p_{As}[\text{Па}] = (4773x_{As}^4 - 9616x_{As}^3 + 3436x_{As}^2 + 2500x_{As} - 16913 + 384 \ln x_{As}) \cdot T^{-1} + 20,79x_{As}^4 - 58,93x_{As}^3 + 58,15x_{As}^2 - 23,48x_{As} + 33,079 + 1,82 \ln x_{As},$$

При этом величина давления пара элементного мышьяка взята из [9] и принята равной:  $\ln P_{As}^o [Па] = -15820 \cdot T^{-1} + 29,609$ ,

**Таблица 57.** Давление пара кадмия над сплавами с мышьяком

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Температура, К	Давление пара Cd (эксперимент.), кПа	Давление пара Cd (расчет.), кПа	Погрешность, отнosit. %
0,353	903	1,38	1,26	+9,37
0,451	903	2,38	2,52	-5,67
0,451	903	2,308	2,52	-8,81
0,814	903	14,29	13,04	+9,54
0,814	903	13,51	13,05	+3,55
0,859	903	12,45	14,02	-11,18
0,859	903	15,75	14,02	+12,32
0,859	843	6,12	5,37	+14,13
0,859	843	4,71	5,37	-12,26
0,931	903	14,04	15,49	-9,33
0,931	903	17,12	15,49	+10,54
0,931	773	1,71	1,62	+5,81
0,931	773	1,63	1,62	+0,74
1	903	17,49	17,49	0
1	843	6,74	6,74	0
1	773	1,84	1,84	0
				$ \Delta_{cp} =9,43$

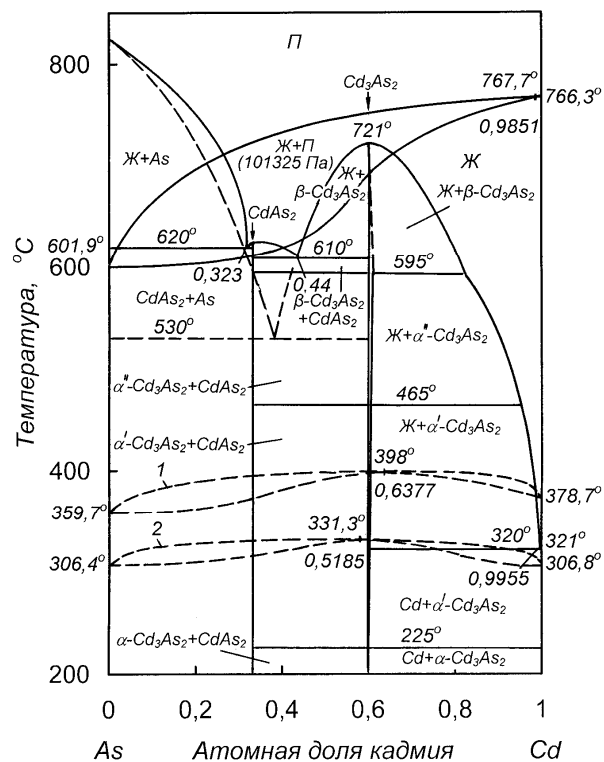
Общая погрешность измерений равна 11, 03 %.

На основании зависимостей давления пара мышьяка и кадмия экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар и дополнены существующие [74,75] диаграммы состояния (табл.58).

**Таблица 58.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-мышьяк

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
0	601,9	0	359,7	0	306,4	0
0,05	603	$2,06 \cdot 10^{-3}$	360,2	$8,14 \cdot 10^{-3}$	307	$1,28 \cdot 10^{-2}$
0,1	604	$2,51 \cdot 10^{-3}$	360,4	$9,11 \cdot 10^{-3}$	307	$1,39 \cdot 10^{-2}$
0,2	607	$3,49 \cdot 10^{-3}$	361,4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	308	$1,73 \cdot 10^{-2}$
0,4	634	$1,85 \cdot 10^{-2}$	375,2	$6,32 \cdot 10^{-2}$	319	$9,37 \cdot 10^{-2}$
0,5	-	-	-	-	328	0,2889
0,575	-	-	-	-	331	0,5569
<b>0,5815</b>	-	-	-	-	<b>331,3</b>	0,5815
0,585	-	-	-	-	331	0,5873
0,6	696	0,1610	397,2	0,5060	331	0,6499
0,63	-	-	398,0	0,6117	-	-
<b>0,6377</b>	-	-	<b>398,0</b>	<b>0,6377</b>	-	-
0,64	-	-	398,0	0,6454	-	-
0,65	-	-	397,9	0,6775	-	-
0,8	744	0,5761	390,2	0,9416	318	0,9748
0,9	757	0,7704	384,8	0,9846	312	0,9944
0,95	764	0,8919	382,2	0,9954	310	0,9985
0,96	765	0,9204	-	-	-	-
0,97	767	0,9486	-	-	-	-
0,98	767	0,9743	-	-	-	-
<b>0,9851</b>	<b>767,7</b>	<b>0,9851</b>	-	-	-	-
0,99	767	0,9931	-	-	-	-
1	766	1	378,7	1	306,8	1

Полная диаграмма состояния приведена на рис. 55. Из анализа диаграммы состояния вытекает, что вблизи кадмиевого края диаграммы существует азеотропная смесь, содержащая 1,49 ат. % мышьяка, с температурой кипения 767,7 °С, что на 1,4 °С превышает температуру кипения кадмия, и разделение системы на составляющие дистилляцией весьма затруднительно.



**Рис. 55.** Фазовая диаграмма системы мышьяк-кадмий: 1- при давлении 100 Па; 2 – 10 Па.

Область существования жидкой фазы ограничена сверху ~ 65 ат. % -100 ат. % Cd (при 710-766,5 °С) и эвтектикой (99,55 ат. %) Cd при 320 °С снизу.

Область сосуществования жидкости и пара в системе Cd-As при атмосферном давлении накладывается на гетерофазную область Ж+β-Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при концентрации ~ 44,5-65 ат. % Cd в сплаве, а температура кипения для растворов с 66-100 ат. % As опускается в область твердых растворов CdAs<sub>2</sub>+ As.

Понижение давления над жидкими растворами до 100 Па приводит к практическому вырождению области жидких растворов, существующих до ~ 1,5 ат. % (1,0 мас. %) As. При этом состав азеотропной смеси сдвигается до 63,77 ат. % Cd (36,23 ат. % As). Процесс испарения кадмия из сплавов с концентрацией мышьяка 0-1,0 мас. % As будет сопровождаться обогащением паровой фазы кадмием и накоплением мышьяка в остатке от дистилляции. Причем, понижение давления положительно сказывается на качестве паровой фазы – концентрация мышьяка в паре с 1,49 ат. % над сплавом, содержащим 98,51 ат. % Cd при атмосферном давлении, снижается до 0,18 ат. % при 100 Па. Исходя из конфигурации области сосуществования жидкости и пара, прилегающей к кадмиевому краю диаграммы состояния, рафинирование кадмия от примеси мышьяка потребует несколько циклов дистилляция-конденсация. При 10 Па жидкой фазы не существует и дистилляционный процесс не реален. Во избежание последнего процесс дистилляционного рафинирования кадмия от мышьяка следует вести при давлении более 20 Па.

На основании активностей кадмия и мышьяка рассчитаны термодинамические характеристики смешения жидкой фазы (табл. I.18, II.10 Приложения) в области ее существования:

$$\Delta H_{Cd-As}^{смеш} = -30,405x_{As}^3 + 45,223x_{As}^2 - 22,466x_{As}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-As}^{смеш} = 66,257x_{As}^3 - 63,317x_{As}^2 + 34,17x_{As}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Образование жидких растворов кадмий-мышьяк сопровождается выделением тепла. В системе образуются стабильные во всем интервале концентраций растворы.

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-мышьяк (табл. III.18 и IV.10 Приложения):



$$\Delta H_{Cd-As}^{icn} = 101,39x_{As}^3 - 85,607x_{As}^2 + 58,92x_{As} + 100,57, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{Cd-As}^{icn} = 29,431x_{As}^2 + 22,689x_{As} + 96,77, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Таким образом, разделение кадмия и примеси мышьяка дистилляцией в вакууме сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров области существования жидких растворов.

**Система кадмий-сурьма.** Интерес к термодинамическим исследованиям системы кадмий-сурьма обусловлен тем, что большинство соединений, образованных различными элементами с сурьмой [66], в том числе и кадмием, являются полупроводниками. Определение термодинамических свойств составляющих системы выполнено методами измерения электродвижущих сил концентрационных цепей [13,76,77], Кнудсена [78], точек кипения [79]. При измерении давления диссоциации антимоноида кадмия [80] использован метод определения точки росы. Авторами [13] приведены активности и коэффициенты активностей кадмия и сурьмы в интервале концентраций 31,5-100 ат. % кадмия при 773 К. В работе [76] аналогичные характеристики найдены во всем интервале концентраций при 650 °С (925 К). Исследователями [77] определены парциальные термодинамические функции кадмия в сплавах с высоким содержанием сурьмы при 655-800 К, использованные для расчета линии ликвидус и эвтектической линии диаграммы состояния. В работе [78] определено давление пара кадмия в интервале температур 829-990 К для составов с концентрацией 20, 40, 50 и 53 ат. % Sb. Полученные авторами [78] величины давления пара аппроксимированы совместно с данными работы [81] в виде уравнения Аррениуса и экстраполированы в область высоких температур (829-1407 К). Общим для всех исследований является отрицательное отклонение от закона идеальных растворов и удовлетворительная согласованность экспериментальных данных для интервала 773-973 К.

Давление пара кадмия [13,76-79] аппроксимировано формальной температурно-концентрационной зависимостью, на основании которой интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдены парциальные термодинамические характеристики сурьмы в сплаве. Давления пара кадмия ( $p_{Cd}$ ) и сурьмы ( $p_{Sb}$ ) над жид-

кими бинарными растворами представлены нами следующими выражениями:

$$p_{Cd}[Па] = \exp[(7881x_{Cd}^4 - 25338x_{Cd}^3 + 27190x_{Cd}^2 - 10146x_{Cd} - 11683) \cdot T^{-1} - 2,124x_{Cd}^4 + 9,25x_{Cd}^3 - 13,468x_{Cd}^2 + 7,841x_{Cd} + 21,666 + \ln x_{Cd}],$$

$$p_{Sb}[Па] = \exp[(7881x_{Sb}^4 - 16694x_{Sb}^3 + 7741x_{Sb}^2 + 3332x_{Sb} - 17104 - 256 \ln x_{Sb}) \cdot T^{-1} - 2,124x_{Sb}^4 + 2,078x_{Sb}^3 + 2,669x_{Sb}^2 - 3,235x_{Sb} + 19,922 + 1,159 \ln x_{Sb}]$$

Общая погрешность аппроксимации данных для температур 773-923 К определена равной 8,06 %.

На основании зависимостей давления пара металлов, составляющих систему, рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 59), нанесенные на стабильную диаграмму (рис. 56) состояния кадмий-сурьма [17] (в системе кадмий-сурьма существуют стабильная и метастабильная диаграммы состояния).

Видно, что паровая фаза над металлическими растворами значительно обогащена более летучим компонентом - кадмием. Дистилляционное разделение сплавов с малой концентрацией сурьмы при атмосферном давлении не составит затруднений. Понижение давления при допущении существования сильно переохлажденных растворов несколько изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, а линия кипения раствора опускается ниже линии ликвидуса в интервале концентраций 30-100 ат. % сурьмы. Область жидких растворов при 100 Па существенно уменьшается и ограничена концентраций 30 ат.% Sb в кадмии и температурой кипения 378,8 - 400 °С (на диаграмме заштриховано). При давлении 10 Па область жидких растворов (на диаграмме затемнено) практически вырождена. Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе.

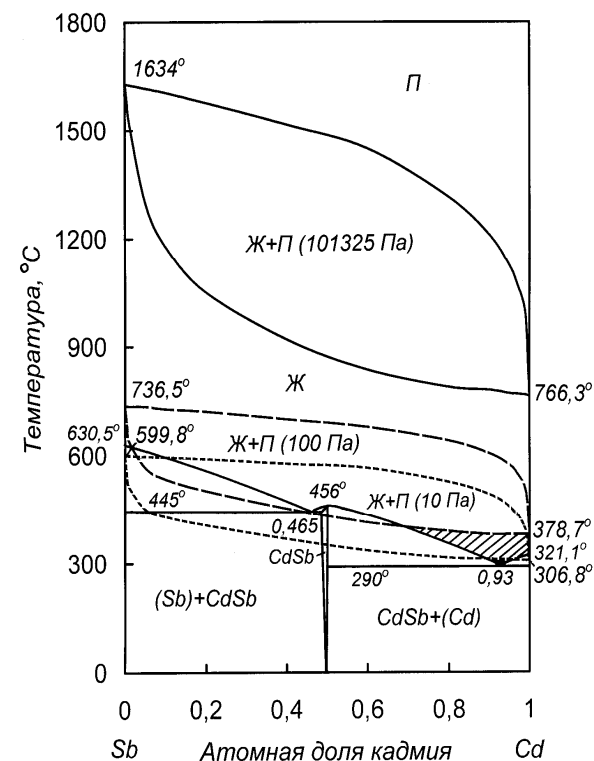
**Таблица 59.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-сурьма

Содержание <b>Sb</b> в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Sb</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Sb</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Sb</b> в паре, ат. доля
0	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,2	788	$1,07 \cdot 10^{-4}$	388	$1,30 \cdot 10^{-5}$	3158	$6,46 \cdot 10^{-6}$
0,6	919	$4,54 \cdot 10^{-3}$	452	$1,58 \cdot 10^{-3}$	369	$1,11 \cdot 10^{-3}$
0,9	1179	$7,77 \cdot 10^{-2}$	533	$2,25 \cdot 10^{-2}$	429	$1,47 \cdot 10^{-2}$
0,95	1301	0,1823	565	$4,69 \cdot 10^{-2}$	451	$2,87 \cdot 10^{-2}$
0,99	1523	0,6123	647	0,2377	513	0,1499
0,995	1574	0,7709	679	0,4086	540	0,2830
0,999	1621	0,9468	721,3	0,7980	582	0,7023
0,9995	1627	0,9729	729	0,8899	590	0,8300
1	1634	1	736,5	1	599,8	1

Во избежание испарения кадмия из гетерогенных фаз [CdSb+Ж и Cd+Ж] давление при реализации процесса необходимо поддерживать не менее 20 Па. Концентрация сурьмы в остатке от дистилляции не должна превышать 13-15 ат.% (13,9-16 мас. %) Sb.

Понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и сурьмы - количество сурьмы в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами (на рис. 57). При этом даже при концентрации сурьмы в сплаве, равной 80 ат. % состав пара практически полностью представлен кадмием. На основании зависимостей давления пара определены парциальные и интегральные термодинамические константы смешения (табл.

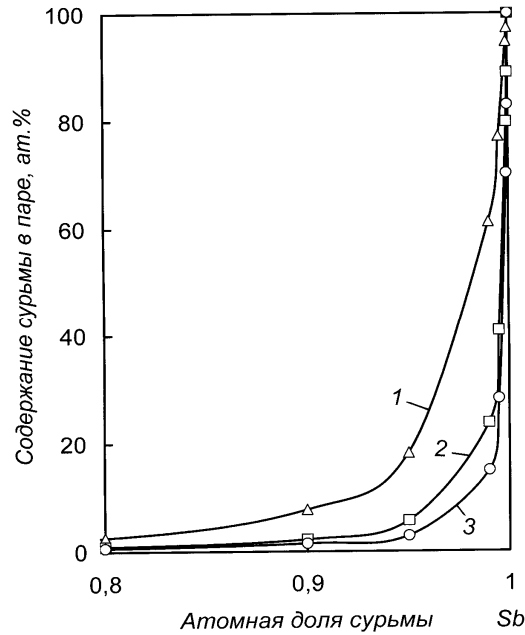
I.19, II.11 Приложения) и характеристики испарения жидкой фазы (табл. III.19, IV.11 Приложения).



**Рис. 56.** Фазовая диаграмма системы сурьма-кадмий

Образование жидких растворов кадмий-сурьма экзотермично, за исключением сплавов с малым содержанием кадмия, однако, положительная величина изменения энтальпии здесь крайне незначительна. Тем не менее, отмечена хорошая корреляция с данными, приведенными в работе [28]. Энтальпия смешения максимальна у растворов с концентраций 70 ат. % кадмия ( -2,75 кДж/моль), энтропия смешения – в сплавах с 40 ат. % Cd [6,90 Дж/(моль·К)], что удовлетворительно согласуется с величиной приведенной в [19]. В системе образуются стабильные во всем

интервале концентраций существования растворов с минимумом изобарно-изотермического потенциала (-7,78÷-9,82 кДж/моль при 773-1073 К) при 50 ат. % кадмия.



**Рис. 57.** Зависимость содержания сурьмы в паровой фазе от состава сплава: 1- при давлении 101325 Па; 2 – 100 Па; 3 – 10 Па.

Энтальпия испарения монотонно увеличивается при повышении концентрации сурьмы в растворе, в то же время энтропия испарения уменьшается, это свидетельствует о некотором упорядочении атомов паровой фазы, по-видимому, вследствие образования димеров и тетрамеров сурьмы. Энтальпия испарения антимонида сурьмы (CdSb) совпадает в пределах ошибки измерения с данными [79].

Термодинамические функции представлены зависимостями:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Cd-Sb}^{смеш} &= -393,14x_{Sb}^6 + 1282,2x_{Sb}^5 - 1626,9x_{Sb}^4 + 985,083x_{Sb}^3 - \\ &- 263,01x_{Sb}^2 + 15,77x_{Sb} \quad \text{кДж/моль} \\ \Delta S_{Cd-Sb}^{смеш} &= -47,958x_{Sb}^4 + 83,081x_{Sb}^3 - 67,546x_{Sb}^2 + 32,423x_{Sb}, \\ &\quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \\ \Delta H_{Cd-Sb}^{исп} &= 14,862x_{Sb}^3 - 32,539x_{Sb}^2 + 40,548x_{Sb} + 100,57, \\ &\quad \text{кДж/моль.} \\ \Delta S_{Cd-Sb}^{исп} &= 13,003x_{Sb}^3 + 7,262x_{Sb}^2 - 52,303x_{Sb} + 96,77, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \end{aligned}$$

Таким образом, разделение кадмия и сурьмы дистилляцией в вакууме сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров (по температуре и концентрации сурьмы) области существования жидких растворов.

**Система кадмий-висмут.** Результаты исследований термодинамических свойств системы кадмий-висмут приведены в работах [40,82]. Первая из них выполнена при температуре 573 К, вторая – при 923 К. Коэффициенты активности компонентов, составляющих систему, при температуре 700 К приведены в [13]. Значения термодинамических констант в работах [13] и [82] практически совпадают, поэтому в последующих расчетах коэффициенты активности кадмия и висмута приняты не зависящими от температуры. Зависимость давления пара висмута [9] приведена к виду:

$$\ln p_{Bi}^o [Па] = 22,853 - 20687 \cdot T^{-1}.$$

Величины давления пара кадмия и висмута над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\begin{aligned} \ln p_{Cd} [Па] &= -12096 \cdot T^{-1} - 0,104x_{Cd}^4 - 1,412x_{Cd}^3 + 2,712x_{Cd}^2 - \\ &- 1,225x_{Cd} + 23,194 + \ln x_{Cd} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln p_{Bi} [Па] &= -20687 \cdot T^{-1} + 3,505x_{Bi}^4 - 8,048x_{Bi}^3 + 5,613x_{Bi}^2 - \\ &- 0,86x_{Bi} + 22,643 + \ln x_{Sn} \end{aligned}$$

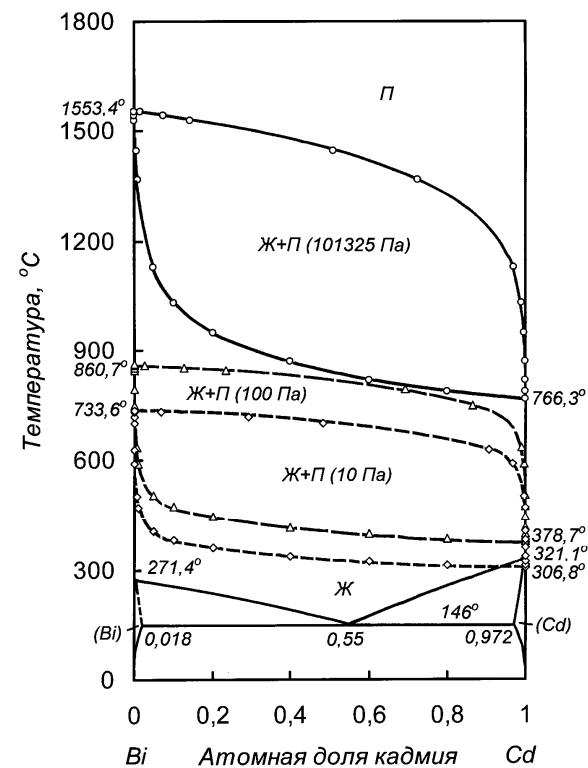
Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-висмут приведены в табл. 60. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 58).

**Таблица 60.** Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-висмут при изменении давления

Содержание <b>Cd</b> в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание <b>Vi</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Vi</b> в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание <b>Vi</b> в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	785	$4,30 \cdot 10^{-5}$	386	$3,15 \cdot 10^{-7}$	313	$6,14 \cdot 10^{-8}$
0,6	819	$1,80 \cdot 10^{-4}$	399	$1,32 \cdot 10^{-6}$	323	$2,58 \cdot 10^{-7}$
0,4	868	$6,71 \cdot 10^{-4}$	417	$4,92 \cdot 10^{-6}$	337	$9,59 \cdot 10^{-7}$
0,2	947	$2,91 \cdot 10^{-3}$	446	$2,14 \cdot 10^{-5}$	359	$4,18 \cdot 10^{-6}$
0,1	1031	$9,55 \cdot 10^{-3}$	474	$7,12 \cdot 10^{-5}$	381	$1,39 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1126	0,0295	505	$2,28 \cdot 10^{-4}$	405	$4,45 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1368	0,2746	592	$3,45 \cdot 10^{-3}$	470	$6,78 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1446	0,4899	637	0,0111	503	$2,20 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1529	0,8581	750	0,1378	590	0,0337
$5 \cdot 10^{-4}$	1541	0,9258	792	0,3087	630	0,0954
$1 \cdot 10^{-4}$	1551	0,9846	844	0,7650	702	0,5150
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	852	0,8730	717	0,7078
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	859	0,9730	730	0,9314
0	1553	1	860,7	1	733,6	1

На диаграмме представлено обширное поле сосуществования жидких растворов и пара при атмосферном давлении. Пони-

жение давления улучшает качество паровой фазы по содержанию примеси висмута. Паровая фаза в вакууме практически во всем интервале концентраций компонентов представлена паром кадмия.



**Рис. 58.** Диаграмма состояния висмут-кадмий

При дистилляционном рафинировании кадмия от примеси висмута технологических затруднений, за исключением ограничения минимального давления 20 Па, не предполагается. Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-висмут приведены в табл. I.20 Прило-

жения, функций испарения в табл. III.20 Приложения и аппроксимированы зависимостями:

$$\Delta S_{Cd-Bi}^{смеш} = -30,276x_{Bi}^4 + 62,068x_{Bi}^3 - 64,813x_{Bi}^2 + 33,021x_{Bi},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Cd-Bi}^{исп} = 71,43x_{Bi} + 100,57, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Bi}^{исп} = 30,478x_{Bi}^4 - 62,661x_{Bi}^3 + 65,274x_{Bi}^2 - 35,753x_{Bi} + 96,77,$$

Дж/(моль·К)

\* \* \*

Рассматривая процесс дистилляционного разделения кадмия и примесей VA группы, нужно отметить потенциальные технологические затруднения, обусловленные сокращением на диаграмме поля существования жидких растворов кадмия с фосфором и мышьяком при низких давлениях. Удаление примесей сурьмы и висмута также ограничено минимальным давлением 20 Па.

## 5.2 Системы кадмия с металлами VB подгруппы

**Система кадмий-ванадий.** Диаграмма состояния системы кадмий-ванадий не построена. Растворимость ванадия в жидком кадмии при температуре 650°C составляет менее  $2 \cdot 10^{-5}$  мас. % ( $4,4 \cdot 10^{-3}$  ат.%) [8]. Известно интерметаллическое соединение  $V_3Cd_2$ .

Термодинамических исследований касающихся двойной системы V-Cd не обнаружено. Давление пара жидкого ванадия соответствует зависимости [9]:

$$\ln p_v^o [Па] = 26,738 - 55980 \cdot T^{-1}.$$

Откуда энтальпия испарения жидкого ванадия составляет 465,4 кДж/моль, энтропия испарения – 126,6 Дж/(моль·К).

Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого ванадия составляет при атмосферном давлении 3407°C, в вакууме 100 и 10 Па – 2256°C и 2018°C соот-

ветственно. Температура плавления ванадия равна 1917°C [9], в то время как температура кипения кадмия при атмосферном давлении – 766,3°C. То есть образование сплавов в системе маловероятно, построение фазового перехода жидкость-пар нецелесообразно.

**Система кадмий-ниобий.** Сведений о диаграмме состояния, сплавах и соединениях, а также термодинамических исследованиях не обнаружено. Температура плавления ниобия равна 2467°C [9]. Давление пара жидкого ниобия соответствует уравнению [9]:  $\ln p_{Nb}^o [Па] = 27,86 - 82161 \cdot T^{-1}$ .

Энтальпия испарения жидкого ниобия найдена равной 683,1 кДж/моль, энтропия испарения – 135,8 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого ниобия, исходя из величины давления пара, составляет при атмосферном давлении 4757°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3260°C и 2942°C соответственно. То есть образование сплавов с учетом температуры кипения кадмия (766,3°C) в системе невозможно, построение фазового перехода жидкость-пар даже с учетом допущений теряет смысл.

**Система кадмий-тантал.** Сведения о диаграмме состояния, сплавах и соединениях, а также термодинамических исследованиях отсутствуют. Температура плавления тантала равна 3014°C [9]. Давление пара жидкого тантала заимствовано из [9] и преобразовано к виду:  $\ln p_{Ta}^o [Па] = 27,153 - 90168 \cdot T^{-1}$ .

Энтальпия испарения жидкого тантала в этом случае составляет 749,7 кДж/моль, энтропия испарения – 129,9 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого тантала, исходя из величины давления пара, составляет при атмосферном давлении 5497°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3726°C и 3355°C соответственно. Образование сплавов при таких условиях в системе невозможно и для построения фазового перехода жидкость-пар нет оснований.

\* \* \*

Фазовые переходы жидкость-пар для металлов VB подгруппы не рассчитывались вследствие невозможности образования жидких двойных сплавов, обусловленной весьма большой разницей температур плавления и величин давления пара.

## 6 Системы кадмия с элементами VI группы

### 6.1 Системы кадмия с элементами VIA подгруппы

**Система кадмий-кислород.** Диаграмма состояния системы построена фрагментарно в интервале концентраций 0-70 ат.% кислорода [8]. В системе существуют два соединения CdO и CdO<sub>2</sub>, характер образования оксидов не установлен. Растворимость кислорода в жидком и твердом кадмии незначительна. С точки зрения рафинирования кадмия интерес представляет квазибинарная система CdO-Cd.

Публикаций, касающихся термодинамических исследований системы CdO-Cd не обнаружено. Границы полей сосуществования жидкости и пара при давлениях 100 и 10 Па рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов кадмия в оксиде кадмия. В расчетах использованы величины давления пара оксида кадмия, приводимые Френц Г.С [83] со ссылкой на А.Н. Вольского, пересчитанные нами и представленные в виде уравнения:

$$\ln p_{CdO}^o [Па] = 32,873 - 36338 \cdot T^{-1} .$$

Температуры кипения сплавов при давлении 100 и 10 Па и состав пара приведены на рис. 59 и в табл. 61.

Оксид кадмия обладает незначительной величиной давления пара при температурах дистилляционного рафинирования кадмия в вакууме. Кривая температуры кипения сплавов при 10 Па сдвинута в поле твердых растворов CdO в кадмии, что предполагает ограничение по технологическому разрежению (не менее 20 Па). Из-за отсутствия линии ликвидуса системы судить о разделении компонентов сплав затруднительно. Однако на основании границ полей сосуществования жидкости и пара с большой долей вероятности можно предполагать кристаллизацию твердого оксида кадмия одновременную с его переводом в паровую фазу. Оксид кадмия будет оставаться в кубовом остатке с вероятным расслоением системы CdO-Cd.

Положение границ полей сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности разделения системы на составляющие дистилляцией кадмия из жидких растворов.

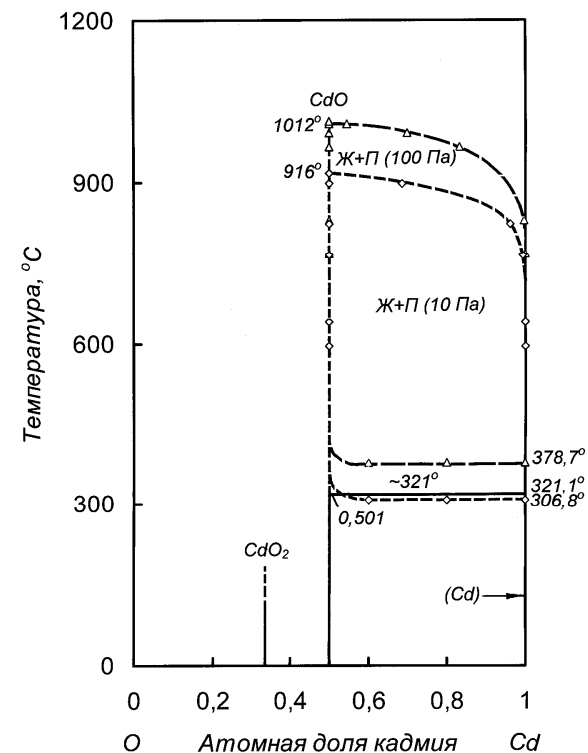


Рис. 59. Диаграмма состояния кислород-кадмий

**Система кадмий-сера.** Диаграмма состояния системы построена для концентрационного интервала Cd-50 ат. % S. Кадмий образует с серой одно соединение - сульфид кадмия. Растворимость серы в кадмии ничтожна и отвечает зависимости, полученной нами по данным [17]:  $C_S = 0,0021t - 0,6838$ , где  $C_S$  – концентрация серы в кадмии, ат. %;  $t$  – температура, °C. При температуре кипения кадмия (766,3 °C) в кадмии растворяется  $9,25 \cdot 10^{-3}$  ат. % S. Достаточно многочисленные термодинамиче-

ские исследования в основном посвящены определению свойств сульфида кадмия и объединены в работах [17,84]. Область гомогенности сульфида кадмия также весьма мала и составляет сотые доли процента. Сублимация этого соединения сопровождается практически полной диссоциацией в паровой фазе. Суммарное давление паров над сульфидом кадмия [84] соответствует выражению:  $\ln p_{cas} [Па] = 27,592 - 26061 \cdot T^{-1}$ .

**Таблица 61.** Температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-оксид кадмия

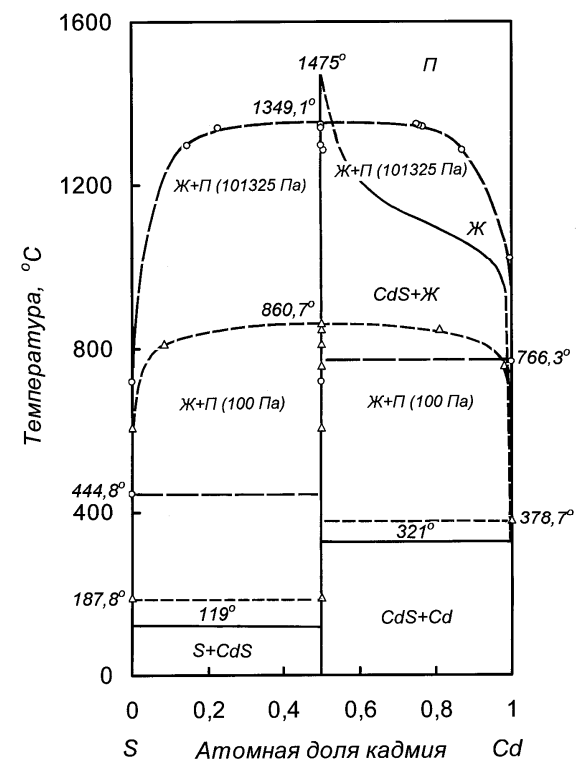
Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание CdO в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание CdO в паре, мол. доля
1	378,7	0	306,8	0
0,8	379	-	307	-
0,6	379	-	307	-
$0,5+5 \cdot 10^{-4}$	765	0,0012	594	$1,18 \cdot 10^{-5}$
$0,5+2,5 \cdot 10^{-4}$	830	0,0093	639	$9,38 \cdot 10^{-5}$
$0,5+5 \cdot 10^{-5}$	965	0,3400	764	0,0114
$0,5+2,5 \cdot 10^{-5}$	990	0,6029	823	0,0754
$0,5+5 \cdot 10^{-6}$	1008	0,9086	898	0,6269
0,5	1012	1	916	1

Учитывая большую разницу величин давления пара кадмия и суммарного над сульфидом кадмия и принимая те же допущения, что и при рассмотрении системы кадмий-алюминий, определены и нанесены на диаграмму состояния (рис. 60) границы области сосуществования жидкости и пара рассматриваемой системы (табл. 62).

Давление пара серы из [9] преобразовано к виду:

$$\ln p_{S_8} [Па] = 23,931 - 8904,7 \cdot T^{-1}$$

Суммарное давление пара сульфида кадмия достигает атмосферного при температуре ниже его температуры плавления (1475 °С). Разделение системы на элементы не представляется возможным вследствие образования азеотропной смеси с максимумом 1349,1 и 860,7 °С при 101325 и 100 Па (соответственно), и составе, соответствующем сульфиду.



**Рис. 60.** Диаграмма состояния сера-кадмий

В связи с тем, что область жидких растворов вблизи серного и кадмиевого края диаграммы состояния при температуре кипения при атмосферном давлении и в вакууме вырождена, температура кипения раствора практически идентична температуре

кипения чистого кадмия или серы вплоть до области гомогенности сульфида.

**Таблица 62.** Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-сера при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	766,5	1	378,7	1
$0,5+5\cdot 10^{-3}$	1286	0,8710	-	-
$0,5+5\cdot 10^{-4}$	1343	0,7659	756	0,9809
$0,5+2,5\cdot 10^{-4}$	1346	0,7581	-	-
$0,5+5\cdot 10^{-5}$	1349	0,7516	848	0,8090
0,5	1349	0,5000	861	0,5000
$0,5-5\cdot 10^{-6}$	-	-	810	0,0848
$0,5-5\cdot 10^{-5}$	1339	0,2257	607	$3,33\cdot 10^{-4}$
$0,5-2,5\cdot 10^{-5}$	1296	0,1453	-	-
$5\cdot 10^{-4}$	718	$8,14\cdot 10^{-13}$	188	$1,32\cdot 10^{-18}$
0	444,8	0	187,8	0

Следовательно, при наличии примеси серы в кадмии или, наоборот, будет происходить образование сульфидной фазы и кристаллизация ее из раствора. При этом состав раствора будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидуса и кривой температуры кипения.

**Система кадмий-селен.** Диаграмма состояния кадмий-селен построена методом дифференциального термического анализа в запаянных ампулах, то есть в условиях повышенного давления. Кадмий образует с селеном одно соединение - селенид кадмия, плавящийся конгруэнтно при 1239 °С и образующий вырожденные эвтектики: с кадмием при 317 °С, с селеном при 213 °С [17]. CdSe обладает очень узкой областью гомогенности и способен растворять всего 0,010-0,015 ат. % Cd при 317 °С и менее

0,002 ат. % Se при 213 °С. В области составов от ~73 до ~99 ат.% селена в системе имеет место расслаивание в жидком состоянии. Растворимость селена в CdSe не превышает 0,015 %, а растворимость кадмия в селениде изменяется от 0,011 при 760 °С до 3,20-3,42 ат. % при 1021 °С. Термодинамические исследования также в основном посвящены определению свойств селенида кадмия и объединены в работах [17,85].

Испарение соединения сопровождается практически полной диссоциацией в паровой фазе. Суммарное давление паров над селенидом кадмия, заимствованное из [17,86], соответствует выражению:  $\ln p_{CdSe} [Па] = 28,02 - 25864 \cdot T^{-1}$ .

Давление пара селена из [9] преобразовано к виду:

$$\ln p_{Se}^o [Па] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$$

Принимая те же допущения, что и при рассмотрении системы кадмий-сера, определены (рис. 61) границы области сосуществования жидкости и пара рассматриваемой системы (табл. 63).

**Таблица 63.** Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-селен при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	766,5	1	378,7	1
$0,5+5\cdot 10^{-4}$	1290	0,7624	750	0,9613
$0,5+5\cdot 10^{-5}$	1295	0,7513	822	0,7959
0,5	1295	0,5000	831	0,5000
$0,5-7,5\cdot 10^{-5}$	1293	0,2451	795	0,1123
$0,5-5\cdot 10^{-4}$	1292	0,2403	-	-
$0,5-3,5\cdot 10^{-4}$	1286	0,2280	708	0,0129
$0,5-5\cdot 10^{-4}$	1283	0,2191	683	$6,46\cdot 10^{-3}$
$0,5-5\cdot 10^{-3}$	1182	0,0688	-	-
0	685,5	0	344,8	0



Область сосуществования жидкости и пара имеет эквимольную азеотропную смесь с плоским максимумом при 1295 °С. При атмосферном давлении частично накладывается на двухфазное поле CdSe+Ж по обе стороны селенида кадмия. При давлении 100 Па область Ж+П полностью размещена внутри двухфазного поля CdSe+Ж с температурой кипения азеотропной смеси, равной 831,6 °С.

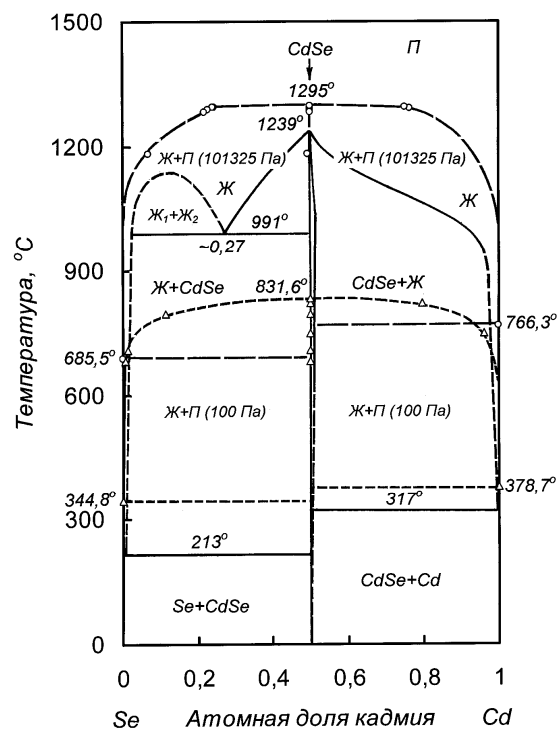


Рис. 61. Диаграмма состояния селен-кадмий

Температура кипения растворов квазибинарных систем Se-CdSe и CdSe-Cd остается практически постоянной и равной температуре кипения кадмия или селена вплоть до границ области гомогенности селенида кадмия.

При наличии примеси селена в кадмии или кадмия в селене возможно образование фазы CdSe и кристаллизация ее из раствора. Состав раствора при этом будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидус и кривой температуры кипения. При дистилляционном рафинировании, как селена, так и кадмия примеси будут оставаться в кубовом остатке в виде малолетучего селенида кадмия.

**Система кадмий-теллур.** Кадмий и теллур неограниченно растворимы в жидком состоянии, а при затвердевании образуют соединение CdTe, вступающее в эвтектические реакции с кадмием и теллуридом, образуя в обоих случаях вырожденные эвтектики. Область гомогенности CdTe очень узкая, растворимость в этом соединении кадмия и теллура составляет по  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. %.

Теллурид кадмия достаточно летуч. Испарение происходит практически с полной диссоциацией на компоненты [17]. Для расчета парожидкостного равновесия нами принято суммарное давление пара жидкого теллурида кадмия, соответствующее пересчитанному уравнению из [85]:

$$\ln p_{CdTe} [Па] = 23,893 - 18538 \cdot T^{-1}.$$

Давление пара жидкого теллура [9]:

$$\ln p_{Te}^o [Па] = 22,81 - 14252 \cdot T^{-1}.$$

При описанных выше допущениях определены и нанесены на диаграмму состояния (рис. 62) границы области сосуществования жидкости и пара рассматриваемой системы (табл. 64).

Область сосуществования жидкости и пара системы кадмий-теллур имеет азеотропную смесь с плоским максимумом при 1226 °С. При атмосферном давлении она частично накладывается на двухфазное поле CdTe+Ж по обе стороны теллурида кадмия.

Причем, поле Ж+П (101325 Па) в квазибинарной системе Te+CdTe и линия ликвидуса образуют достаточно большую область существования гомогенных жидких растворов теллура и кадмия. При давлении 100 Па область Ж+П полностью размещена внутри двухфазного поля CdTe+Ж с температурой кипения азеотропной смеси, равной 688,1 °С. Температура кипения растворов квазибинарных систем Te-CdTe и CdTe-Cd остается прак-

тически постоянной и равной температуре кипения кадмия или теллура до границ области гомогенности теллурида кадмия. При наличии примеси теллура в кадмии или кадмия в теллуре следует ожидать образование фазы CdTe и кристаллизацию ее из раствора.

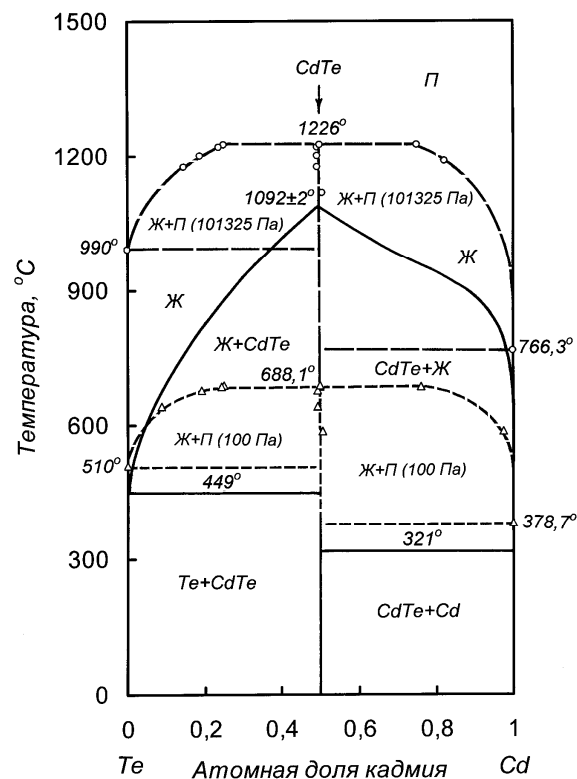


Рис. 62. Диаграмма состояния теллур-кадмий

Состав раствора при этом будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидуса и кривой температуры кипения. При дистилляционном рафинировании теллура и кадмия примеси будут оставаться в кубовом остатке в виде малолетучего теллурида кадмия. Дистилляционное разделение системы воз-

можно на Te и CdTe или CdTe и Cd в зависимости от концентрации компонентов в сплаве.

Таблица 64. Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-теллур при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	766,5	1	378,7	1
$0,5+5 \cdot 10^{-3}$	1188	0,8215	587	0,9741
$0,5+5 \cdot 10^{-5}$	1226	0,7509	686	0,7596
0,5	1226	0,5000	688	0,5000
$0,5-5 \cdot 10^{-5}$	1226	0,2499	688	0,2943
$0,5-5 \cdot 10^{-4}$	1225	0,2485	686	0,2429
$0,5-5 \cdot 10^{-3}$	1220	0,2361	676	0,1918
0	990	0	510	0

**Система кадмий-полоний.** Диаграмма состояния кадмий-полоний не построена. Известно образование в системе соединения CdPo. Растворимость полония в твердом кадмии составляет  $2,3 \cdot 10^{-11}$  ат.% [8].

Термодинамических исследований касающихся двойной системы Po-Cd не обнаружено. Давление пара жидкого полония соответствует зависимости [9]:  $\ln p_{Po}^o [Па] = 21,548 - 12377 \cdot T^{-1}$ .

Откуда энтальпия испарения жидкого полония составляет 102,9 кДж/моль, энтропия испарения – 83,3 Дж/(моль·К).

Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого полония составляет при атмосферном давлении 962°C, в вакууме 100 и 10 Па – 458°C и 370°C соответственно. Температура плавления полония равна 254°C [9]. То есть температурные характеристики сопоставимы с таковыми для кадмия. Однако присутствие в системе соединения CdPo, термодинамические функции которого не известны, а температура

плавления, вероятно (по аналогии с другими халькогенидами кадмия) относительно высока, делают невозможным построение фазового перехода жидкость-пар в этой системе.

\* \* \*

Рассматривая процесс дистилляционного разделения кадмия и примесей VIA группы, нужно отметить потенциальные технологические затруднения, обусловленные кристаллизацией халькогенидов и оксида кадмия из раствора и накоплением их в кубовом остатке.

## 6.2 Системы кадмия с металлами VIB подгруппы

**Система кадмий-хром.** Диаграмма состояния системы кадмий-хром не построена [8], интерметаллических соединений не обнаружено. Растворимость хрома в жидком кадмии при температурном интервале 450-650°C подчиняется зависимости:  $\lg x = -1,606 - 2605 \cdot T^{-1}$ , где  $x$  – Cr ат. %;  $T$  – температура, К.

Термодинамических исследований касающихся двойной системы Cr-Cd не обнаружено. Давление пара жидкого хрома соответствует зависимости [9]:

$$\ln p_{Cr}^o [Pa] = 25,636 - 41623 \cdot T^{-1} .$$

Откуда энтальпия испарения жидкого хрома составляет 346,1 кДж/моль, энтропия испарения – 117,3 Дж/(моль·К).

Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого хрома составляет при атмосферном давлении 2950°C, в вакууме 100 и 10 Па – 1706°C и 1511°C соответственно. Температура плавления хрома равна 1819°C [9], в то время как температура кипения кадмия при атмосферном давлении – 766,3°C. То есть образование сплавов в системе маловероятно, а построение фазового перехода жидкость-пар нецелесообразно.

**Система кадмий-молибден.** Диаграмма состояния не построена. Кадмий и молибден не взаимодействуют между собой при температурах до 1000°C [87]. Сведений о термодинамических исследованиях не обнаружено. Температура плавления молибде-

на равна 2620°C [9]. Давление пара жидкого молибдена соответствует уравнению [9]:

$$\ln p_{Mo}^o [Pa] = 25,932 - 70591 \cdot T^{-1} .$$

Энтальпия испарения жидкого молибдена найдена равной 586,9 кДж/моль, энтропия испарения – 119,8 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого молибдена, исходя из величины давления пара, составляет при атмосферном давлении 4627°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3037°C и 2714°C соответственно. То есть образование сплавов с учетом температуры кипения кадмия (766,3°C) в системе невозможно, построение фазового перехода жидкость-пар теряет смысл.

**Система кадмий-вольфрам.** Сведения о диаграмме состояния, сплавах и соединениях, а также термодинамических исследованиях отсутствуют. Температура плавления вольфрама равна 3422°C [9]. Давление пара жидкого вольфрама заимствовано из [9] и преобразовано к виду:

$$\ln p_W^o [Pa] = 28,056 - 98353 \cdot T^{-1} .$$

Энтальпия испарения жидкого вольфрама в этом случае составляет 817,7 кДж/моль, энтропия испарения – 137,4 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого вольфрама, исходя из величины давления пара, составляет при атмосферном давлении 5677°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3921°C и 3546°C соответственно. Образование сплавов при таких условиях в системе невозможно и для построения фазового перехода жидкость-пар нет оснований.

\* \* \*

Фазовые переходы жидкость-пар для металлов VIB подгруппы не рассчитывались вследствие невозможности образования жидких двойных сплавов, обусловленной весьма большой разницей температур плавления и величин давления пара. Металлы шестой B подгруппы или материалы на их основе могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при аппаратурном оформлении технологических процессов.

## 7 Системы кадмия с элементами VII группы

### 7.1 Системы кадмия с галогенами

Исследованиям систем кадмий-галоген посвящена работа [88], где методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определены термодинамические функции кадмия в системах кадмий-галогенид кадмия и которые использованы нами при построении фрагментов фазовых переходов жидкость-пар систем кадмий-хлорид кадмия, кадмий-бромид кадмия и кадмий-йодид кадмия.

**Система кадмий-хлорид кадмия.** Авторами [88] определены парциальные избыточные термодинамические функции для растворов, содержащих до 14 мол. % кадмия в  $\text{CdCl}_2$ , откуда термодинамическая активность кадмия для указанного интервала концентраций определена как:

$$\ln a_{\text{Cd}} = -23636x_{\text{Cd}}^4 + 9149,1x_{\text{Cd}}^3 - 1333,6x_{\text{Cd}}^2 + 100,81x_{\text{Cd}} - 4,181$$

Активность хлорида кадмия:

$$\ln a_{\text{CdCl}_2} = -2,142x_{\text{CdCl}_2}^2 + 5,308x_{\text{CdCl}_2} - 3,166.$$

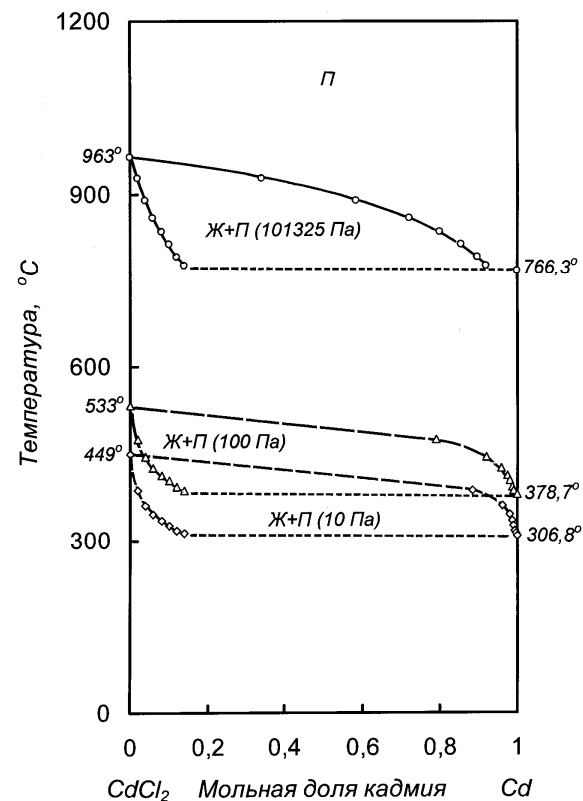
Соответственно, при давлении пара хлорида кадмия, приведенном в работах [89, 90]:  $\ln p_{\text{CdCl}_2}^o [\text{Па}] = 24,492 - 16024 \cdot T^{-1}$ , давление пара галогенида кадмия над раствором составило:

$$\ln p_{\text{CdCl}_2} [\text{Па}] = -16024 \cdot T^{-1} - 2,142x_{\text{CdCl}_2}^2 + 5,308x_{\text{CdCl}_2} + 21,326.$$

На основании зависимостей давления пара составляющих систему рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 65, рис. 63).

Видно, что паровая фаза над расплавом кадмий-хлорид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при всех указанных в таблице давлениях при увеличении концентрации кадмия до 14 мол. % снижается до температуры, близкой температуре кипения кадмия. Поэтому без большой погрешности предста-

вилось возможным ограничить поле сосуществования жидкости и пара по температуре кипения. Практическое постоянство температуры кипения связано в этом случае с расслаиванием системы.



**Рис. 63.** Фазовый переход жидкость-пар системы хлорид кадмия- кадмий

Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить возможность разделения системы на составляющие, что, однако, потребует несколько циклов испарение-конденсация. На основании активностей кадмия и хлорида кадмия рассчитаны парциальные и интегральная энтропии смешения

жидкой фазы (табл. I.21 Приложения), по величине давления пара – термодинамические функции испарения (табл. III.21 Приложения) в указанном интервале концентраций.

$$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{смеш} = 873,38x_{Cd}^3 - 278,07x_{Cd}^2 + 33,65x_{Cd}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cd-CdCl_2}^{исп} = -32,75x_{Cd} + 133,29, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{исп} = -872,4x_{Cd}^3 + 278,57x_{Cd}^2 - 44,551x_{Cd} + 107,8, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

**Таблица 65.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-хлорид кадмия

Содержание CdCl <sub>2</sub> в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1	963	0	533	0	449	0
0,98	926	0,3409	475	0,7885	386	0,8836
0,96	888	0,5849	443	0,9201	360	0,9600
0,94	857	0,7219	425	0,9573	344	0,9792
0,92	834	0,7994	412	0,9725	334	0,9867
0,90	812	0,8540	402	0,9814	325	0,9911
0,80	791	0,8947	392	0,9873	317	0,9939
0,86	775	0,9188	385	0,9905	312	0,9955

**Система кадмий-бромид кадмия.** Парциальные избыточные термодинамические функции для растворов, содержащих до 16 мол. % кадмия в CdBr<sub>2</sub> [88] позволили определить активность кадмия для указанного интервала концентраций:

$$\ln a_{Cd} = -23776x_{Cd}^4 + 9806,1x_{Cd}^3 - 1468,6x_{Cd}^2 + 107,04x_{Cd} - 4,197$$

Активность бромида кадмия:

$$\ln a_{CdBr_2} = -2,347x_{CdBr_2}^2 + 5,641x_{CdBr_2} - 3,294.$$

Соответственно, при давлении пара бромида кадмия [88,89]:  $\ln p_{CdBr_2}^o [Па] = 26,303 - 16802 \cdot T^{-1}$ , давление пара галогенида кадмия над раствором составило:

$$\ln p_{CdBr_2} [Па] = -16802 \cdot T^{-1} - 2,347x_{CdBr_2}^2 + 5,641x_{CdBr_2} + 23,009.$$

На основании зависимостей давления пара кадмия и бромида кадмия рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 66, рис. 64).

Паровая фаза над расплавом кадмий-бромид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при всех указанных в таблице давлениях при увеличении концентрации кадмия до 16 мол. % снижается до температуры, близкой к температуре кипения кадмия. Предполагаемое постоянство температуры кипения связано в этом случае с расслаиванием системы.

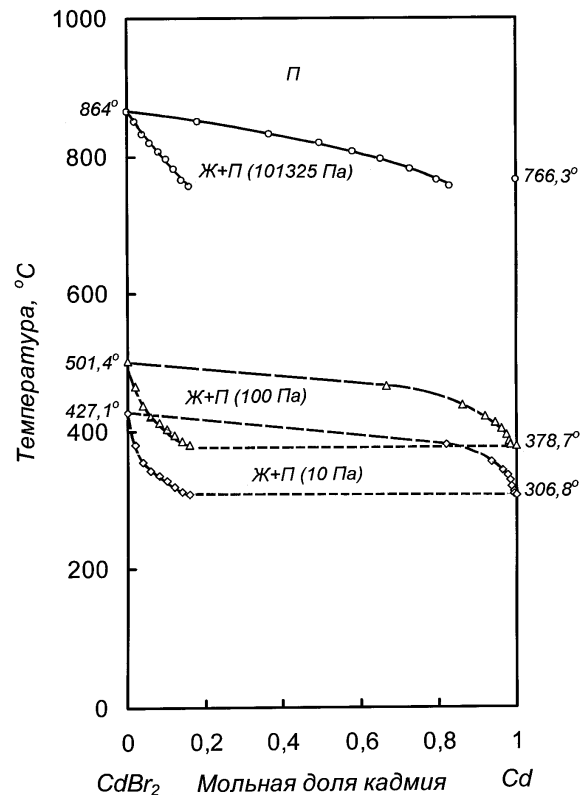
Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить несколько циклов испарение - конденсация при дистилляционном разделении системы на составляющие.

Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-бромид кадмия (табл. I.22, III.22 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{смеш} = 315,52x_{Cd}^3 - 165,22x_{Cd}^2 + 28,372x_{Cd}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cd-CdBr_2} = -39,15x_{Cd} + 139,7 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{исп} = -338,54x_{Cd}^3 + 170,09x_{Cd}^2 - 54,548x_{Cd} + 122,86, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



**Рис. 64.** Фазовый переход жидкость-пар системы бромид кадмия- кадмий

**Система кадмий-йодид кадмия.** Активность кадмия, найденная из парциальных избыточных функций для растворов, содержащих до 10 мол. % кадмия в CdI<sub>2</sub> [88] равна:

$$\ln a_{Cd} = -69785x_{Cd}^4 + 19866x_{Cd}^3 - 2116,7x_{Cd}^2 + 117,71x_{Cd} - 3,623.$$

Активность йодида кадмия:

$$\ln a_{CdI_2} = -1,391x_{CdI_2}^2 + 3,78x_{CdI_2} - 2,389.$$

**Таблица 66.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-бромид кадмия

Содержание CdBr <sub>2</sub> в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1	864	0	501,4	0	427,1	0
0,98	850	0,1828	465	0,6664	381	0,8187
0,96	833	0,3684	438	0,8609	356	0,9363
0,94	819	0,4972	423	0,9200	343	0,9651
0,92	807	0,5802	413	0,9441	335	0,9761
0,90	796	0,6529	405	0,9599	328	0,9831
0,80	782	0,7285	395	0,9725	320	0,9885
0,86	766	0,7942	386	0,9813	313	0,9923
0,84	757	0,8265	381	0,9850	309	0,9938

При давлении пара йодида кадмия [90,91]:  $\ln p_{CdI_2}^o [Па] = 31,142 - 19949 \cdot T^{-1}$ , его давление пара над раствором составит:

$$\ln p_{CdI_2} [Па] = -19949 \cdot T^{-1} - 1,391x_{CdI_2}^2 + 3,78x_{CdI_2} + 28,753.$$

Рассчитанные границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме приведены в табл. 67 и на рис. 65. Паровая фаза над расплавом кадмий-йодид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при атмосферном давлении

нии и увеличении концентрации кадмия до 10 мол. % снижается до температуры ниже, чем температура кипения кадмия. Причем, при низких давлениях форма областей сосуществования жидких растворов и пара аналогична таковой для других галогенидов. Это, возможно, связано с неточностью определения давления пара йодида при высоких температурах.

**Таблица 67.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-йодид кадмия

Содержание $CdI_2$ в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1	744	0	478,7	0	418,7	0
0,98	739	0,1027	443	0,7396	364	0,9168
0,96	734	0,2063	420	0,8994	342	0,9743
0,94	729	0,2949	406	0,9461	329	0,9870
0,92	723	0,3901	393	0,9694	319	0,9929
0,90	716	0,4862	383	0,9817	310	0,9959

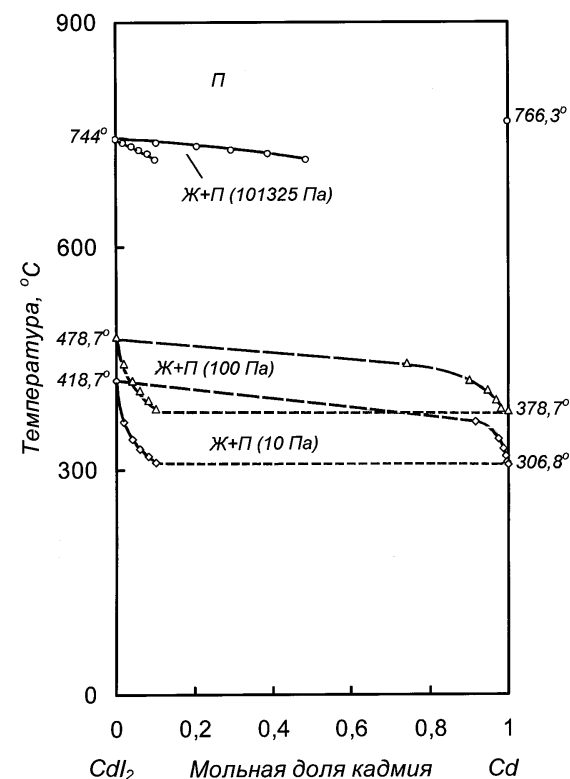
Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить несколько циклов испарение - конденсация при дистилляционном разделении системы на составляющие.

Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-йодид кадмия приведены в табл. I.23, III.23 Приложения:

$$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{смеш} = 1171,9x_{Cd}^3 - 300x_{Cd}^2 + 28,625x_{Cd}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cd-CdI_2}^{исп} = -65,325x_{Cd} + 165,86, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{исп} = 89,062x_{Cd}^2 - 86,062x_{Cd} + 163,09, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



**Рис. 65.** Фазовый переход жидкость-пар системы йодид кадмия- кадмий

\* \* \*

Таким образом, дистилляционное разделение смесей кадмия и галогенидов кадмия будет сопровождаться переводом растворенного кадмия в паровую фазу. Однако, при испарении кадмия из жидких систем с малой концентрацией кадмия потребуются несколько циклов очистки. Вместе с тем, разделение растворов на кадмий и галогенид кадмия технологически возможно.

## 7.2 Системы кадмия с металлами VIIIБ подгруппы

**Система кадмий-марганец.** Диаграмма состояния не построена. Имеется лишь фрагмент линии ликвидуса в интервале концентраций 96,5 -100 ат. % Cd при 321-700°C. Растворимость марганца в жидком кадмии в интервале температур 328-652°C описывается уравнением:  $\ln x = 1,263 - 3,054 \cdot 10^3/T + 0,4476 \cdot 10^6/T^2$ , где  $x$  - атомная доля марганца;  $T$  - температура, К [8].

Термодинамических исследований двойной системы кадмий-марганец в источниках информации не обнаружено.

Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования разбавленных растворов кадмия в марганце. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого марганца, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{Mn}^o [Па] = 23,758 - 28745 \cdot T^{-1} .$$

Энтальпия испарения жидкого марганца составляет 239,0 кДж/моль, энтропия испарения - 101,7 Дж/(моль·К).

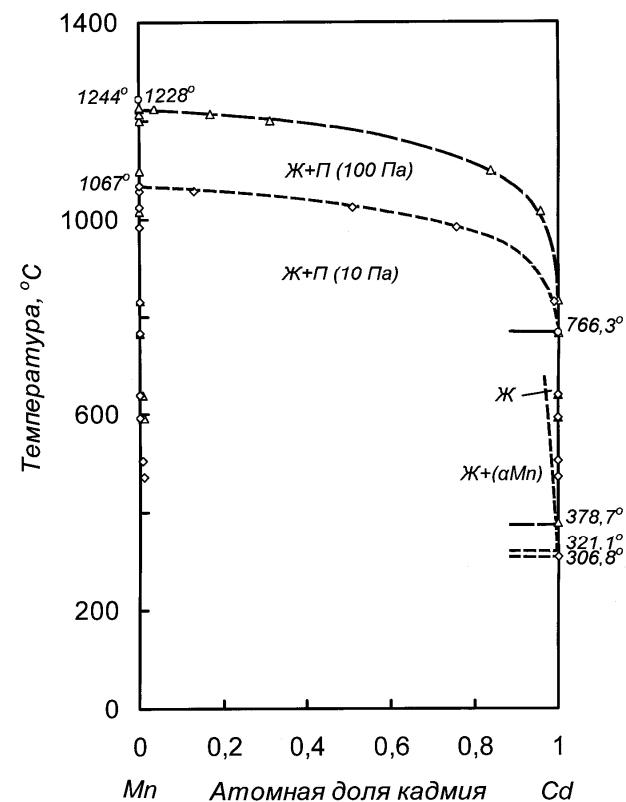
Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого марганца составляет при атмосферном давлении 2077°C, в вакууме 100 и 10 Па - 1228°C и 1067°C соответственно.

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены в табл. 68 и на рис. 66, на который нанесены также температура кипения при атмосферном давлении (766,3°C) и температура плавления марганца (1244°C). Следует отметить, что температура кипения марганца в вакууме ниже температуры его плавления, что накладывает ограничения по величине разрежения при переработке сплавов на основе марганца - технологическое давление должно быть более 123 Па.

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-марганец состоит практически из кадмия. При концентрации кадмия в сплаве  $5 \cdot 10^{-2}$  ат. % содержание Mn в паре при давлении 100 Па составляет 0,1 ат. %, а при 10 Па -  $4,27 \cdot 10^{-3}$  ат. %.

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы в вакууме свидетельствуют о возможности полного

разделения растворов дистилляцией на металлы: кадмий и марганец. При рафинировании кадмия с переводом его в паровую фазу марганец будет концентрироваться в кубовом остатке в виде твердого раствора кадмия в марганце - ( $\alpha$ Mn).



**Рис. 66.** Фазовый переход жидкость-пар в системе марганец-кадмий

При рафинировании кадмия дистилляцией в вакууме примесь марганца будет кристаллизоваться одновременно с переводом кадмия в паровую фазу. Технологическое давление при этом во избежание кристаллизации собственно кадмия из сплава должно быть более 20 Па.



**Таблица 68.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-марганец

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Mn в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Mn в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	594	$8,19 \cdot 10^{-7}$	471	$3,43 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-3}$	639	$4,25 \cdot 10^{-6}$	504	$1,78 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$	765	$1,96 \cdot 10^{-4}$	594	$8,27 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	831	$1,02 \cdot 10^{-3}$	639	$4,27 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	1015	0,0422	765	$1,95 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	1097	0,1603	830	0,0100
$1 \cdot 10^{-5}$	1199	0,6890	984	0,2425
$5 \cdot 10^{-6}$	1214	0,8324	1024	0,4906
$1 \cdot 10^{-6}$	1225	0,9642	1058	0,8699
0	1228	1	1067	1

**Система кадмий-технеций.** Диаграмма состояния кадмий-технеций не построена. Никакого взаимодействия между металлами не наблюдали после выдержки Tc в жидком кадмии при 500°C в течение 96 часов [8].

Термодинамических исследований касающихся двойной системы Tc-Cd не обнаружено. Давление пара жидкого технеция соответствует зависимости [9]:  $\ln p_{Tc}^o [Па] = 26,54 - 73570 \cdot T^{-1}$ .

Энтальпия испарения жидкого технеция составляет 611,7 кДж/моль, энтропия испарения – 124,8 Дж/(моль·К).

Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого технеция составляет при атмосферном давлении 4627°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3081°C и 2762°C соответственно. Температура плавления технеция равна 2200°C [9], в то время как температура кипения кадмия при атмосферном давлении

– 766,3°C. То есть образование сплавов в системе маловероятно.

**Система кадмий-рений.** Диаграмма состояния не построена. Сведений о диаграмме состояния, интерметаллических соединениях и термодинамических исследованиях не обнаружено. Температура плавления рения равна 3187°C [9]. Давление пара жидкого рения соответствует уравнению [9]:

$$\ln p_{Re}^o [Па] = 26,088 - 85481 \cdot T^{-1}$$

Энтальпия испарения жидкого рения найдена равной 625,2 кДж/моль, энтропия испарения – 121,1 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого рения, исходя из величины давления пара, составляет при атмосферном давлении 5597°C, в вакууме 100 и 10 Па – 3706°C и 3321°C соответственно. То есть образование сплавов с учетом температуры кипения кадмия (766,3°C) в системе невозможно.

\* \* \*

Разделение кадмия и марганца технологически возможно, однако, будет сопровождаться затруднениями, обусловленными кристаллизацией твердой фазы из сплава. Фазовые переходы жидкость-пар систем кадмия с технецием и рением не рассчитывались вследствие невозможности образования жидких двойных сплавов, обусловленной весьма большой разницей температур плавления и величин давления пара. Металлы VIII подгруппы или материалы на их основе могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при аппаратурном оформлении технологических процессов.

## 8 Системы кадмия с металлами VIII группы

**Система кадмий-железо.** Диаграмма состояния Cd-Fe не построена [92]. Растворимость железа в жидком кадмии, определенная радиохимическим методом, составляет  $4,4 \cdot 10^{-4}$  ат. % ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  мас. %) при  $647^\circ\text{C}$  и  $2,4 \cdot 10^{-4}$  ат. % ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  мас. %) при  $421^\circ\text{C}$  [8]. Сведений о проведении термодинамических исследований двойной системы не обнаружено.

Давление пара жидкого Fe соответствует зависимости [9]:

$$\ln p_{\text{Fe}}^{\circ} [\text{Па}] = 25,533 - 44053 \cdot T^{-1}.$$

Энтальпия испарения жидкого железа составляет  $366,3$  кДж/моль, энтропия испарения –  $116,5$  Дж/(моль·К).

Рассчитанная на основании величин давления пара температура кипения жидкого железа составляет при атмосферном давлении  $2872^\circ\text{C}$ , в вакууме  $100$  и  $10$  Па –  $1832^\circ\text{C}$  и  $1623^\circ\text{C}$  соответственно. Температура плавления железа равна  $1538^\circ\text{C}$  [9], а температура кипения кадмия при атмосферном давлении –  $766,3^\circ\text{C}$ , то есть сплавы кадмия со сколько-нибудь заметным количеством железа не образуются.

**Система кадмий-кобальт.** Диаграмма состояния Cd-Co не построена [8]. Отмечено, что в сплавах, содержащих до  $10$  мас. % ( $17,49$  ат. %) Co, на кривых охлаждения отмечена остановка при температуре  $316^\circ\text{C}$ , соответствующая процессу эвтектической кристаллизации. Микроструктурными исследованиями установлено существование интерметаллического соединения  $\text{Co}_5\text{Cd}_{12}$ . Растворимость кадмия в кобальте оценена в  $0,5$  мас. % ( $0,26$  ат. %). Растворимость Co в жидком кадмии при  $334$ - $353^\circ\text{C}$  представлена зависимостью:

$$\lg x = (1,594 \div 6,515) \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 1,707 \cdot 10^6 \cdot T^{-2},$$

где  $x$  – атомная доля кобальта;  $T$  – температура, К.

Границы фазовых переходов жидкость-пар рассчитаны при допущении существования разбавленных растворов кадмия в ко-

бальте. В расчетах использована зависимость давления пара жидкого кобальта, соответствующая уравнению [9]:

$$\ln p_{\text{Co}}^{\circ} [\text{Па}] = 25,805 - 46120 \cdot T^{-1}.$$

Энтальпия испарения жидкого кобальта составляет  $383,5$  кДж/моль, энтропия испарения –  $118,7$  Дж/(моль·К).

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме приведены в табл. 69 и на рис. 67, на который нанесены также температуры плавления кадмия и кобальта, а также участок кривой температуры кипения сплавов при атмосферном давлении ( $766,3^\circ\text{C}$ ).

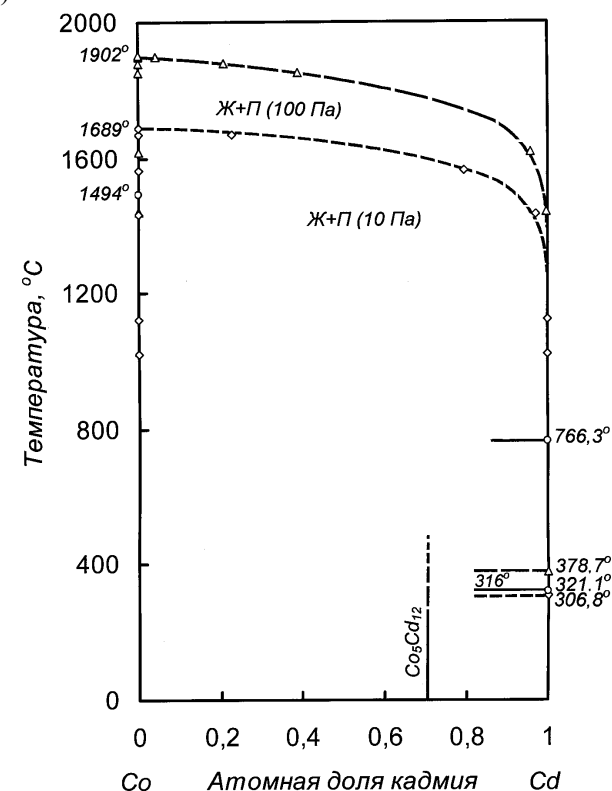


Рис. 67. Фазовый переход жидкость-пар в системе кобальт-кадмий

Паровая фаза над жидкими сплавами кадмий-кобальт представлена практически кадмием. Так при концентрации кадмия в сплаве  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. % содержание Co в паре при давлении 100 Па составляет 0,34 ат. %.

**Таблица 69.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-кобальт

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Co в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Co в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-5}$	1443	0,0034	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1618	0,0412	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	1853	0,6111	1436	0,0307
$5 \cdot 10^{-7}$	1879	0,7922	1565	0,2038
$1 \cdot 10^{-7}$	1898	0,9563	1668	0,7736
0	1902	1	1689	1

Из-за отсутствия линии ликвидуса, а также температуры фазового перехода интерметаллического соединения  $Co_5Cd_{12}$  в жидкое состояние прогнозирование процесса разделения системы на металлы дистилляцией в вакууме затруднено. Однако форма границ области сосуществования жидкости и пара свидетельствует о возможности полного разделения системы на компоненты при соответствующих температуре и давлении. Ограничения по давлению при переработке сплавов на основе кобальта в форвакууме нет. При рафинировании кадмия технологическое давление должно поддерживаться более 20 Па во избежание кристаллизации кадмия, так как температура кипения Cd при 10 Па составляет 306,8°C, что ниже температуры его плавления (321,1°C).

Вследствие весьма малой растворимости кобальта в жидком кадмии дистилляция последнего будет происходить одновременно

с кристаллизацией из раствора вероятно  $Co_5Cd_{12}$ , который будет накапливаться в кубовом остатке

**Система кадмий-никель.** В системе существуют два соединения  $NiCd_5$  и  $NiCd$ , образующиеся по перитектическим реакциям при температурах 495 и 690°C соответственно [8].

Термодинамических исследований системы кадмий-никель за исключением работы [93] не обнаружено. Авторами [93] методом точек кипения выполнено определение давления пара кадмия для четырех сплавов, содержащих 73.08, 43.35, 26.39 и 9.99 мас. % Ni (82.47, 59.30, 40.64 и 16.13 ат. % соответственно).

Исходя из возможностей методики и величин давления пара элементов, составляющих систему, эксперименты проведены для первых трех сплавов при температурах 700 -850 °C (973-1123 K), для четвертого - при 600-800 °C (873-1073 K). При этих условиях три сплава (третий с учетом испарения кадмия и уменьшения его концентрации) на диаграмме состояния попадают в двухфазную область Ni+Ж. Поэтому определенная величина давления пара кадмия при 700 °C отнесена к равновесному составу раствора при этой температуре 55,8 ат. % Cd, при 850 °C – 49,8 ат. % Cd (определено графически).

Экспериментально определенные величины давления пара кадмия аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln p_{Cd}[Па] = (-21417x_{Cd}^4 + 44434x_{Cd}^3 - 22077x_{Cd}^2 - 380_{Cd} - 12656) \cdot T^{-1} + 20,369x_{Cd}^4 - 39,695x_{Cd}^3 + 19,338x_{Cd}^2 - 0,027x_{Cd} + 23,18 + \ln x_{Cd}$$

Давление пара никеля найдено следующим:

$$\ln p_{Ni}[Па] = (-21417x_{Ni}^4 + 69790x_{Ni}^3 - 79128x_{Ni}^2 + 31454x_{Ni} - 47271 + 3100 \ln x_{Ni}) \cdot T^{-1} + 20,369x_{Ni}^4 - 68,93x_{Ni}^3 + 85,139x_{Ni}^2 - 45,974x_{Ni} + 35,631 + 2,04 \ln x_{Ni}$$

При этом величина давления пара жидкого никеля взята из [9] и принята равной:  $\ln P_{Ni}^o[Па] = -46572 \cdot T^{-1} + 26,235$

Величины давления пара, определенные экспериментально, и расчетные приведены в табл. 70.

**Таблица 70.** Давление пара кадмия над сплавами с никелем

Содержание Cd в исходном сплаве, ат. доля	Содержание Cd в жидком сплаве, ат. доля	Температура, К	Давление пара Cd (эксперимент.), кПа	Давление пара кадмия (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
0,1613	0,5580	973	10,220	9,811	+4,17
0,1613	0,4980	1123	53,429	60,812	-12,14
0,1613	0,4980	1123	71,418	60,812	+17,44
0,1613	0,4980	1123	63,433	60,812	+4,31
0,4064	0,5580	973	9,308	9,811	-5,13
0,4064	0,5580	973	10,783	9,811	+9,91
0,4064	0,4980	1123	50,644	60,812	-16,72
0,4064	0,4980	1123	61,487	60,812	+1,11
0,5930	0,5580	973	9,033	9,811	-7,93
0,5930	0,5580	973	10,682	9,811	+8,88
0,5930	0,4980	1123	68,170	60,812	+12,10
0,5930	0,4980	1123	51,161	60,812	-15,87
0,8247	0,8159	873	4,40	4,362	+0,87
0,8247	0,8217	873	4,38	4,475	-2,12
0,8247	0,7789	1073	61,80	62,897	-1,74
0,8247	0,8022	1073	73,03	67,380	+8,39
					$ \Delta_{\text{ср.}} =7,90$

Общая погрешность измерений определена равной 9,60 %.

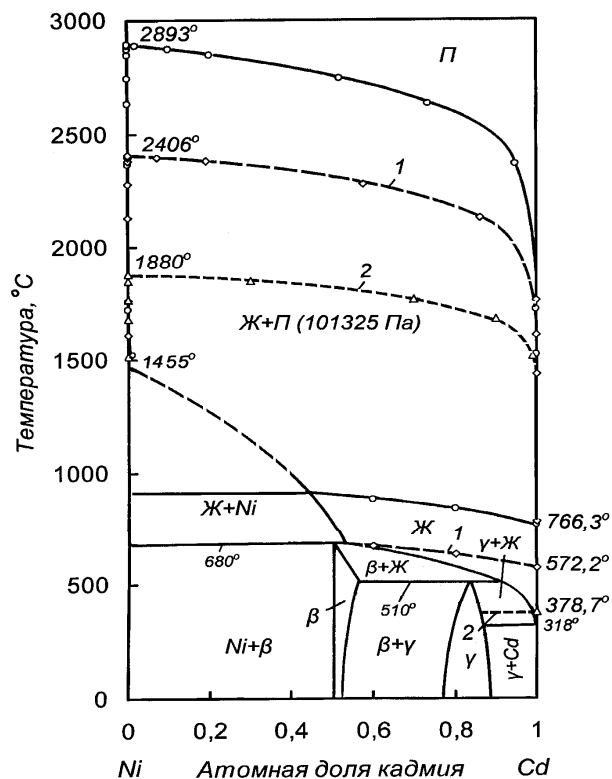
На основании температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и никеля экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар (табл. 71) и дополнена существующая диаграмма состояния (рис. 68).

**Таблица 71.** Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 101325, 7000 и 100 Па для сплавов системы кадмий-никель

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ni в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ni в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ni в паре, ат. доля
1	766,3	0	572,2	0	378,7	0
0,8	838	$1,98 \cdot 10^{-13}$	633	$1,43 \cdot 10^{-16}$	-	-
0,6	880	$2,90 \cdot 10^{-12}$	672	$6,17 \cdot 10^{-15}$	-	-
0,4	917	$1,51 \cdot 10^{-11}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
0,2	917	$1,51 \cdot 10^{-11}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
0,1	917	$1,51 \cdot 10^{-11}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
$5 \cdot 10^{-2}$	917	$1,51 \cdot 10^{-11}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
$1 \cdot 10^{-2}$	1523	$1,32 \cdot 10^{-5}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	1719	$1,70 \cdot 10^{-4}$	~680	$1,07 \cdot 10^{-14}$	-	-
$1 \cdot 10^{-3}$	2364	$5,21 \cdot 10^{-2}$	1433	$4,93 \cdot 10^{-5}$	-	-
$5 \cdot 10^{-4}$	2630	0,2638	1609	$6,30 \cdot 10^{-4}$	-	-
$3 \cdot 10^{-4}$	2743	0,4802	1762	$4,08 \cdot 10^{-3}$	-	-
$1 \cdot 10^{-4}$	2846	0,8009	2131	0,1371	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	2870	0,8973	2278	0,4165	-	-
$1 \cdot 10^{-5}$	2889	0,9790	2383	0,8580	1516	$1,23 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	2395	0,9275	1679	0,1079
$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1765	0,2960
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1846	0,7030
0	2893	1	2406	1	1880	1

В связи с разработкой технологии переработки черного кадмия с высоким содержанием никеля [57,94, 95], где предложено ведение дистилляционного процесса при 7000 Па, и обычным процессом рафинирования при давлении около 100 Па границы

фазового перехода рассчитаны в предположении существования сильно переохлажденных растворов для атмосферного (101325 Па) и указанных давлений (табл. 71).



**Рис. 68.** Фазовая диаграмма системы никель-кадмий:  
1- при давлении 7000 Па; 2 – 100 Па.

Суммарное давление пара над растворами вследствие крайне низкого давления пара никеля практически равно давлению пара кадмия, не имеет экстремумов и не предполагает присутствия азеотропных смесей и затруднений при дистилляционном разделении сплавов на составляющие.

При рассмотрении полной диаграммы состояния с нанесенными областями сосуществования жидкости и пара видно, что область существования жидкой фазы при атмосферном давлении ограничена сверху температурами  $\sim 900-766,3$  °С при концентрациях компонентов  $\sim 49-100$  ат. % Cd и вырожденной эвтектикой при 318 °С снизу. Область сосуществования жидкости и пара в системе Cd-Ni при атмосферном давлении накладывается на гетерофазную область Ni+Ж от концентрации  $\sim 49$  ат. % Cd в сплаве до никелевого края диаграммы состояния, то есть поле Ni+Ж выше 917 °С из-за кипения сплава существовать не может.

Понижение давления до 7000 Па приводит к значительному уменьшению области существования жидких растворов, до 100 Па - практически к ее исчезновению. Кривая температуры кипения при 101,3 и 7 кПа опускается в двухфазную область  $\gamma+Ж$ , что сопровождается кристаллизацией  $\gamma$ -фазы и затруднением процесса испарения кадмия из раствора. Причем, кривая температуры кипения никелевого края диаграммы состояния при давлении 7 кПа совпадает с границей раздела полей Ni+Ж и Ni+ $\beta$ , соответствующей изотерме 680 °С. Для устранения образования  $\gamma$ -фазы при дистилляционном выделении кадмия из жидких сплавов необходимо повышение давления.

Большую часть поля диаграммы состояния занимает область сосуществования жидкости и пара. Паровая фаза практически полностью представлена кадмием, так при содержании последнего в растворе 0,5 ат. % концентрация никеля в паре составляет  $1,70 \cdot 10^{-2}$  ат. % при атмосферном давлении,  $1,32 \cdot 10^{-5}$  ат. % при 7 кПа и  $1,50 \cdot 10^{-10}$  ат. % при 100 Па. Последнее является положительным фактором при дистилляционном рафинировании кадмия.

Таким образом, весьма большая разница величин давления пара кадмия и никеля, состав паровой фазы свидетельствуют об отсутствии затруднений при разделении системы дистилляцией на составляющие, однако значительное понижение температуры кипения растворов в вакууме и следующее за этим уменьшение области существования жидких растворов вызовут кристаллизацию твердой фазы и образование настывей. Для уменьшения влияния кристаллизующейся фазы необходимо повышение температуры дистилляционного процесса, что, в свою очередь, воз-

можно при повышении давления в системе относительно обычного при вакуумном рафинировании.

На основании температурно-концентрационных функций давления пара составляющих систему металлов найдены парциальные энтальпии и энтропии испарения кадмия и никеля, приведенные в табл. III.24, IV.12 Приложения. Вследствие того, что энтальпии как парциальные, так и интегральная не зависят от температуры, концентрационный интервал существования жидких растворов принят (50 ат. % никеля и кадмия) при максимальной температуре существования жидкой фазы. Изменение интегральной энтальпии испарения жидких растворов системы кадмий-никель соответствует зависимости:

$$\Delta H_{Cd-Ni}^{исп} = 307127x_{Ni} + 101600, \text{ Дж/моль},$$

Изменение интегральной энтропии испарения жидких растворов системы кадмий-никель соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Cd-Ni}^{исп} = -27,391x_{Ni}^2 + 33,878x_{Ni} + 192,6, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

На основании результатов экспериментов и известных зависимостей определены парциальные и интегральные термодинамические характеристики смешения системы в области существования жидких растворов.

Парциальные энтальпии смешения компонентов и интегральная энтальпия образования растворов приведены в табл. II.12 Приложения.

Изменение интегральной энтальпии испарения жидких растворов системы кадмий-никель соответствует зависимости:

$$\Delta H_{Cd-Ni}^{смеш} = 835,34x_{Ni}^4 - 1126,2x_{Ni}^3 + 582x_{Ni}^2 - 127,36x_{Ni}, \text{ кДж/моль}$$

Численные значения парциальных энтропий смешения компонентов и интегральной энтропии образования жидких сплавов приведены в табл. I.24 Приложения. Видно, что при образовании жидких растворов системы кадмий-никель при кон-

центрациях никеля до ~30 ат. % Ni происходит некоторое упорядочение структуры сплава (изменение интегральной энтропии отрицательно), выше указанного содержания наблюдается разупорядочение. Интегральная энтропия смешения соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Cd-Ni}^{смеш} = -231,94x_{Ni}^4 + 210,52x_{Ni}^3 - 27,61x_{Ni}^2 - 4,77x_{Ni}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

Анализируя зависимости и данные, приведенные в таблицах, можно видеть, что образование сплавов в системе кадмий-никель сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим  $-10,14 \pm 0,97$  кДж/моль у сплавов, содержащих 20 ат.% никеля. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия равноименных атомов жидкой фазы. Никель и кадмий образуют стабильные растворы во всем интервале концентраций в пределах области существования жидкой фазы.

Таким образом, весьма большая разница величин давления пара кадмия и никеля, состав паровой фазы свидетельствуют об отсутствии затруднений при разделении системы дистилляцией на составляющие, однако значительное понижение температуры кипения растворов и следующее за этим уменьшение области существования жидких растворов вызовут кристаллизацию твердой фазы и образование настывлей. Для уменьшения влияния кристаллизующейся фазы необходимо повышение температуры дистилляционного процесса, что, в свою очередь, возможно при повышении давления в системе относительно обычного при вакуумном рафинировании.

**Система кадмий-рутения.** Диаграмма состояния системы Cd-Ru не построена [8]. Прогнозированием химических соединений с использованием вычислительной техники предположено существование соединений  $Cd_2Ru$ ,  $CdRu_2$ ,  $Cd_3Ru$ ,  $CdRu$  и  $CdRu_3$  [17]. Сведений о проведении термодинамических исследований двойной системы не обнаружено.

Давление пара жидкого рутения соответствует зависимости [9]:  $\ln p_{Ru}^o [Pa] = 28,115 - 73819 \cdot T^{-1}$ . Рассчитанная на основании величины давления пара энтальпия испарения жидкого руте-

ния составляет 613,8 кДж/моль, энтропия испарения – 137,9 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого рутения составляет при атмосферном давлении 4177°C, в вакууме 100 и 10 Па – 2867°C и 2587°C соответственно. Температура плавления Ru равна 2250°C [9], а температура кипения кадмия при атмосферном давлении – 766,3°C, то есть сплавы кадмия со сколько-нибудь заметным количеством рутения не образуются.

**Система кадмий-родий.** Диаграмма состояния системы Cd-Rh не построена. В системе предполагается образование соединения Rh<sub>5</sub>Cd<sub>21</sub>. Растворимость родия в кадмии составляет примерно 0,10 мас. % (0,11 ат. %) при температуре 250°C [96], что предполагает наличие жидких сплавов на основе кадмия.

Термодинамических исследований двойной системы не обнаружено. При расчете границ фазового перехода (табл. 72, рис. 69) жидкость-пар системы кадмий-родий использовали величину

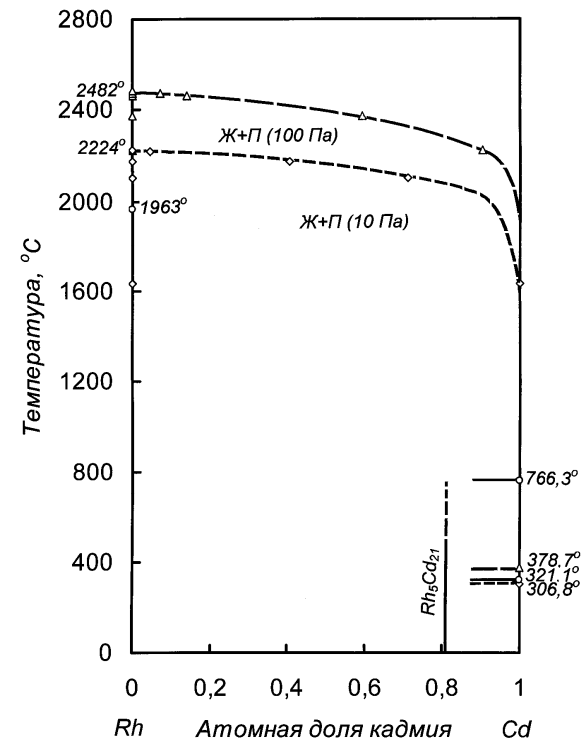
**Таблица 72.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-родий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Rh в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Rh в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-6</sup>	2222	0,0982	-	-
5·10 <sup>-7</sup>	2375	0,4050	-	-
1·10 <sup>-7</sup>	2464	0,8616	2104	0,2904
5·10 <sup>-8</sup>	2473	0,9296	2172	0,5928
1·10 <sup>-8</sup>	-	-	2219	0,9551
0	2482	1	2224	1

давления пара жидкого родия, соответствующую зависимости [9]:  $\ln p_{Rh}^o [Па] = 26,847 - 61284 \cdot T^{-1}$ . Величина энтальпии испарения жидкого родия составляет 509,5 кДж/моль, энтропия испарения – 127,4 Дж/(моль·К).

парения жидкого родия составляет 509,5 кДж/моль, энтропия испарения – 127,4 Дж/(моль·К).

Отсутствие линии ликвидуса в системе родий-кадмий позволяет говорить о разделении металлов дистилляцией одного из них предположительно.



**Рис. 69.** Фазовый переход жидкость-пар в системе родий-кадмий

Исходя из положения границ поля жидкости и пара, как при атмосферном давлении, так и в форвакууме, разделение кадмия и родия испарением кадмия не составляет технологических затруднений. Состав пара над сплавами представлен в основном кадмием, концентрация родия в паровой фазе крайне незначительна.

Из-за очень большой разницы в температурах плавления поле жидких растворов на основе кадмия с большой долей вероятности будет очень узким по концентрации. Вследствие этого испарение кадмия будет сопровождаться кристаллизацией из расплава интерметаллического соединения  $Rh_5Cd_{21}$ , которое будет накапливаться в кубовом остатке, что затруднит технологический процесс разделения системы. Технологическое давление при рафинировании кадмия, как указывалось выше, необходимо поддерживать более 20 Па, так как температура кипения (при 10 Па 306,8°C) опускается ниже температуры плавления 321,1°C, что делает невозможным дистилляционный процесс.

При разделении жидких сплавов на основе родия, температура плавления которого 1963°C, в паровой фазе будет присутствовать на менее ~ 10 ат. % Rh. Это потребует дополнительной операции очистки. Ограничения технологического давления при разделении в форвакууме в этом случае отсутствуют, так как давление пара Rh при плавлении составляет величину 0,6 Па ( $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст.), достижение которой при эвакуации газов форвакуумными насосами при указанной температуре маловероятно.

**Система кадмий-палладий.** Диаграмма состояния кадмий-палладий построена до температур 750-800 °C [8]. В системе обнаружено шесть промежуточных фаз:  $\alpha', \alpha'', \beta, \gamma', \gamma_1$  и  $\gamma$ , имеющих области гомогенности, различного концентрационного интервала.

Измерения электродвижущих сил концентрационных цепей для определения активности и давления пара кадмия в растворах палладия (до 14,54 ат. %) в кадмии [97] выполнены при 776 К (503 °C). При этом установлено, что активность кадмия ( $a_{Cd}$ ) в интервале концентраций 100-96,48 ат.% кадмия соответствует зависимости:  $a_{Cd} = 1 - x_{Pd} - 2,538x_{Pd}^2$ . В интервале 96,48-85,46 ат. % Cd его активность постоянна и равна 0,9616, что связано с переходом системы в изотермических условиях границы ликвидуса в двухфазную область  $\gamma + Ж$ .

Принимая допущения, указанные выше, и, учитывая давление пара палладия [9]:  $\ln p_{Pd}^o [Па] = 24,55 - 41817 \cdot T^{-1}$ , расчи-

таны границы фазового равновесия жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (7000 и 100 Па) табл. 73.

**Таблица 73.** Границы фазовых переходов жидкость-пар для системы кадмий-палладий

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Pd в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Pd в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Pd в паре, ат. доля
1	766,3	0	572,2	0	378,7	0
0,8	794	$2,81 \cdot 10^{-13}$	590	$3,95 \cdot 10^{-16}$	390	1,16
0,6	842	$5,01 \cdot 10^{-12}$	-	-	-	-
$1 \cdot 10^{-2}$	2034	$6,00 \cdot 10^{-3}$	1256	$8,62 \cdot 10^{-6}$	722	2,52
$5 \cdot 10^{-3}$	2365	0,0588	1408	$1,02 \cdot 10^{-4}$	784	2,98
$3 \cdot 10^{-3}$	2586	0,2010	1538	$6,13 \cdot 10^{-4}$	834	1,80
$1 \cdot 10^{-3}$	2829	0,6322	1888	0,0258	959	8,36
$5 \cdot 10^{-4}$	2885	0,8033	2118	0,1665	1053	9,15
$3 \cdot 10^{-4}$	2906	0,8790	2233	0,3703	1131	5,36
$1 \cdot 10^{-4}$	2927	0,9587	2342	0,7435	1336	2,38
$5 \cdot 10^{-5}$	2932	0,9792	2367	0,8660	1494	0,0242
$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	2377	0,9182	1611	0,1051
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	2386	0,9723	1758	0,5250
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	2389	0,9861	1792	0,7380
$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1805	0,8369
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1818	0,9437
0	2938	1	2391	1	1824	1

Поля сосуществования жидкости и пара нанесены на диаграмму состояния (рис. 70), причем температура кипения раство-



ров в интервале концентраций 0-85 ат. % кадмия определена ориентировочно.

Область существования жидкой фазы на диаграмме при низких давлениях ограничена по концентрации ~ 89 -100 ат. % Cd при 572 °С и вырожденной эвтектикой при 320,4 °С снизу.

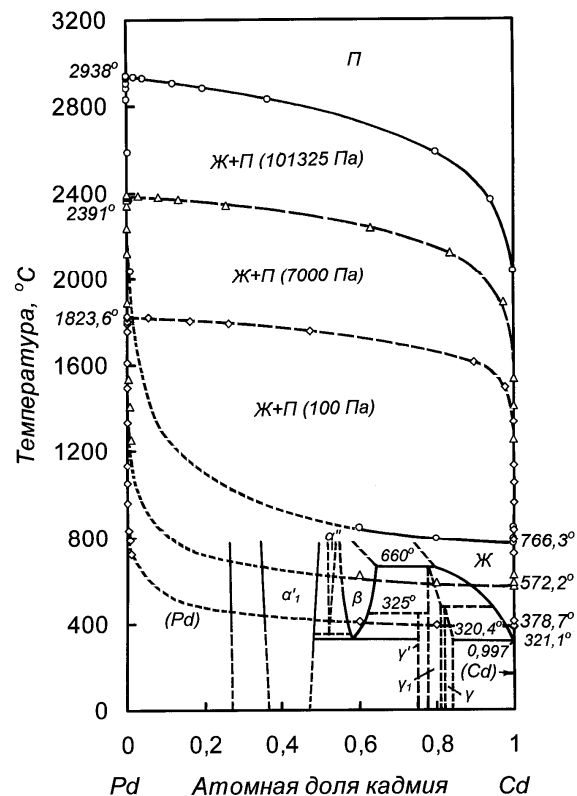


Рис. 70. Фазовая диаграмма системы палладий-кадмий

Понижение давления до 100 Па приводит практически к исчезновению области существования жидких растворов. Дистилляция кадмия в этом случае будет сопровождаться кристаллизацией  $\gamma$ -фазы, что свидетельствует о затруднениях дистилляции

кадмия из жидкой гомогенной фазы. Для дистилляционного выделения кадмия из жидких сплавов необходимо повышение давления.

Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-палладий (табл. I.25 и III.25 Приложения) представлены следующими уравнениями:

$$\Delta S_{Cd-Pd}^{смеш} = 820,39x_{Pd}^3 - 211,78x_{Pd}^2 + 57,555x_{Pd}, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\Delta H_{Cd-Pd}^{исп} = 247,11x_{Pd} + 100,57, \text{ кДж}/\text{моль}$$

$$\Delta S_{Cd-Pd}^{исп} = -785,32x_{Pd}^3 + 201,74x_{Pd}^2 - 44,8x_{Pd} + 96,77, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

Таким образом, дистилляционное разделение разбавленных растворов палладия в кадмии будет сопровождаться кристаллизацией твердых фаз из жидких сплавов и обусловленными этим трудностями дистилляционного процесса. Вместе с тем, разделение растворов на кадмий и примесь технологически возможно.

**Система кадмий-осмий.** Сведений о диаграмме состояния и проведении термодинамических исследований двойной системы не обнаружено.

Давление пара жидкого осмия соответствует зависимости [9]:  $\ln p_{Os}^o [Pa] = 28,506 - 89992 \cdot T^{-1}$ .

Расчитанная на основании величины давления пара энтальпия испарения жидкого осмия составляет 748,2 кДж/моль, энтропия испарения – 141,2 Дж/(моль·К).

Температура кипения жидкого осмия составляет при атмосферном давлении 5027°С, в вакууме 100 и 10 Па – 3484°С и 3161°С соответственно. Температура плавления Os равна 3027°С [9], а температура кипения кадмия -766,3°С, то есть сплавы кадмия с осмием не образуются.

**Система кадмий-иридий.** Сведения о диаграмме состояния и проведении термодинамических исследований двойной системы отсутствуют.

Давление пара жидкого иридия соответствует зависимости [9]:  $\ln p_{Ir}^o [Pa] = 27,656 - 75006 \cdot T^{-1}$ .

Энтальпия испарения жидкого иридия составляет 623,6 кДж/моль, энтропия испарения – 134,1 Дж/(моль·К).

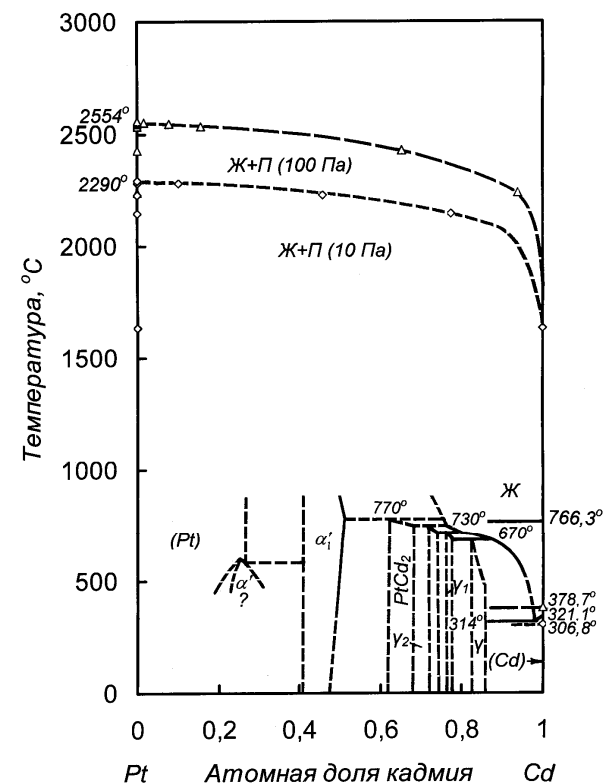
Температура кипения жидкого иридия при атмосферном давлении - 4377°C, в вакууме 100 и 10 Па – 2981°C и 2685°C соответственно. Температура плавления Ir равна 2447°C [9], а температура кипения кадмия -766,3°C, следовательно, то есть металлы практически не растворимы и сплавы кадмия с заметным содержанием иридия не образуются.

**Система кадмий-платина.** Диаграмма состояния построена до температуры ~ 900°C. В системе со стороны кадмия установлено образование трех фаз ( $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ), образующихся по перитектическим реакциям при температурах 670, 710 и 730°C соответственно [8]. Области гомогенности этих фаз находятся в пределах: 82,5-85,5; 75,5-77,0 и 72,0-74,0 ат.% Cd соответственно. Соединение PtCd<sub>2</sub>, существующее в системе, образуется по перитектической реакции при 770°C. На диаграмме состояния при температурах 314-500°C присутствует поле жидких растворов с содержанием до ~ 2-3 ат. % платины.

**Таблица 74.** Границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-платина

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:			
	100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Pt в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Pt в паре, ат. доля
1	378,7	0	306,8	0
1·10 <sup>-6</sup>	2242	0,0624	-	-
5·10 <sup>-7</sup>	2427	0,3486	-	-
1·10 <sup>-7</sup>	2533	0,8453	3145	0,2278
5·10 <sup>-8</sup>	2544	0,9215	2228	0,5431
1·10 <sup>-8</sup>	2552	0,9841	2279	0,8994
0	2554	1	2290	1

Сведений о давлении пара над сплавами кадмий-платина и термодинамических исследованиях двойной системы не обнаружено. При расчете границ фазового перехода (табл. 74, рис. 71) жидкость-пар системы кадмий-платина использовали величину давления пара жидкой платины, соответствующую зависимости [9]:  $\ln p_{Pt}^o [Па] = 26,94 - 63150 \cdot T^{-1}$ . Величина энтальпии испарения жидкой платины составляет 525,0 кДж/моль, энтропия испарения – 128,2 Дж/(моль·К).



**Рис. 71.** Фазовая диаграмма системы платина-кадмий

Исходя из величин давления пара составляющих системы и формы границ области сосуществования жидкости и пара в вакууме, разделение жидких растворов на кадмий и платину принципиально возможно. Отсутствие полной линии ликвидуса не позволяет сделать вывод об условиях разделения сплавов платинового края диаграммы состояния.

Рафинирование кадмия от примеси платины (при заметном ее содержании в растворе) дистилляцией, как при атмосферном давлении, так и в вакууме, будет сопровождаться кристаллизацией твердой фазы из расплава при накоплении кубового остатка.

\* \* \*

Рафинирование кадмия дистилляцией в форвакууме от примесей металлов VIII группы технологически возможно, однако, будет сопровождаться затруднениями, обусловленными кристаллизацией твердой фазы из сплава. Прогнозировать поведение составляющих при разделении растворов на основе металлов VIII группы затруднительно вследствие весьма высоких температур их плавления по отношению к температуре кипения жидкого кадмия и отсутствия линии ликвидуса этой части диаграмм состояния

## Заключение

При рассмотрении термодинамических констант испарения двойных сплавов кадмия с элементами, в отношении которых проведены исследования, видно, что энтальпия испарения практически пропорционально составу изменяется от энтальпии испарения кадмия до энтальпии испарения второго, входящего в систему металла, и близка к аддитивной кривой энтальпии испарения идеальных систем. Это дает возможность прогнозировать величину энтальпии испарения сплавов при введении в систему других металлов.

Изменение энтропии испарения во всех случаях имеет минимум на зависимости от состава (количества кадмия), что свидетельствует о незначительном упорядочении атомов паровой фазы над жидкими растворами. Причем, положение экстремума находится вне зависимости от физических свойств металлов, образующих сплавы, и их положения в периодической системе.

При сопоставлении изменения энтальпии смешения жидких металлических растворов видно, что образование бинарных сплавов кадмия лишь с таллием, цинком, а также тройных сплавов с таллием и свинцом эндотермично, с другими металлами, рассмотренными выше, сопровождается выделением тепла, последнее свидетельствует о взаимодействии разноименных атомов в жидкой фазе. Образование кадмиево-свинцового сплава имеет знакопеременный характер. Следует отметить относительно малые величины энтальпии (по абсолютной величине) при образовании жидких растворов.

Изменение энтропии смешения во всех случаях положительно, что свидетельствует об уменьшении степени упорядоченности растворов при образовании жидких сплавов.

При сопоставлении равновесных составов паровой фазы изученных бинарных жидких систем (для которых проведены термодинамические исследования) применительно к малым концентрациям (0,1-1,0 мас. %) примесей и температурам дистилляции кадмия (400-500 °С) (табл. 75) видно следующее.

**Таблица 75.** Равновесное содержание примесей в паровой фазе над сплавами кадмия и металлов-примесей

Сплав	Содержание примесного элемента, масс. %	Содержание примесного элемента в паровой фазе (масс. %) при температуре:	
		673К (400°С)	773 К (500°С)
		3	4
1	2	3	4
Cd-Tl	0,1	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
	1,0	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
Cd-Pb	0,1	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$
	1,0	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$
Cd-Zn	<b>0,1</b>	<b>0,051</b>	<b>0,053</b>
	<b>1,0</b>	<b>0,493</b>	<b>0,513</b>
Cd-Cu	0,1	$3,10 \cdot 10^{-28}$	$6,89 \cdot 10^{-25}$
	1,0	$1,68 \cdot 10^{-21}$	$8,79 \cdot 10^{-19}$
Cd-Ag	0,1	$2,72 \cdot 10^{-19}$	$4,21 \cdot 10^{-17}$
	1,0	$2,88 \cdot 10^{-15}$	$2,27 \cdot 10^{-13}$
Cd-Na	0,1	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$
	<b>1,0</b>	<b>0,031</b>	<b>0,033</b>
Cd-K	<b>0,1</b>	<b>0,219</b>	<b>0,156</b>
	<b>1,0</b>	<b>3,194</b>	<b>2,309</b>
Cd-Au	0,1	$1,40 \cdot 10^{-19}$	$1,36 \cdot 10^{-17}$
	1,0	$1,52 \cdot 10^{-19}$	$1,37 \cdot 10^{-17}$
Cd-Mg	0,1	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$
	1,0	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$7,29 \cdot 10^{-4}$
Cd-Sr	0,1	$5,65 \cdot 10^{-15}$	$2,76 \cdot 10^{-13}$
	1,0	$5,71 \cdot 10^{-14}$	$2,79 \cdot 10^{-12}$
Cd-Ba	0,1	$1,16 \cdot 10^{-19}$	$4,09 \cdot 10^{-17}$
	1,0	$1,17 \cdot 10^{-18}$	$4,12 \cdot 10^{-16}$
Cd-Hg	<b>0,1</b>	<b>12,713</b>	<b>6,540</b>
	<b>1,0</b>	<b>60,267</b>	<b>42,162</b>
Cd-Ga	0,1	$8,56 \cdot 10^{-13}$	$3,99 \cdot 10^{-11}$
	1,0	$7,08 \cdot 10^{-12}$	$3,30 \cdot 10^{-10}$

Продолжение табл.75			
1	2	3	4
Cd-In	0,1	$2,87 \cdot 10^{-11}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$
	1,0	$2,79 \cdot 10^{-10}$	$5,85 \cdot 10^{-9}$
Cd-Ce	0,1	$1,17 \cdot 10^{-34}$	$5,04 \cdot 10^{-29}$
	1,0	$1,18 \cdot 10^{-33}$	$5,10 \cdot 10^{-28}$
Cd-Er	0,1	$1,12 \cdot 10^{-21}$	$4,08 \cdot 10^{-19}$
	1,0	$1,14 \cdot 10^{-20}$	$4,13 \cdot 10^{-18}$
Cd-Sn	0,1	$2,46 \cdot 10^{-16}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$
	1,0	$2,43 \cdot 10^{-15}$	$2,23 \cdot 10^{-13}$
Cd-As	0,1	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$
	<b>1,0</b>	<b>0,012</b>	<b>0,044</b>
Cd-Sb	0,1	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
	1,0	$6,63 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Cd-Bi	0,1	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$8,88 \cdot 10^{-7}$
	1,0	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$8,84 \cdot 10^{-6}$
Cd-Ni	0,1	$2,33 \cdot 10^{-34}$	$8,31 \cdot 10^{-30}$
	1,0	$1,76 \cdot 10^{-25}$	$9,04 \cdot 10^{-24}$

Все металлы-примеси можно условно разделить на три группы: первая, куда относится большая часть металлов, будет концентрироваться в кубовом остатке; вторая, в которой ртуть и калий, будет преимущественно переходить в паровую фазу. Третья группа, в которую входят цинк, натрий и мышьяк (два последних при концентрации более 1,0 мас. %) будет распределяться в заметных количествах по продуктам дистилляции. Примеси халькогенов в кадмии присутствуют в виде халькогенидов, давление пара которых по сравнению с кадмием весьма незначительно, будут кристаллизоваться из расплава в виде твердой фазы, что затруднит дистилляционный процесс.

Межгосударственным стандартом регламентируется содержание цинка, свинца, железа, меди и таллия в кадмии рядовых марок (Кд1, Кд0 и Кд0А) и свинца, цинка, меди, железа, таллия, никеля, ртути, индия, висмута и серебра в металле высокой чистоты (Кд00-Кд0000). То есть присутствие в черновом или вторичном металле примесей второй и третьей группы вызовет тех-

нологические затруднения при дистилляционном рафинировании кадмия и потребует использования других технических решений.

Наличие галогенидов кадмия будет сопровождаться расслаиванием системы. Вместе с тем, кадмий, растворенный в галогенидах кадмия, будет преимущественно переходить в паровую фазу, что делает возможным дистилляционную переработку такого сырья.

Обобщенные в книге сведения о большей части известных к настоящему времени исследований, касающихся термодинамики парожидкостного равновесия двойных систем кадмия являются одной из первых монографий такого направления. Они послужат основой для разрабатываемых и используемых дистилляционных процессов рафинирования металлов и разделения сплавов. Несмотря на то, что значительное количество границ фазовых переходов жидкость-пар над растворами построено на основании расчетных данных или приближенно, первые сведения о потенциальных технологических процессах могут быть получены на основании уже известных термодинамических характеристик.

Несомненно, большое количество бинарных систем нуждается в уточнении, дополнении, а часто и в проведении термодинамических исследований по определению различными методами давления пара, парциальных и интегральных термодинамических констант жидких сплавов.

Величины термодинамических функций смещения и испарения компонентов бинарных систем свинца, вынесенные в книгу в Приложение, путем несложных вычислений позволяют получить данные об изменении парциальной и интегральной свободной энергии смещения и испарения, избыточные константы при образовании растворов и могут быть использованы в расчетах химических реакций.

Хочется надеяться, что книга найдет своего читателя не только среди специалистов, занимающихся дистилляционными и ректификационными процессами, но будет полезна ученым-исследователям и технологам-практикам.

## Литература

1. *Вревский М.С.* Работы по теории растворов.- М.-Л.: Изд. АН СССР, 1953.-335с.
2. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Вакуум в металлургии.- М.:ГНТИ лит. по черн. и цвет. металлургии, 1955.-520с.
3. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344с.
4. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
5. *Clark J.B., Richter P.W.* The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary alloy systems./ High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7<sup>th</sup> Int. AIRAPT Conf., Le Creusot,- 1979.-V.1. Oxford.-1980.-P.363-371.
6. *Чижиков Д.М., Севрюков Н.Н.* Непрерывное рафинирование цинка ректификацией // Изв. АН СССР. ОТН. 1941. №9. С.89-97.
7. *Цветков Ю.В., Эдельштейн В.М.* О влиянии давления на активность компонентов в кипящих сплавах кадмий-цинк // ЖПХ. 1962. Т.35. №9. С.1927-1933.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996, т.1. 992с.
9. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.
10. *Мурадова О.Н., Мурадов В.Г.* Измерение давления пара над сплавами натрия с кадмием атомно-абсорбционным методом//ЖФХ. 1971. т.45. №6. С1544-1546.
11. *Майорова Е.А.* Термодинамические свойства разбавленных растворов натрия в различных жидких металлах// Электрохимия расплавленных солей. Тр.Ленинград. политех. ин-та. 1976. №348. С.24-30.
12. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термодинамика. - М., 1982.- С. 346,347.
13. *冶金反应工程学丛书. 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. -北京: 冶金工业出版社, 2000. 3 547页;*

14. *Лантратов М.Ф., Николаева Е.И.* Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов Cd-K-Tl методом электродвижущих сил // ЖФХ. 1968. т.42. №3. С.703-708.
15. *Никольская А.В., Отопков П.П., Герасимов Я.И.* Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом э.д.с. II. Система кадмий-медь // ЖФХ. 1957, т.31. № 5. С. 1007-1012.
16. *Вечер А.А., Голикова Г.Н.* Термодинамические свойства интерметаллических соединений  $Cu_2Cd$  и  $Cu_4Cd_3$  // Докл. АН БССР. 1966. т.10, № 3. С.174-176.
17. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.; 1979. т.4.- 576 с.
18. *Курдюмов А.В., Ротерштейн А.А.* О возможности снижения потерь кадмия при производстве кадмиевой бронзы // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1960. № 5. С.132-136.
19. *Зосимович Д.П.* Исследование термодинамических свойств сплавов Cd-Cu // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. №3. С. 194-197.
20. *Vaker E.H.* Vapour pressure and thermodynamic properties of liquid cadmium-copper alloys in temperature range 1100-1200 °C // Trans. Inst. Mining and Met. 1977. v. C86. №3. P.23-28.
21. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Качахидзе В.В.* Исследование и анализ кривой ретроградного солидуса в системе медь-кадмий // Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия, 1981. № 2. С.99-102.
22. *Акопян Р.А., Качахидзе В.В., Мамедова С.Х.* Исследование растворимости кадмия в меди // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 3. С. 201-203.
23. *Стрельцов Ф.Н., Ерофеев А.Е.* Термодинамика системы медь-кадмий // Плавка и литье цветных металлов и сплавов. Тр. ГИПРОцветметобработка.-М: Металлургия. 1980. вып.63. С.12-18.
24. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М.* Термодинамические свойства жидкой и паровой фаз в системе Cu-Cd // Изв. ВУЗов. Цвет. Металлургия, 2005. № 6. С.17-22.
25. *Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е.* Фазовый переход жидкость-пар в системе кадмий-медь в вакууме // Комп. исп. мин. сырья. 2006. №4 . С.74-78.

26. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
27. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник.- Киев, Наукова думка. 1986. С. 597.
28. *Евсеев А.М., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов.- М.: Изд.МГУ,1966.-132с.
29. *Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys.- New York,1963.-577с.
30. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.* Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов.// Известия ВУЗов, Цветн. металлургия. 2005. №3. С.22-28.
31. *Левинский Ю.В.* Р-Т-х-диаграмма состояния системы золото-кадмий // Изв. ВУЗов, Цвет. металлургия, 2004. №3. С.80-84.
32. *Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С., Горбачев А.Е.* Термодинамические характеристики стронция и бария в сплавах с кадмием // Расплавы. 2007. №2. С.47-53.
33. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. 496с.
34. *Jellinek K., Wannow H.-A.* Dampfspannungen und Aktivitäten vollständig und unvollständig mischbarer Metalle in flüssigen binären und ternären Legierungen mit einer und zwei flüchtigen Komponenten // Z. Elektrochem. 1935. Bd.41. №.6.S.346-362.
35. *Котов Е.И.* Получение цинка и кадмия высокой чистоты путем дистилляции в вакууме // Обогащение и металлургия цветных металлов. Тр. Северо-Кавказского горно-мет. ин-та. 1951. № 9. С.107-131.
36. *Ким Г.В., Абдеев М.А., Пономарев В.Д.* Давление паров цинка и кадмия над их сплавами // Тр. АГМНИИ АН Каз ССР. 1961. № 11. С.47-53.
37. *Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л., Сенюта С.Ю.* Определение давления пара чистого кадмия и парциальных давлений паров кадмия, цинка и свинца над двойными сплавами // Тр. Ин. метал. и обогащ. АН Каз ССР. 1964.- Т. IX. С. 20-27.

38. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства жидких растворов и паровой фазы системы кадмий-цинк // *Компл. исп. мин. сырья.* 2007. № 3. С.75-81.

39. *Козин Л.Ф.* Физико-химические свойства амальгамных систем // *Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР.* 1962. Т.9. С.81-92.

40. *Козин Л.Ф., Нугметова Р.Ш., Даирова А.М.* Исследование термодинамических свойств тройных амальгамных систем кадмий-висмут-ртуть // *Журн. физ. химии.* 1968. Т.42. № 3. С.698-702.

41. *Козин Л.Ф., Киселев В.Ф., Нугметова Р.Ш.* Термодинамика и объем смешения жидких сплавов системы кадмий-ртуть // *Мат-лы IV всесоюз. совещ. по термодин. метал. сплавов.* Алма-Ата, Наука. 1979. Ч.2. С.81-85.

42. *Dobovišek B., Paulin A.* Report on Determination of Evaporation Diagrams by DTA // *Mining and Met. Quarterly.* 1964. №3. P.51-59.

43. *Володин В.Н.* Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-ртуть // *Компл. исп. мин. сырья.* 2008, № 6, С.72-79.

44. *Predel B., Schwermann W.* Thermodynamic Investigations on Solid Mercury-Cadmium Alloys // *J. Inst. Met.* 1964. V.97. №4. P.122

45. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов. М.: *Металлургия.* 1972. 247с.

46. *Кононенко В.И., Сухман А.Л., Шевченко В.Г.* Термодинамические и физические свойства расплавов Ga-Cd // *Изв. АН СССР, Металлы.* 1976. №4. С.63-66.

47. *Ptak W.* Współczynniki aktywności metali nieżelaznych tworzących eutektyki // *Arch. Hutnictwa.* 1955. Т.1. Z.1. S.53-97.

48. *Wittig F.E., Müller E.* Die Mischungswärmen in der binären flüssigen Systemen des Zinks und Kadmiums mit Indium und Tallium // *Z. Metallkunde.* 1960. Bd.51. H.4. S.226-238.

49. *Predel B.* Thermodynamische Analyse des Systems Kadmium-Tallium // *Z. Metallkunde.* 1964. Bd.55. H.9. S.530-536.

50. *Евсеева Г.В., Евсеев А.М., Зенкевич Л.В.* Термодинамические свойства сплавов системы кадмий-таллий // *ЖФХ.* 1964. Т.38. № 5. С.801-802.

51. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства системы кадмий-таллий. // *Компл. исп. мин. сырья.* 2001. № 6. С.45-49.

52. *Володин В.Н., Храпунов В. Е., Исакова Р.А.* Давление насыщенного пара в системе таллий-кадмий // *ЖФХ.* 2008, т.82. №7. С.1221-1226.

53. *Баянов А.П., Серебренников В.В.* Изучение термодинамических свойств церия и эрбия в некоторых расплавленных металлах методом э.д.с. // *ЖФХ.* 1965. Т.39, №3. С.717-721.

54. *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Виша школа, 1982. 255с.

55. *Еременко В.Н., Еременко О.М., Бруевич Т.П.* Термодинамические свойства жидких растворов в системах свинец-висмут и кадмий-свинец // *Укр. хим. журнал.* 1951. Т.17, № 5. С.658-677.

56. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства системы свинец-кадмий // *Компл. исп. мин. сырья.* 2002. № 4. С.19-25.

57. *Володин В.Н.* Физическая химия и технология рафинирования кадмия. Алматы, Print-S. 2011. 238с.

58. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда, Арко. 2012. 291с.

59. *Ганина Н.И., Захаров А.М., Оленичева В.Г., Петрова Л.А.* Диаграммы состояния металлических систем. М., 1990. Вып. 34. С. 86-89.

60. *Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Смоляренко Э.М.* Исследование термодинамических свойств соединений системы Cd-P методом электродвижущих сил. // *Докл. АН СССР.* 1974. т.219, №2. С.397-399.

61. *Scheil E., Kalkuhl A.* Messung der elektromotorischen Kräfte an flüssigen Kadmium-Arsen und Kadmium-Antimon-Legierungen // *Z. Metallkunde.* 1961. Bd.52. H.9., S.557-564.

62. *Иванов Ю.И., Каллер Я.А.* Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: *Металлургия,* 1973, С.57.

63. *Силви Г.А., Лайонс В.Дж., Силвестри В.Дж.* Получение и свойства полупроводниковых соединений элементов II и V групп. // *Проблемы современной металлургии.* 1961. №6. С.60-68.

64. *Щукарев С.А., Морозова М.П., Бортникова М.М.* Энтальпия образования соединений кадмия с фосфором, мышьяком и сурьмой. // Ж. общей химии. 1958. Т.28. №12. С 3289-3292.

65. *Сирота Н.Н., Смоляренко Э.М.* Термодинамические свойства соединений  $Zn_3As_2$   $Cd_3As_2$ . // В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск. Наука и техника. 1966. С.159-161.

66. *Глазов В.М., Крестовников А.Н., Уфимцев В.Б.* Физико-химические исследования антимонидов и арсенидов. // Сб. Металлиды- строение, свойства, применение. М. Наука. 1971. С.25-33.

67. *Сирота Н.Н., Смоляренко Э.М.* Термодинамические свойства соединений в системах Zn-As и Cd-As. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. №6. С.234-236.

68. *Глазов В.М., Касьмова М.* Оценка энтропий и теплот плавления арсенидов цинка и кадмия. // Электронная техника. Сер. Материалы. 1968. №1. С.66-70.

69. *Silvey G.A., Lyons V.J., Silvestri V.J.* The Preparation and Properties of the II-V Semiconducting Compounds // J. Electrochem. Soc. 1961. V.108. №7, 3.653-658.

70. *Westmore J.B., Mann K.H., Tickner A.W.* Mass Spectrometric Study of the Nonstoichiometric Vaporization of Cadmium Arsenide // J. Phys. Chem. 1964. V.68. №3. P.606-612.

71. *Lyons V.J., Silvestri V.J.* Solid-Vapor Equilibria for the Compounds  $Cd_3As_2$  and  $CdAs_2$  // J. Phys. Chem. 1960. V.64. №2. P.266-269.

72. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Рузахунова Г.С. и др.* Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-мышьяк при понижении давления. // Докл. НАН РК, 2010, № 1, С.62-66.

73. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем.- М.: Металлургия, 1987.- 240с.

74. *Гуков О.Я., Угай Я.А., Пиестанчик В.Р., Гончаров Е.Г., Пахомова Н.В.* Диаграмма состояния системы Cd-As. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т.6. № 11. С.1926-1929.

75. *Вигдорovich В.Н., Евсеев В.А., Крестовников А.Н.* Ликвидус р-Т-х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем вблизи химического соединения. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т.6. № 11. С1913-1916.

76. *Герасименко Л.Н., Кириченко И.В., Ложкин Л.Н., Морачевский А.Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов систем кадмий-сурьма и галлий-сурьма /Сб. Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.-Л.: Наука, 1965. С.236-241.

77. *Винокурова Г.А., Гейдерих В.А., Валуев И.А.* Термодинамические свойства сплавов кадмия с сурьмой // Ж.физ.хим. 1980, т.54. №9. С2255-2258.

78. *Евсеева Г.В., Евсеев А.М., Зенкевич Л.В.* Исследование термодинамических свойств сплавов системы кадмий-сурьма // Вестник МГУ, сер. химия. 1969. №6. С.29-31.

79. *Зеленцова Н.А., Малкова А.С., Павлова Л.М.* Исследование давления пара жидких сплавов в системе кадмий-сурьма // Термодинамические свойства металлических расплавов. Мат. IV Всес. совещ. по термодинамике метал. сплавов. 1979. ч.2. С.62-64.

80. *Silvestri V.J.* The dissociation pressure of CdSb // J. Phys. Chem.1960. v.64. №6. P.826-827.

81. *Baker E.H.* Vapour pressures and thermodynamic behaviour of cadmium-antimony alloys at high temperatures// Trans. Inst. Mining and Met. 1969. v. C78. P.83-86.

82. *Морачевский А.Г., Герасименко Л.Н., Журавлев В.А.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы кадмий-висмут-сурьма// Тр. Ленинград. политехн. ин-та. 1970. №304. С.

83. *Френц Г.С.* Окисление сульфидов металлов. М.: Наука, 1964. 190с.

84. *Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П.* Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1978. 272с.

85. *Новоселова А.В., Пашинкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112с.

86. *Иванов Ю.М., Ванюков А.В.* В кн.: Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Металлургия, 1971. С.47-57.

87. *Brewer L., Lamoreaux R.H.* Energy Review. Issue N7. "Molybdenum: Physiko-Chemical properties of its compounds and alloys". Vienna: Internatinal Atomic Energy. 1980. P.195-356.

88. *Поддымов В.П., Машивец В.П.* Некоторые интегральные и парциальные термодинамические функции расплавов систем кадмий-галогенид кадмия/ Защитные металлические и оксидные



покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. Сборник. М.-Л.: Наука, 1965. С.248-257.

89. *Чижигов Д.М.* Кадмий. М.: Наука, 1967. 242с.

90. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376с.

91. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240с.

92. Диаграммы состояния металлических систем на основе железа: Справочник. Под ред. Банных О.А., Дриц М.Е. М.: Металлургия, 1986. 440с.

93. *Володин В.Н., Рузахунова Г.С., Храпунов В.Е. и др.* Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-никель// Компл. исп. мин. сырья, 2010. №3. С. 76-86.

94. *Рузахунова Г.С., Володин В.Н., Храпунов В.Е., Акчулакова С.Т.* О дистилляционном разделении кадмия с примесью никеля при низком давлении// Межд. научн.-практ. конф. «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития».- Навои, Узбекистан. 2010. С.104-105.

95. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Рузахунова Г.С., Марки И.А.* Укрупненные испытания непрерывного процесса рафинирования кадмия с высоким содержанием никеля// Цвет. металлы. 2012. №4. С.32-36.

96. *Александров Б.Н., Дукин В.В.* Влияние примесей на остаточное электросопротивление кадмия// ЖЭТФ. 1972. Т.63. №2. С.648-659.

97. *Conant D.R., Houseman B.L.* EMF and Vapor Pressure Measurements of Cadmium Activities Dilute Solutions of Palladium in Cadmium// J. Electrochem. Soc. 1980. v.127, №8. P.1721-1725.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ КАДМИЯ

### I. Изменение энтропии смешения двойных сплавов кадмия

Таблица I.1. Система Cd-Na

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Na}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Na}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	натрий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,68	30,32	4,54
0,8	0,2	3,94	17,08	6,57
0,7	0,3	6,35	9,70	7,36
0,6	0,4	8,60	5,46	7,35
0,5	0,5	10,47	3,14	6,80
0,4	0,6	11,87	1,97	5,93
0,3	0,7	12,88	1,42	4,86
0,2	0,8	13,91	1,08	3,65
0,1	0,9	16,43	0,67	2,24
0	1	-	0	0

Таблица I.2. Система Cd-K

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{K}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-K}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	калий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,16	12,85	2,33
0,7	0,3	3,52	1,43	2,90
0,5	0,5	3,52	1,00	2,26
0,3	0,7	3,52	1,00	1,76
0,1	0,9	6,35	1,00	1,53
0	1	-	0	0

Таблица I.3. Система Cd-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Cu}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	медь			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,34	18,02	3,01
0,8	0,2	2,30	12,23	4,29
0,7	0,3	3,09	9,81	5,11
0,6	0,4	3,95	8,21	5,65
0,5	0,5	5,13	6,77	5,95
0,4	0,6	6,93	5,31	5,96
0,3	0,7	9,74	3,81	5,59
0,2	0,8	14,21	2,34	4,72
0,1	0,9	21,92	1,03	3,12
0	1	-	0	0

Таблица I.4. Система Cd-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ag}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	серебро			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,08	17,73	2,74
0,8	0,2	1,59	14,54	4,18
0,7	0,3	1,97	13,40	5,40
0,6	0,4	2,26	12,15	6,22
0,5	0,5	4,10	10,40	7,25
0,4	0,6	6,83	8,20	7,65
0,3	0,7	11,43	5,75	7,46
0,2	0,8	18,75	3,35	6,43
0,1	0,9	30,60	1,31	4,24
0	1	-	0	0

Таблица I.5. Система Cd-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Au}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	золото			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,74	49,94	4,33
0,8	0,2	-1,30	10,30	1,02
0,7	0,3	-0,60	-5,50	-2,07
0,6	0,4	2,09	-7,71	-1,83
0,5	0,5	7,12	-4,12	1,50
0,4	0,6	14,52	-0,06	5,77
0,3	0,7	23,95	1,57	8,28
0,2	0,8	34,70	0,358	7,23
0,1	0,9	45,72	-1,66	3,08
0	1	-	0	0

Таблица I.6. Система Cd-Mg

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Mg}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Mg}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	магний			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,89	35,18	4,32
0,8	0,2	2,41	26,63	7,26
0,7	0,3	4,61	20,25	9,30
0,6	0,4	7,49	14,95	10,47
0,5	0,5	11,04	10,55	10,80
0,4	0,6	15,26	7,03	10,32
0,3	0,7	20,22	4,34	9,10
0,2	0,8	26,18	2,38	7,14
0,1	0,9	34,34	1,02	4,35
0	1	-	0	0

**Таблица I.7. Система Cd-Sr**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sr}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sr}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	стронций			
1	0	0	-	0
0,98	0,02	0,16	18,56	0,54
0,96	0,04	0,34	12,79	0,84
0,94	0,06	0,51	9,42	1,05

**Таблица I.8. Система Cd-Ba**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ba}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ba}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	барий			
1	0	0	-	0
0,98	0,02	0,17	-6,47	0,04
0,96	0,04	0,34	-12,23	-0,16
0,94	0,06	0,51	-15,60	-0,45

**Таблица I.9. Система Cd-Zn**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Zn}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Zn}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	цинк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,15	21,32	3,20
0,8	0,2	2,21	15,00	4,77
0,7	0,3	3,32	11,64	5,82
0,5	0,5	6,27	7,20	6,74
0,4	0,6	8,49	5,39	6,63
0,3	0,7	11,58	3,74	6,09
0,2	0,8	16,08	2,26	5,02
0,1	0,9	23,52	0,99	3,24
0	1	-	0	0

**Таблица I.10. Система Cd-Hg**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Hg}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Hg}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	ртуть			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,11	21,46	3,14
0,8	0,2	2,63	12,54	4,62
0,7	0,3	4,36	7,29	5,24
0,6	0,4	6,06	4,10	5,27
0,5	0,5	7,51	2,29	4,90
0,4	0,6	8,55	1,42	4,27
0,3	0,7	9,09	1,12	3,51
0,2	0,8	9,38	1,03	2,70
0,1	0,9	11,00	0,78	1,80
0	1	-	0	0

**Таблица I.11. Система Cd-Ga**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ga}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ga}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	галлий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,59	6,83	1,21
0,8	0,2	1,04	4,04	1,64
0,7	0,3	1,40	2,92	1,86
0,6	0,4	1,72	2,29	1,95
0,5	0,5	2,02	1,88	1,95
0,4	0,6	2,34	1,61	1,90
0,3	0,7	2,78	1,40	1,81
0,2	0,8	3,67	1,16	1,66
0,1	0,9	6,25	0,76	1,31
0	1	-	0	0

Таблица I.12. Система Cd-In

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{In}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-In}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	индий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,66	14,16	2,01
0,8	0,2	1,36	10,23	3,13
0,7	0,3	2,15	7,97	3,90
0,6	0,4	3,09	6,25	4,35
0,5	0,5	4,23	4,80	4,52
0,4	0,6	5,66	3,58	4,41
0,3	0,7	7,56	2,55	4,06
0,2	0,8	10,34	1,68	3,41
0,1	0,9	15,35	0,87	2,32
0	1	-	0	0

Таблица I.13. Система Cd-Tl

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Tl}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Tl}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	таллий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,88	19,14	0,27
0,8	0,2	1,86	13,38	4,15
0,7	0,3	2,97	10,01	5,07
0,6	0,4	4,25	7,62	5,59
0,5	0,5	5,76	5,76	5,76
0,4	0,6	7,62	4,25	5,59
0,3	0,7	10,01	2,97	5,07
0,2	0,8	13,38	1,86	4,15
0,1	0,9	19,14	0,88	2,7
0	1	-	0	0

Таблица I.14. Система Cd-Ce

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ce}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ce}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	церий			
1	0	0	-	0
0,984	0,016	0,13	-161,43	-2,45

Таблица I.15. Система Cd-Er

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Er}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Er}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	эрбий			
1	0	0	-	0
0,988	0,012	0,13	29,60	0,49

Таблица I.16. Система Cd-Sn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sn}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sn}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	олово			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,75	15,02	2,18
0,8	0,2	1,57	10,31	3,32
0,7	0,3	2,44	7,77	4,04
0,6	0,4	3,39	6,03	4,44
0,5	0,5	4,46	4,69	4,57
0,4	0,6	5,77	3,59	4,46
0,3	0,7	7,56	2,61	4,09
0,2	0,8	10,31	1,72	3,44
0,1	0,9	15,51	0,86	2,33
0	1	-	0	0

Таблица I.17. Система Cd-Pb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pb}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	свинец			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,62	26,28	3,18
0,7	0,3	3,47	14,49	6,79
0,5	0,5	7,91	7,73	7,82
0,3	0,7	14,02	3,61	6,73
0,1	0,9	24,99	0,98	3,38
0	1	-	0	0

Таблица I.18. Система Cd-As

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{As}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-As}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	мышьяк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,86	21,15	2,89
0,8	0,2	1,25	18,85	4,77
0,7	0,3	2,18	16,25	6,40
0,65	0,35	2,96	14,55	7,02

Таблица I.19. Система Cd-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sb}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	сурьма			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,89	19,55	2,75
0,7	0,3	2,52	12,26	5,44
0,5	0,5	5,11	8,44	6,77
0,3	0,7	11,06	4,62	6,55
0,1	0,9	26,13	1,15	3,65
0	1	-	0	0

Таблица I.20. Система Cd-Bi

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Bi}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Bi}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	висмут			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,66	21,20	2,72
0,7	0,3	3,04	11,27	5,51
0,5	0,5	6,50	5,96	6,23
0,3	0,7	11,12	2,80	5,30
0,1	0,9	19,71	0,92	2,80
0	1	-	0	0

Таблица I.21. Система Cd-CdCl<sub>2</sub>

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{CdCl_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	хлорид кадмия			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	14,86	0,37	0,95
0,08	0,92	8,03	0,80	1,37
0,12	0,88	3,41	1,28	1,53
0,16	0,84	1,99	1,82	1,85

Таблица I.22. Система Cd-CdBr<sub>2</sub>

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{CdBr_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	бромид кадмия			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	14,22	0,35	0,90
0,08	0,92	8,30	0,76	1,36
0,12	0,88	4,13	1,23	1,58
0,16	0,84	0,78	1,76	1,60

**Таблица I.23. Система Cd-CdI<sub>2</sub>**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdI_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	йодид кадмия			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	10,04	0,35	0,74
0,08	0,92	3,63	0,74	0,97
0,12	0,88	0,96	1,16	1,14

**Таблица I.24. Система Cd-Ni**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ni}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ni}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	никель			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,20	-7,37	-0,55
0,8	0,2	-1,38	1,62	-0,78
0,7	0,3	-3,25	7,32	-0,08
0,6	0,4	-4,28	9,40	1,19
0,5	0,5	-3,78	8,84	2,53

**Таблица I.25. Система Cd-Pd**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Pd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pd}^{смеш}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	палладий			
1,0	0	0	-	0
0,98	0,02	0,19	47,31	1,13
0,965	0,035	0,33	41,94	1,78
0,94	0,06	0,33	41,94	2,82
0,90	0,10	0,33	41,94	4,49
0,86	0,14	0,33	41,94	6,15

**II. Изменение энтальпии смешения двойных сплавов кадмия**

**Таблица II.1. Система Cd-Cu**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Cu}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Cu}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	медь			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-2,53	-20,83	-4,36
0,8	0,2	-4,63	-8,23	-5,35
0,7	0,3	-6,28	-3,12	-5,33
0,6	0,4	-7,50	-0,81	-4,82
0,5	0,5	-8,28	0,17	-4,05
0,4	0,6	-8,62	0,46	-3,17
0,3	0,7	-8,51	0,42	-2,26
0,2	0,8	-7,98	0,24	-1,40
0,1	0,9	-7,00	0,07	-0,64
0	1	-	0	0

**Таблица II.2. Система Cd-Ag**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ag}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ag}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	серебро			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-1,06	-8,46	-1,80
0,8	0,2	-1,73	-4,32	-2,25
0,7	0,3	-2,18	-2,94	-2,41
0,6	0,4	-2,52	-2,30	-2,43
0,5	0,5	-2,90	-1,83	-2,34
0,4	0,6	-3,46	-1,38	-2,21
0,3	0,7	-4,34	-0,91	-1,94
0,2	0,8	-5,67	-0,47	-1,51
0,1	0,9	-7,60	-0,14	-0,88
0	1	-	0	0

Таблица П.3. Система Cd-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Au}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Au}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	золото			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,84	-8,14	-1,70
0,8	0,2	-4,23	-33,65	-10,12
0,7	0,3	-7,62	-37,86	-16,69
0,6	0,4	-9,87	-30,73	-18,22
0,5	0,5	-10,60	-19,78	-15,19
0,4	0,6	-10,29	-10,06	-10,15
0,3	0,7	-10,28	-4,24	-6,05
0,2	0,8	-12,80	-2,52	-4,57
0,1	0,9	-20,92	-2,66	-4,49
0	1	-	0	0

Таблица П.4. Система Cd-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Zn}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Zn}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	цинк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,47	8,02	1,06
0,8	0,2	0,87	5,65	1,76
0,7	0,3	1,28	4,40	2,20
0,6	0,4	1,79	3,46	2,44
0,5	0,5	2,48	2,61	2,52
0,4	0,6	3,44	1,83	2,46
0,3	0,7	4,75	1,13	2,25
0,2	0,8	6,51	0,55	1,82
0,1	0,9	8,78	0,15	1,10
0	1	-	0	0

Таблица П.5. Система Cd-Hg

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Hg}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Hg}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	ртуть			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0	-7,17	-0,72
0,8	0,2	-0,08	-6,76	-1,42
0,7	0,3	-0,34	-5,99	-2,04
0,6	0,4	-0,89	-4,99	-2,53
0,5	0,5	-1,83	-3,85	-2,84
0,4	0,6	-3,26	-2,69	-2,92
0,3	0,7	-5,27	-1,61	-2,71
0,2	0,8	-7,93	-0,73	-2,17
0,1	0,9	-11,19	-0,15	-1,26
0	1	-	0	0

Таблица П.6. Система Cd-Tl

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Tl}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Tl}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	таллий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,28	6,54	0,91
0,8	0,2	0,64	4,45	1,34
0,7	0,3	1,07	3,13	1,69
0,6	0,4	1,59	2,17	1,82
0,5	0,5	2,18	1,44	1,81
0,4	0,6	2,85	0,89	1,68
0,3	0,7	3,60	0,49	1,42
0,2	0,8	4,43	0,21	1,06
0,1	0,9	5,33	0,05	0,58
0	1	-	0	0

**Таблица П.7. Система Cd-Ce**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ce}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ce}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	церий			
1	0	0	-	0
0,984	0,016	0	-273,13	-4,37

**Таблица П.8. Система Cd-Er**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Er}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Er}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	эрбий			
1	0	0	-	0
0,988	0,012	0	-8,47	-1,02

**Таблица П.9. Система Cd-Pb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Pb}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Pb}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	свинец			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,07	10,84	1,03
0,8	0,2	0,35	8,57	1,99
0,7	0,3	1,14	6,21	2,66
0,6	0,4	2,22	4,20	3,01
0,5	0,5	3,50	2,63	3,06
0,4	0,6	4,89	1,48	2,85
0,3	0,7	6,31	0,72	2,39
0,2	0,8	7,65	0,27	1,74
0,1	0,9	8,84	0,05	0,93
0	1	-	0	0

**Таблица П.10. Система Cd-As**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{As}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-As}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	мышьяк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,46	-14,15	-1,83
0,8	0,2	-1,27	-9,50	-2,92
0,7	0,3	-2,45	-5,96	-3,50
0,65	0,35	-3,15	-4,50	-3,62

**Таблица П.11. Система Cd-Sb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sb}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Sb}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	сурьма			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,04	-10,61	-0,07
0,7	0,3	-1,37	-5,34	-2,56
0,5	0,5	-4,47	-0,63	-2,55
0,3	0,7	-6,68	1,02	-1,29
0,2	0,8	-5,98	0,81	-0,55
0,1	0,9	-2,95	0,31	-0,02
0	1	-	0	0

**Таблица П.12. Система Cd-Ni**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ni}^{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ni}^{смеш}$ , кДж/моль
кадмий	никель			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-3,69	-45,02	-7,82
0,8	0,2	-8,44	-16,95	-10,14
0,7	0,3	-12,85	-3,37	-9,10
0,6	0,4	-15,91	2,49	-8,55
0,5	0,5	-17,08	4,01	-6,53



### III. Изменение энтропии испарения двойных сплавов кадмия

Таблица III.1. Система Cd-Na

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Na}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Na}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	натрий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	85,58	58,16	91,40
0,8	0,2	74,27	71,40	88,55
0,7	0,3	63,29	78,78	86,93
0,6	0,4	52,90	83,02	86,11
0,5	0,5	43,15	85,34	85,82
0,4	0,6	33,96	86,51	85,87
0,3	0,7	25,17	87,06	86,11
0,2	0,8	16,57	87,40	86,49
0,1	0,9	8,03	87,81	87,07
0	1	-	88,48	88,48

Таблица III.2. Система Cd-K

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{K}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-K}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	калий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,61	71,39	93,19
0,8	0,2	94,26	79,95	91,39
0,7	0,3	93,20	82,81	90,08
0,6	0,4	93,20	83,24	89,22
0,5	0,5	93,20	83,24	88,22
0,4	0,6	93,20	83,24	87,22
0,3	0,7	93,20	83,24	86,23
0,2	0,8	93,20	83,24	85,23
0,1	0,9	90,41	83,24	83,96
0	1	-	84,24	84,96

Таблица III.3. Система Cd-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Cu}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	медь			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,43	90,14	94,90
0,8	0,2	94,47	95,93	94,76
0,7	0,3	93,68	98,35	95,08
0,6	0,4	92,82	99,95	95,67
0,5	0,5	91,64	101,39	96,52
0,4	0,6	89,84	102,85	97,65
0,3	0,7	87,02	104,35	99,15
0,2	0,8	82,56	105,82	101,17
0,1	0,9	74,84	107,13	103,90
0	1	-	108,16	108,16

Таблица III.4. Система Cd-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ag}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	серебро			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,69	86,29	94,75
0,8	0,2	95,18	89,49	94,04
0,7	0,3	94,80	90,63	93,55
0,6	0,4	94,12	91,87	93,22
0,5	0,5	92,67	93,62	93,14
0,4	0,6	89,94	95,83	93,47
0,3	0,7	85,34	98,27	94,39
0,2	0,8	78,02	100,68	96,14
0,1	0,9	66,17	102,72	99,07
0	1	-	104,03	104,03

**Таблица III.5. Система Cd-Au**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Au}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	золото			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	97,51	57,85	93,54
0,8	0,2	98,07	97,49	97,96
0,7	0,3	97,37	113,29	102,15
0,6	0,4	94,68	115,49	103,01
0,5	0,5	89,65	111,90	100,78
0,4	0,6	82,25	107,85	97,61
0,3	0,7	72,82	106,22	96,20
0,2	0,8	62,07	107,43	98,35
0,1	0,9	51,05	109,45	103,62
0	1	-	107,79	107,79

**Таблица III.6. Система Cd-Mg**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Mg}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Mg}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	магний			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,88	64,52	92,75
0,8	0,2	94,36	73,06	90,10
0,7	0,3	92,16	79,45	88,35
0,6	0,4	89,28	84,75	87,47
0,5	0,5	85,73	89,14	87,44
0,4	0,6	81,51	92,67	88,20
0,3	0,7	76,55	95,36	89,72
0,2	0,8	70,59	97,31	91,97
0,1	0,9	62,43	98,68	95,05
0	1	-	99,70	99,70

**Таблица III.7. Система Cd-Sr**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sr}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sr}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	стронций			
1	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,60	70,65	96,08
0,96	0,04	96,43	76,41	95,63
0,94	0,06	96,26	79,78	95,27
0	1	-	103,17	103,17

**Таблица III.8. Система Cd-Ba**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ba}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ba}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	барий			
1	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,60	97,76	96,63
0,96	0,04	96,43	103,52	96,71
0,94	0,06	96,26	106,89	96,89
0	1	-	130,29	130,29

**Таблица III.9. Система Cd-Zn**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Zn}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Zn}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	цинк			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,62	78,83	93,44
0,7	0,3	93,44	88,52	91,97
0,5	0,5	90,50	92,95	91,73
0,3	0,7	85,19	96,41	93,04
0,2	0,8	80,69	97,89	94,45
0,1	0,9	73,25	99,16	96,57
0	1	-	100,15	100,15

Таблица III.10. Система Cd-Hg

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Hg}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Hg}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	ртуть			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,66	76,51	93,74
0,8	0,2	94,14	85,43	92,39
0,7	0,3	92,41	90,68	91,89
0,6	0,4	90,72	93,88	91,98
0,5	0,5	89,26	95,68	92,47
0,4	0,6	88,22	96,55	93,22
0,3	0,7	87,68	96,85	94,10
0,2	0,8	87,39	96,95	95,03
0,1	0,9	85,77	97,20	96,05
0	1	-	97,98	97,98

Таблица III.11. Система Cd-Ga

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ga}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ga}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	галлий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,18	100,96	96,66
0,8	0,2	95,73	103,75	97,33
0,7	0,3	95,37	104,87	98,22
0,6	0,4	95,05	105,5	99,23
0,5	0,5	94,75	105,90	100,33
0,4	0,6	94,43	106,18	101,48
0,3	0,7	93,99	106,39	102,67
0,2	0,8	93,10	106,63	103,92
0,1	0,9	90,52	107,03	105,38
0	1	-	107,79	107,79

Таблица III.12. Система Cd-In

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{In}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-In}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	индий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,11	87,81	95,28
0,8	0,2	95,41	91,74	94,68
0,7	0,3	94,62	93,99	94,43
0,6	0,4	93,68	95,72	94,50
0,5	0,5	92,54	97,17	94,85
0,4	0,6	91,11	98,39	95,48
0,3	0,7	89,21	99,41	96,35
0,2	0,8	86,43	100,29	97,52
0,1	0,9	81,42	101,10	99,13
0	1	-	101,97	101,97

Таблица III.13. Система Cd-Tl

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Tl}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Tl}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	таллий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,89	72,11	93,51
0,8	0,2	94,91	77,87	91,50
0,7	0,3	93,80	81,24	90,03
0,6	0,4	92,52	83,63	88,96
0,5	0,5	91,01	85,49	88,25
0,4	0,6	89,15	87,00	87,86
0,3	0,7	86,76	88,28	87,82
0,2	0,8	83,39	89,39	88,19
0,1	0,9	77,63	90,37	89,10
0	1	-	91,25	91,25

**Таблица III.14. Система Cd-Ce**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ce}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ce}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	церий			
1	0	96,77	-	96,77
0,984	0,016	96,65	265,80	100,90

**Таблица III.15. Система Cd-Er**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Er}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Er}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	эрбий			
1	0	96,77	-	96,77
0,988	0,012	96,67	56,99	96,19

**Таблица III.16. Система Cd-Sn**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sn}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sn}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	олово			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,02	86,92	95,11
0,8	0,2	95,20	91,63	94,49
0,7	0,3	94,33	94,18	94,28
0,6	0,4	93,38	95,92	94,40
0,5	0,5	92,31	97,26	94,78
0,4	0,6	91,00	98,37	95,42
0,3	0,7	89,21	99,34	96,30
0,2	0,8	86,46	100,23	97,47
0,1	0,9	81,26	101,08	99,10
0	1	-	101,94	101,94

**Таблица III.17. Система Cd-Pb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Pb}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pb}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	свинец			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,15	65,11	93,05
0,7	0,3	93,30	76,90	88,38
0,5	0,5	88,86	83,67	86,27
0,3	0,7	82,75	87,79	86,28
0,1	0,9	71,78	90,44	88,59
0	1	-	91,42	91,42

**Таблица III.18. Система Cd-As**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{As}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-As}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	мышьяк			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,81	129,20	99,15
0,8	0,2	95,30	131,50	102,54
0,7	0,3	94,27	134,10	106,20
0,65	0,35	93,38	135,80	108,23

**Таблица III.19. Система Cd-Sb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sb}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	сурьма			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,88	45,17	90,81
0,7	0,3	94,25	52,46	81,71
0,5	0,5	91,66	56,28	73,97
0,3	0,7	85,71	60,10	67,78
0,1	0,9	70,64	63,57	64,27
0	1	-	64,72	64,72

**Таблица III.20. Система Cd-Bi**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Bi}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Bi}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	висмут			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,11	72,97	93,79
0,7	0,3	93,73	82,91	90,48
0,5	0,5	90,27	88,22	89,24
0,3	0,7	85,65	91,37	89,66
0,2	0,8	82,40	92,40	90,40
0,1	0,9	77,06	93,26	91,64
0	1	-	94,18	94,18

**Таблица III.21. Система Cd-CdCl<sub>2</sub>**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdCl_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	хлорид кадмия			
0	1	-	107,80	108,80
0,04	0,96	82,14	107,43	106,42
0,08	0,92	88,97	107,01	105,56
0,12	0,88	93,59	106,53	104,97
0,16	0,84	95,01	105,99	104,23

**Таблица III.22. Система Cd-CdBr<sub>2</sub>**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdBr_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	бромид кадмия			
0	1	-	122,86	122,86
0,04	0,96	82,65	122,51	120,92
0,08	0,92	88,58	122,11	119,42
0,12	0,88	92,75	121,63	118,17
0,16	0,84	96,10	121,10	117,10

**Таблица III.23. Система Cd-CdI<sub>2</sub>**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdI_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	йодид кадмия			
0	1	-	163,09	163,09
0,04	0,96	86,73	162,74	159,70
0,08	0,92	93,14	162,36	156,82
0,12	0,88	95,81	161,93	154,00

**Таблица III.24. Система Cd-Ni**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ni}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ni}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	никель			
1	0	192,60	-	192,60
0,9	0,1	192,40	225,49	195,71
0,8	0,2	193,98	216,50	198,48
0,7	0,3	195,85	210,76	200,24
0,6	0,4	196,89	208,73	201,62
0,5	0,5	196,38	209,28	202,83

**Таблица III.25. Система Cd-Pd**

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Pd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pd}^{исп}$ , Дж/(моль·К)
кадмий	палладий			
1,0	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,58	60,98	95,87
0,965	0,035	96,44	66,68	95,40
0,94	0,06	96,44	66,68	94,66
0,90	0,10	96,44	66,68	93,47
0,86	0,14	96,44	66,68	92,28

IV. Изменение энтальпии испарения двойных сплавов кадмия

Таблица IV.1. Система Cd-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Cu}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	медь			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	103,10	203,18	113,11
0,8	0,2	105,20	229,04	129,97
0,7	0,3	106,85	246,55	148,76
0,6	0,4	108,07	260,37	168,99
0,5	0,5	108,85	271,98	190,42
0,4	0,6	109,19	282,03	212,89
0,3	0,7	109,09	290,86	236,33
0,2	0,8	108,55	298,69	260,66
0,1	0,9	107,57	305,64	285,83
0	1	-	311,81	311,81

Таблица IV.2. Система Cd-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ag}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ag}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	серебро			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	101,63	265,67	118,03
0,8	0,2	102,30	261,52	134,15
0,7	0,3	102,75	260,15	149,97
0,6	0,4	103,09	259,50	165,65
0,5	0,5	103,47	259,04	181,25
0,4	0,6	104,03	258,58	196,76
0,3	0,7	104,91	258,12	212,15
0,2	0,8	106,24	257,68	227,39
0,1	0,9	108,17	257,34	242,42
0	1	-	257,20	257,20

Таблица IV.3. Система Cd-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Au}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Au}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	золото			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	101,55	353,60	126,76
0,8	0,2	104,80	379,11	159,66
0,7	0,3	108,19	383,32	190,73
0,6	0,4	110,44	376,19	216,74
0,5	0,5	111,17	365,23	238,20
0,4	0,6	110,86	355,52	257,65
0,3	0,7	110,85	349,70	278,04
0,2	0,8	113,37	347,97	301,05
0,1	0,9	121,49	348,12	325,45
0	1	-	345,46	345,46

Таблица IV.4. Система Cd-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Zn}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Zn}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	цинк			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	100,10	110,09	101,10
0,8	0,2	99,70	112,46	102,25
0,7	0,3	99,29	113,70	103,62
0,6	0,4	98,78	114,65	105,13
0,5	0,5	98,09	115,49	106,79
0,4	0,6	97,13	116,27	108,62
0,3	0,7	95,82	116,98	110,63
0,2	0,8	94,06	117,56	112,86
0,1	0,9	91,78	117,96	115,34
0	1	-	118,11	118,11

**Таблица IV.5. Система Cd-Hg**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Hg}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Hg}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	ртуть			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	100,57	68,90	97,40
0,8	0,2	100,65	68,48	94,21
0,7	0,3	100,91	67,72	90,95
0,6	0,4	101,46	66,71	87,56
0,5	0,5	102,40	65,58	83,99
0,4	0,6	103,83	64,41	80,18
0,3	0,7	105,84	63,34	76,08
0,2	0,8	108,50	62,45	71,66
0,1	0,9	111,76	61,88	66,87
0	1	-	61,73	61,73

**Таблица IV.6. Система Cd-Tl**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Tl}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Tl}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	таллий			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	100,29	153,41	105,60
0,8	0,2	99,93	155,87	111,12
0,7	0,3	99,50	157,41	116,87
0,6	0,4	98,98	158,52	122,80
0,5	0,5	98,39	159,37	128,88
0,4	0,6	97,72	161,02	135,70
0,3	0,7	96,97	161,51	142,15
0,2	0,8	96,14	160,86	147,92
0,1	0,9	95,24	161,08	154,50
0	1	-	161,19	161,19

**Таблица IV.7. Система Cd-Ce**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ce}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ce}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	церий			
1	0	100,57	-	100,57
0,984	0,016	100,57	661,76	109,55

**Таблица IV.8. Система Cd-Er**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Er}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Er}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	эрбий			
1	0	100,57	-	100,57
0,988	0,012	100,57	355,56	103,63

**Таблица IV.9. Система Cd-Pb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Pb}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	свинец			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	100,63	173,45	107,91
0,8	0,2	100,22	175,72	115,32
0,7	0,3	99,43	178,08	123,02
0,6	0,4	98,35	180,09	131,05
0,5	0,5	97,07	181,66	139,37
0,4	0,6	95,68	182,80	147,95
0,3	0,7	94,27	183,57	156,58
0,2	0,8	92,92	184,02	165,80
0,1	0,9	91,74	184,23	173,95
0	1	-	184,29	184,29

**Таблица IV.10. Система Cd-As**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{As}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-As}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	мышьяк			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	101,33	145,68	105,76
0,8	0,2	101,84	141,04	109,68
0,7	0,3	103,02	137,49	113,36
0,65	0,35	103,72	136,03	115,03

**Таблица IV.11. Система Cd-Sb**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sb}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Sb}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	сурьма			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	100,53	134,03	103,88
0,7	0,3	101,94	128,76	109,99
0,5	0,5	105,04	124,05	114,55
0,3	0,7	107,25	122,40	117,86
0,2	0,8	106,55	122,61	119,40
0,1	0,9	103,52	123,11	121,15
0	1	-	123,42	123,42

**Таблица IV.12. Система Cd-Ni**

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ni}^{исп}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ni}^{исп}$ , кДж/моль
кадмий	никель			
1	0	101,57	-	101,57
0,9	0,1	104,99	432,24	137,71
0,8	0,2	109,52	404,16	168,45
0,7	0,3	113,76	390,59	196,81
0,6	0,4	116,70	384,72	223,91
0,5	0,5	117,77	383,20	250,49

**Оглавление**

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Введение</b> .....	5
<b>1. Системы кадмия с металлами I группы</b> .....	19
<b>1.1 Системы кадмия со щелочными металлами</b> .....	19
Система кадмий-литий .....	19
Система кадмий -натрий .....	21
Система кадмий-калий .....	25
Система кадмий -рубидий .....	29
Система кадмий-цезий .....	31
<b>1.2 Системы кадмия с металлами IB подгруппы</b> .....	34
Система кадмий-медь .....	34
Система кадмий-серебро .....	41
Система кадмий-золото .....	46
<b>2. Системы кадмия с металлами II группы</b> .....	51
<b>2.1 Системы кадмия со щелочноземельными металлами</b> .....	51
Система кадмий-бериллий .....	51
Система кадмий-магний .....	51
Система кадмий-кальций .....	54
Система кадмий-стонций .....	57
Система кадмий-барий .....	60
<b>2.2 Системы свинца металлами IIB подгруппы</b> .....	63
Система кадмий-цинк .....	63
Система кадмий-ртуть .....	69
<b>3. Системы кадмия с металлами III группы</b> .....	76
<b>3.1 Системы кадмия с элементами IIIA подгруппы</b> ..	76
Система кадмий-бор .....	76
Система кадмий-алюминий .....	76
Система кадмий-галлий .....	78
Система кадмий-индий .....	82
Система кадмий-таллий .....	84
<b>3.2 Системы кадмия с металлами IIIB подгруппы</b> ..	91
Система кадмий-скандий .....	91



Система кадмий-иттрий .....	93
Система кадмий-лантан .....	95
Система кадмий-церий .....	97
Система кадмий-празеодим .....	101
Система кадмий-неодим .....	103
Система кадмий-прометий .....	105
Система кадмий-самарий .....	107
Система кадмий-европий .....	109
Система кадмий-гадолиний .....	111
Система кадмий-тербий .....	114
Система кадмий-диспрозий .....	116
Система кадмий-гольмий .....	118
Система кадмий-эрбий .....	121
Система кадмий-тулий .....	124
Система кадмий-иттербий .....	126
Система кадмий-лютеций .....	128
Система кадмий-актиний .....	130
Система кадмий-торий .....	132
Система кадмий-протактиний .....	135
Система кадмий-уран .....	137
Система кадмий-нептуний .....	139
Система кадмий-плутоний .....	141
Система кадмий-америций .....	143
<b>4. Системы кадмия с элементами IV группы ... ..</b>	<b>146</b>
<b>4.1 Системы кадмия с элементами IVA подгруппы ..</b>	<b>146</b>
Система кадмий-углерод .....	146
Система кадмий-кремний .....	146
Система кадмий-германий .....	148
Система кадмий-олово .....	151
Система кадмий-свинец .....	153
<b>4.2 Системы кадмия с металлами IVB подгруппы ....</b>	<b>159</b>
Система кадмий-титан .....	159
Система кадмий-цирконий .....	161
Система кадмий-гафний .....	163
<b>5. Системы кадмия с элементами V группы .....</b>	<b>167</b>
<b>5.1 Системы кадмия с элементами VA подгруппы ...</b>	<b>167</b>
Система кадмий-азот .....	167
Система кадмий-фосфор .....	167

Система кадмий-мышьяк .....	169
Система кадмий-сурьма .....	175
Система кадмий-висмут .....	180
<b>5.2 Системы кадмия с металлами VB подгруппы ...</b>	<b>183</b>
Система кадмий-ванадий .....	183
Система кадмий-ниобий .....	184
Система кадмий-тантал .....	184
<b>6. Системы кадмия с элементами VI группы .....</b>	<b>185</b>
<b>6.1 Системы кадмия с элементами VIA подгруппы ...</b>	<b>185</b>
Система кадмий-кислород .....	185
Система кадмий-сера .....	186
Система кадмий-селен .....	189
Система кадмий-теллур .....	192
Система кадмий-полоний .....	194
<b>6.2 Системы кадмия с металлами VIB подгруппы ...</b>	<b>195</b>
Система кадмий-хром .....	195
Система кадмий-молибден .....	195
Система кадмий-вольфрам .....	196
<b>7. Системы кадмия с элементами VII группы .....</b>	<b>197</b>
<b>7.1 Системы кадмия с галогенами .....</b>	<b>197</b>
Система кадмий-хлорид кадмия .....	197
Система кадмий-бромид кадмия .....	199
Система кадмий- йодид кадмия .....	201
<b>7.2 Системы кадмия с металлами VIIB подгруппы...</b>	<b>205</b>
Система кадмий-марганец .....	205
Система кадмий-технеций .....	207
Система кадмий-рений .....	208
<b>8. Системы кадмия с металлами VIII группы .....</b>	<b>209</b>
Система кадмий-железо .....	209
Система кадмий-кобальт .....	209
Система кадмий-никель .....	212
Система кадмий-рутений .....	218
Система кадмий-родий .....	219
Система кадмий-палладий .....	221
Система кадмий-осмий .....	224
Система кадмий-иридий .....	224
Система кадмий-платина .....	225
<b>Заключение .....</b>	<b>228</b>

Литература .....	232
<b>Термодинамические функции двойных сплавов кадмия.....</b>	<b>240</b>
I. Изменение энтропии смешения двойных сплавов кадмия.....	240
II. Изменение энтальпии смешения двойных сплавов кадмия .....	250
III. Изменение энтропии испарения двойных сплавов кадмия .....	255
IV. Изменение энтальпии испарения двойных сплавов кадмия .....	265

**Володин Валерий Николаевич**

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ-ПАР  
В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ КАДМИЯ**

Рецензенты: доктор технических наук *С.А. Квятковский*  
доктор физико-математических наук *Ф.М. Пеньков*

*Утверждено к печати Ученым советом  
Института ядерной физики Комитета по атомной энергии  
МИИТ РК  
и Ученым советом  
АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»*

Подписано в печать 20. 09. 2013.  
Печать офсетная.  
Формат 60x84/16. Усл.п.л. – 17,6 Тираж -500.

Отпечатано ОПНИ - ИЯФ