

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Г.Г. Михайлов
Е.А. Трофимов
А.Ю. Сидоренко

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ЖИДКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Монография



Москва 2014

УДК 669.2 + 541.123
М69

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. *В.П. Быстров* (НИТУ «МИСиС»);
д-р хим. наук, проф. *А.Г. Тюрин* (ФГБОУ ВПО «ЧелГУ»)

Михайлов, Г.Г.

М69 Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами : моногр. / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. – 158 с.

ISBN 978-5-87623-692-0

В монографии рассматриваются термодинамические аспекты взаимодействия примесей металлических расплавов на основе ряда цветных металлов (прежде всего на основе меди, а также алюминия, свинца, кобальта) с образованием различных неметаллических и интерметаллических фаз. Информация о такого рода взаимодействии обобщена в ходе построения диаграмм состояния особого типа – поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM), позволяющих привести микроизменения в составе металла в соответствие с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз.

Рекомендуется научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся теорией высокотемпературных металлургических процессов, физико-химическими исследованиями процессов производства металлов и сплавов.

УДК 669.2 + 541.123

ISBN 978-5-87623-692-0

© Г.Г. Михайлов,
Е.А. Трофимов,
А.Ю. Сидоренко, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Введение.....	6
1. Методика анализа фазовых равновесий на примере системы Cu–Ni–O.....	9
2. Системы с медным расплавом.....	26
2.1. Системы Cu–Sn–O, Cu–Zn–O, Cu–Fe–O.....	26
2.2. Системы Cu–Pb–O, Cu–Pb–Sn–O, Cu–As–O, Cu–Sb–O, Cu–Bi–O.....	44
2.3. Системы Cu–Si–O, Cu–Si–Fe–O, Cu–Mg–O, Cu–Ca–O, Cu–Al–O.....	59
2.4. Системы Cu–S–O, Cu–Ni–S–O.....	71
2.5. Системы Cu–P–O, Cu–Zn–P–O, Cu–Pb–P–O.....	84
3. Системы с расплавами алюминия, кобальта и свинца.....	90
3.1. Системы на основе алюминия.....	90
3.2. Системы на основе кобальта.....	109
3.3. Системы на основе свинца.....	113
Заключение.....	123
Список использованных источников.....	124
Приложения.....	131

ПРЕДИСЛОВИЕ

Построение диаграмм состояния, разработка новых способов термодинамического анализа и моделирование процессов, протекающих в поликомпонентных системах, играют существенную роль в развитии металлургии.

Результаты, полученные при термодинамическом моделировании процессов взаимодействия жидкого металла с сопряженными оксидными и сульфидными фазами, являются основанием для разработки новых и совершенствования существующих высокотемпературных процессов. При этом помимо усложнения химического состава исследуемых систем при моделировании, значительную роль играют совершенствование методов представления результатов исследований, а также методов обобщения постоянно нарастающего объема разнородных экспериментальных результатов, полученных в ходе исследования высокотемпературных систем.

Прогресс термодинамического моделирования при анализе многофазного химического взаимодействия в металлургических системах в нашей стране связан с работами А.Г. Морачевского (СПбПУ), Г.К. Моисеева (ИМЕТ УрО РАН), А.Л. Удовского (ИМЕТ РАН им. Байкова), Г.Ф. Воронина (МГУ), Ю.В. Левинского (МИТХТ им. Ломоносова). Серьезные результаты по развитию методов термодинамического анализа металлургических процессов получены в работах К.В. Григоровича, А.Я. Стомахина, Г.И. Котельникова (НИТУ «МИСиС»), А.И. Зайцева, Б.М. Могутнова, Е.Х. Шахпазова (ЦНИИЧермет им. Бардина), В.Я. Дашевского (ИМЕТ РАН им. Байкова), А.А. Казакова (СПбГПУ), А.Г. Тюрина (ЧелГУ), Л.А. Макровец (ЮУрГУ) и многих других. Если исследование фазовых равновесий и их моделирование в системах с жидким железом (сталью) продвинулись достаточно далеко, то в металлургии цветных металлов объем исследований по составам взаимодействующих фаз и температурам в значительной мере сужен. Информация о составе взаимодействующих металлических и неметаллических фаз зачастую либо фрагментарна, либо относится к неполному химическому составу взаимодействующих фаз. В данной монографии на основе уже опубликованной информации о фазовых равновесиях, результатов собственных экспериментов и расчетов сделана попытка разработать метод обобщения и систематизации термодинамических данных о ре-

акциях всех компонентов, входящих в систему, путем построения особых диаграмм – поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ). Знание координат ПРКМ позволяет решать задачи о глубине рафинирования жидкого металла от примесей, устанавливать последовательность чередования неметаллических фаз при изменении состава металла и температуры, природу взаимодействия металла с футеровкой, газовой атмосферой. В процессе построения ПРКМ проводятся обобщение, анализ и согласование больших объемов разнородной информации:

- о термодинамических свойствах индивидуальных веществ;
- об активностях компонентов металлических и неметаллических расплавов сложного состава;
- о диаграммах состояний металлических и неметаллических систем;
- о составе неметаллических и интерметаллических образований, обнаруживаемых в сложных сплавах;
- о возможностях практического использования результатов расчетов.

Актуальность работ подобного плана связана с тем, что современная практика цветной металлургии характеризуется вовлечением в переработку зачастую бедного и неоднородного первородного и большого объема вторичного сырья, необходимостью повышения полноты и комплексности использования сырьевых ресурсов по основным компонентам и снижением уровня отходов.

Сложность поставленных задач потребовала развития расчетных методик, визуализации полученных результатов и расширение баз данных, используемых для моделирования фазовых равновесий.

Отдельные части монографии были подготовлены к печати при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект АВЦП РНП №2.1.2/375, ТК №П1540 и П2448), а также при поддержке РФФИ (гранты №04-03-32081-а, 07-08-00365-а, 07-08-12092-офи, 10-03-96061-р_урал_а, 11-08-офи-м-2011, 13-08-00545-а, 13-03-00539-а).

Авторы выражают признательность инженеру кафедры физической химии О.В. Самойловой за помощь в микрорентгеноспектральных исследованиях образцов экспериментальных плавок.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные и производственные данные, связанные с распределением компонентов между металлическими, оксидными и сульфидными расплавами, как правило, приведены по отношению к одному компоненту или к фиксированным условиям. При этом зачастую не приводится полного состава взаимодействующих фаз. В связи с этим такие данные даже невозможно сопоставить друг с другом и тем более описать полную картину влияния состава взаимодействующих фаз на поведение элементов в ходе плавки. В этом плане отсутствует систематика даже на термодинамическом уровне. Для того чтобы построить более или менее системную картину сложного взаимодействия компонентов в рафинировочных плавках цветной металлургии, необходимо построить диаграммы состояния, связывающие составы жидкого металла с составами сопряженных неметаллических фаз. При проведении термодинамических расчетов имеется возможность, с одной стороны, использовать имеющиеся отрывочные данные, с другой – получить достаточно полную информацию о влиянии температуры и состава взаимодействующих фаз на конечный результат физико-химического процесса [1–3].

Несмотря на появление новых способов и вариантов пирометаллургического получения и рафинирования цветных металлов, исследование различных аспектов взаимодействия «жидкий металл–сопряженные сложные фазы (шлак, штейн, твердые халькогениды и галогениды, интерметаллические соединения)» не теряет актуальности.

В данной монографии рассматриваются в основном фазовые превращения, связанные с металлургией меди.

Идет ли речь о традиционном способе получения черновой меди, включающем последовательные стадии выплавки штейна, его конвертирования с целью получения белого штейна и затем конвертирования в ходе получения медного расплава, или рассматриваются перспективные, ресурсосберегающие процессы, в рамках которых черновую медь получают из концентратов непрерывно, с использованием теплоты окисления самих концентратов (процессы «Норанда», «Мицубиси», «Оутокумпу», плавка Ванюкова и др. [4]) – результативность этих процессов: состав черновой меди, степень извлечения полезных элементов из сырья и даже энергетический баланс плавки в значительной степени определяется термодинамическими особенностями взаимодействия металла со штейном, шлаком, футеровкой и газом.

Особенно эффективным может оказаться использование термодинамического моделирования в ходе совершенствования именно новых, автогенных процессов. В этом случае термодинамическое моделирование может помочь, например, в поиске подходов к решению проблемы таких технологий, связанных с реализацией в рамках одного процесса всех этапов получения черновой меди.

На результаты следующего за процессом получения черновой меди – процесса ее огневого рафинирования особое влияние оказывает фазовый состав продуктов взаимодействия компонентов медного расплава с газовой фазой, флюсами и футеровкой рафинировочной печи.

С целью увеличения глубины рафинирования медного расплава процесс рафинирования обычно проводят при возможно более низких температурах, не значительно превышающих температуру плавления меди. Но при этом может происходить гетерогенизация меде-рафинировочного шлака: выделение из его состава частиц твердых веществ, которые значительно снижают жидкоподвижность шлака, что способствует увеличению потерь меди со шлаком в ходе его скачивания. Кроме того, выделение продуктов рафинирования в виде твердых частиц препятствует удалению этих веществ из объема металла. С целью «разжижения» меде-рафинировочного шлака, а также с целью повышения его окислительных свойств предложено добавлять соли щелочных металлов, что негативно сказывается на состоянии футеровки рафинировочной печи [5].

Особый интерес в этой области представляет изучение взаимного влияния различных элементов, растворенных в медном расплаве, на состав продуктов их окисления. Наряду с простыми оксидами в этом случае образуются сложные оксиды: шпинели, «слюдки» и т.п., которые существенно меняют характер протекающих в металле окислительных процессов.

Поиск новых составов рафинировочных флюсов, определение оптимальных режимов процессов рафинирования – задачи, эффективное решение которых невозможно без тщательного исследования фазовых равновесий, реализующихся между металлическим расплавом и сопряженными с ним сложными по составу фазами. Термодинамическое моделирование – важная составляющая часть такого исследования.

Другой, перспективной с точки зрения применения термодинамического моделирования, задачей является поиск оптимальных способов и режимов раскисления анодной меди по окончании окислительной стадии огневого рафинирования. Работы в этом направлении должны способствовать достижению наибольшей глубины раскисле-

ния, и при этом загрязнение металла элементами-раскислителями должно быть сведено к минимуму. Кроме того, необходимо исключить возможность восстановления ранее окисленных примесей.

Схожие, хотя и имеющие свою специфику задачи необходимо решать при глубоком раскислении меди (в том числе и с применением вакуумирования) с целью получения бескислородных ее марок, а также при раскислении меди, идущей на выплавку медных сплавов. Фосфор, литий, бор, карбиды, комплексные раскислители, применяемые в таких процессах, дают в ходе реакций компонентов металла сложные, до настоящего времени недостаточно изученные продукты взаимодействия. Фильтрация медного расплава с целью очистки от неметаллических включений через магнезит, алунд, плавленые фториды; дегазация обработкой хлористыми солями; процесс введения в медь легирующих элементов [6]; электрошлаковый переплав меди и ее сплавов [7], в ходе которого медь очищается как от неметаллических (оксидных, углеродистых и сульфидных) включений, так и от микропримесей цветных металлов, – во всех этих случаях термодинамическое моделирование (в частности, предлагаемый в настоящей работе метод построения поверхностей растворимости компонентов в металле – ПРKM) может оказаться полезным в ходе разработки технологических решений, направленных на снижение потерь меди, других полезных элементов и реагентов, на увеличение срока службы оборудования и футеровки печей, на экономию энергоресурсов и повышение качества производимого металла.

В связи со всем вышеуказанным, представляется актуальной поставленная в предлагаемой работе задача систематизации обширного, накопленного в этой области материала посредством построения ПРKM ряда практически значимых систем. Такие системы имеют ряд особенностей, обусловивших необходимость существенного изменения методики расчета. Вид диаграмм, полученных в ходе проведенных работ, отличается от общепринятого вида диаграмм типа $x-T$. Это связано и с различной растворимостью неметаллов (кислорода, галогенов, серы, углерода и т.д.) в цветных металлах, и с присутствием в составе сопряженных фаз не только оксидов и сульфидов, но и галогенидов, а также нерастворимых в жидком металле тугоплавких интерметаллидов.

Помимо теоретических исследований в тексте работы приводятся некоторые результаты экспериментального изучения фазовых равновесий в рассмотренных системах металлических расплав–сложные фазы. Эти результаты сопоставлены с результатами термодинамических расчетов.

1. МЕТОДИКА АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Cu–Ni–O

К настоящему времени в литературе представлено значительное количество данных о термодинамических свойствах металлических расплавов системы Cu–Ni–O. Изучено поведение компонентов этой системы в процессе окислительного рафинирования меди [8–18]. Однако эти данные, во-первых, неоднозначны и, во-вторых, приведены для ограниченных интервалов концентраций и температур, что ограничивает их использование для анализа процессов, происходящих в системе, если изменятся условия, при которых они были получены. Вышесказанное следует отнести также и к работам, посвященным теоретическому определению равновесных концентраций никеля и кислорода в жидкой меди [19–21].

Одна из наиболее удачных попыток такого рода расчетов представлена в работах Литвинова и др. [21, 22]. Определялись равновесные условия сосуществования растворенных в жидкой меди никеля и кислорода. При этом считалось, что медный расплав находится в равновесии с твердым оксидом никеля. В работе проводится сравнение полученных результатов с данными промышленных плавов на Норильском горно-металлургическом комбинате. При этом не учитывается влияние компонентов шлака на активность оксида никеля в меде-рафинировочных шлаках, что вместе с вышеупомянутым делает такое сравнение недостаточно корректным в том случае, если медный расплав не находится одновременно в равновесии с твердым оксидом никеля и оксидным расплавом.

По данным Козлова и др. [23], при окислении никельсодержащей меди в отсутствие других элементов в системе образуются только Cu_2O и NiO . Последнее означает, что в равновесии с металлическим расплавом системы Cu–Ni–O могут находиться оксидные фазы, определенные на диаграмме состояния Cu_2O – NiO . Данные о диаграмме состояния двойной системы Cu_2O – NiO приведены в справочнике [24]. Согласно данным этой работы диаграмма Cu_2O – NiO – эвтектического типа, с температурой эвтектического превращения 1218 °С. Состав точки эвтектики: Ni – 2,3 % ат., O – 34,3 % ат., Cu – 63,4 % ат.

В соответствии с этими данными в системе Cu–Ni–O в условиях существования металлического расплава принципиально возможны варианты фазовых равновесий, представленные на рис. 1.1.

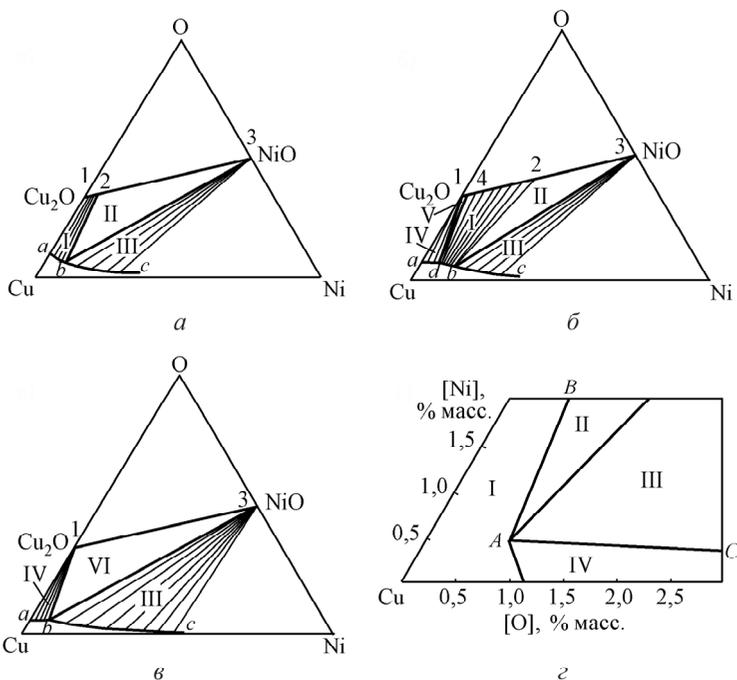


Рис. 1.1. Схемы фазовых равновесий в системе Cu–Ni–O:
a – $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$; *b* – $T = 1230\text{ }^{\circ}\text{C}$; *c* – $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$; *d* – $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]

Пониманию схем такого рода способствует их сопоставление с диаграммами состояния двойных систем. Диаграммы состояния двойных неметаллических систем (координаты многих из них рассчитаны в настоящей работе с использованием данных прил. 1) размещены в основной части текста. Материал по диаграммам состояния двойных металлических систем, заимствованный главным образом из справочника [34], представлен в прил. 2. В частности, в этом приложении приводятся данные по диаграммам состояния систем Cu–O и Cu–Ni.

Изотерма растворимости никеля и кислорода на схемах рис. 1.1 нанесена условно. Составы равновесных оксидных фаз нанесены без учета отклонения от стехиометрии в системе Cu–O.

На рис. 1.1, *a* ($T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) в области I в равновесии находятся металл состава *ab* и оксидный расплав (Cu₂O, NiO), состав которого задан на линии 12. В области II металл состава *b* находится в равно-

веси с оксидным расплавом (точка 2) и твердым NiO (точка 3). В области III металл, состав которого задан линией *bc*, находится в равновесии с оксидом никеля (точка 3). Согласно диаграмме, представленной на рис. 1.1, *a* и других подобных рисунках, различные по составу металлические расплавы с изменяющейся активностью компонентов находятся в равновесии с соединением одного и того же постоянного состава.

Разумеется, в действительности речь должна идти об определенной области гомогенности твердых оксидных соединений, находящихся в равновесии с металлическим расплавом. Однако поскольку такие области, как правило, весьма узки, а, кроме того, зачастую отсутствуют надежные данные относительно их пределов, мы сочли целесообразным допустить такое упрощение картины фазовых равновесий – считать, что в равновесии с металлом находится твердое соединение стехиометрического состава.

На рис. 1.1, *б* ($T = 1230\text{ }^{\circ}\text{C}$) схема усложняется. Появляются дополнительные области: область IV, в которой жидкий металл находится в равновесии с твердым Cu_2O , и область V, в которой металл состава *d* находится в равновесии с оксидным расплавом (точка 4) и твердым Cu_2O (точка 1). Такой вид имеет эта схема в интервале температур $1218\dots 1240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ниже этих температур точки 2 и 4, а также *b* и *d* совмещаются, область оксидных расплавов (I) исчезает, и диаграмма принимает вид, изображенный на рис. 1.1, *в* для $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь в области III в равновесии с металлом находится твердый NiO, в области IV – твердый куприт, в области VI металл состава, характеризуемого точкой *b*, находится в равновесии с твердыми оксидами никеля и меди.

Интересно сопоставить рис. 1.1, *в* со схемой, приводимой в работе [23] (рис. 1.1, *з*). Согласно этой схеме при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе имеются четыре области составов, различающихся поведением оксидов никеля и меди. В области I при низкой окисленности расплава меди независимо от концентрации в нем никеля, фазы оксидов меди и никеля отсутствуют. Область II диаграммы является областью наиболее эффективного удаления никеля. При достижении некоторого предела насыщения расплава меди кислородом в массе расплава меди образуется твердый оксид никеля, который в производственных условиях (при наличии легкоплавкого шлака) всплывает и ассимилируется шлаком. В области III при росте степени окисленности меди из расплава меди наряду с оксидом никеля выделяется Cu_2O . При низких концентрациях никеля в меди (об-

ласть IV) удаление никеля за счет окисления не происходит, так как металл находится в равновесии с чистым Cu_2O . Очевидно, что области IV, VI, III и область, ограниченная линиями abc и Cu-Ni на нашей схеме, аналогичны областям IV, III, II и I соответственно на схеме, заимствованной из работы [23].

Помимо прочего, схемы на рис. 1.1 демонстрируют то, как важно для полноценного описания фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu-Ni-O , иметь достоверную информацию о диаграмме состояния оксидной системы $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$.

Для расчета диаграмм состояния оксидных систем в настоящей работе использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов [1], согласно которому активности компонентов в двухкомпонентном расплаве оксидов можно вычислить по формулам

$$\begin{aligned} \lg a_1 &= v_1 \lg x_1 + \frac{v_1 \left[3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2-3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1-3x_1) Q_{1222} \right]}{2,3RT}; \\ \lg a_2 &= v_2 \lg x_2 + \frac{v_2 \left[x_1^3 (1-3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2-3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222} \right]}{2,3RT}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где v_i – число катионов, которые образуются при диссоциации молекулы компонента оксидного расплава, число катионов в молекуле компонента оксидного расплава (для Cu_2O $v = 2$, для NiO $v = 1$), x_1 и x_2 – катионные доли ионов Cu^+ и Ni^{2+} , а Q – энергетические параметры теории. Значения энергетических параметров подбираются таким образом, чтобы результаты расчета линии ликвидус диаграмм состояния максимально соответствовали имеющимся достоверным экспериментальным данным о положении и виде этих линий или хотя бы о положении отдельных их элементов (таких как температуры плавления чистых компонентов, точки эвтектических и перитектических равновесий и т.п.).

Определенные и использованные в данной работе значения Q приведены в табл. П1.1 прил. 1.

Такого рода методика применялась для расчета активностей в системах, по которым имеются экспериментальные данные. При отсутствии надежных экспериментальных данных для расчета активностей компонентов неметаллических расплавов использовалась теория совершенных ионных растворов. В ряде работ [25–29] для расчета ак-

тивностей компонентов шлака использовалась теория фаз с коллективной системой электронов [30–33].

Для расчета координат линий ликвидус в работе использовалась также формула

$$RT \ln a_i = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_i - T_m), \quad (1.2)$$

где a_i – активность компонента оксидного расплава, находящегося в равновесии с чистым твердым компонентом (оксидом); ΔH_m – энтальпия плавления компонента; T_m – температура плавления чистого компонента i ; T_i – температура линии ликвидус (температура перехода твердого компонента в расплав).

Результаты расчета линий ликвидус диаграммы состояния оксидной системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$, осуществленного посредством описанных выше подходов, представлены на рис. 1.2.

На рис. 1.3 показан характер изменения рассчитанных двумя способами значений активностей компонентов оксидного расплава системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$ при $T = 1250$ °С.

В ходе решения системы уравнений, включающих наряду с формулами (1.1) и (1.2) нормировочные соотношения, согласно которым сумма концентраций компонентов оксидного расплава равна 100 %, находятся концентрации компонентов, при которых (для заданной температуры) оксидный расплав находится в равновесии с чистым твердым оксидом, т.е. находятся координаты линии ликвидус.

Необходимые для таких расчетов данные об энтальпиях плавления оксидов сведены в табл. П1.2. прил. 1.

Учитывая вышеизложенное, химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны следующими реакциями:



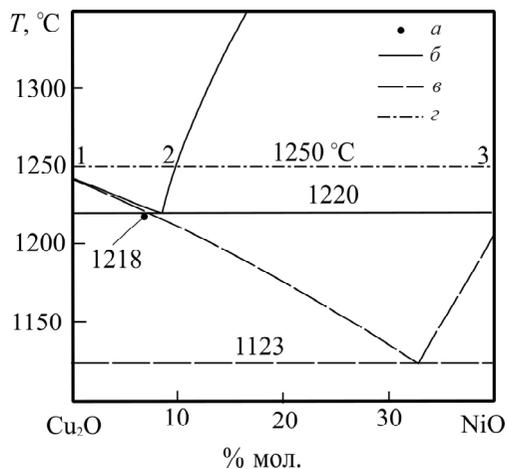


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$:

a – данные о положении точки эвтектики, приведенные в справочнике [24];
б – результаты расчета линии ликвидус с использованием теории субрегулярных ионных растворов; *в* – результаты расчета линии ликвидус с использованием теории совершенных ионных растворов;
з – сечение диаграммы при $T = 1250\text{ °C}$

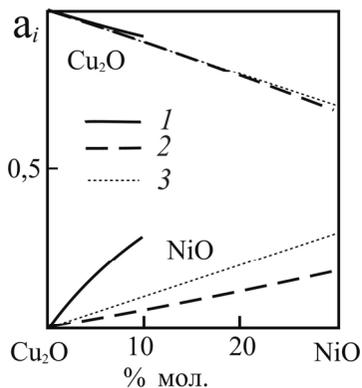


Рис. 1.3. Активности компонентов системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$ при $T = 1250\text{ °C}$:

1 – результаты расчета с использованием теории субрегулярных ионных растворов; *2* – результаты расчета с использованием теории совершенных ионных растворов; *3* – $a_i = x_i$

Зависимости констант равновесия этих реакций от температуры, используемые в расчете, представлены в табл. П1.3 прил. 1. В наших расчетах для реакций (1.4) и (1.6) использованы данные работы [20], а для реакции (1.5) – [23]. Расчет зависимости константы равновесия от температуры для реакции (1.5) был проведен с использованием зависимости константы равновесия от температуры для реакции (1.6), а также данных о температуре и энтальпии плавления NiO. Зависимость константы равновесия реакции (1.3) от температуры также получена нами с использованием данных о температуре и энтальпии плавления твердого оксида.

Уравнения закона действующих масс для реакций (1.3) – (1.6) могут быть записаны в следующем виде:

$$K_{(3)} = a_{[O]} / a_{(Cu_2O)}, \quad (1.7)$$

$$K_{(4)} = a_{[O]}, \quad (1.8)$$

$$K_{(5)} = a_{[O]} a_{[Ni]} / a_{(NiO)}, \quad (1.9)$$

$$K_{(6)} = a_{[O]} a_{[Ni]}. \quad (1.10)$$

Необходимо также записать нормировочные соотношения по составу жидкого металла и оксидного расплава:

$$\begin{aligned} [Cu] + [O] + [Ni] &= 100 \%, \\ x_{(Cu^+)} + x_{(Ni^{2+})} &= 1, \end{aligned} \quad (1.11)$$

а также

$$C_{Cu} + C_O + C_{Ni} = 1 \text{ или } 1,5C_{Cu} + 2C_{Ni} = 1. \quad (1.12)$$

Активности компонентов металлического расплава в приближении Вагнера примут вид

$$\begin{aligned} \lg a_{[O]} &= \lg [O] + e_o^O [O] + e_o^{Ni} [Ni], \\ \lg a_{[Ni]} &= \lg [Ni] + e_{Ni}^{Ni} [Ni] + e_{Ni}^O [O]. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Уравнения (1.7) – (1.13) в сочетании с уравнениями для расчета активностей компонентов оксидного расплава (для такого расчета можно использовать различные модельные теории оксидных расплавов и, в частности, упомянутые выше) позволяют рассчитать составы металла, равновесного с купритом (Cu_2O), оксидом никеля и расплавом этих двух оксидов.

Эти расчеты выполнены по следующему алгоритму:

1. Вычислить при заданной температуре значения констант равновесия соответствующих реакций. В нашем случае (см. рис. 1.1, *a–в*) в области I необходимы константы равновесия реакций (1.3) и (1.5); в области II – (1.3), (1.5), (1.6); в области III – (1.6); в области IV – (1.4); в области V – (1.3) – (1.5); а в области VI – (1.4), (1.6).

2. Задать состав оксидной фазы при заданной температуре из области существования этой фазы на диаграмме состояния (см. рис. 1.2).

3. Вычислить активность кислорода и никеля в металле, используя уравнения (1.7) – (1.10), а если необходимо (когда в равновесии с металлом находится расплав оксидов), то и выражения для активностей компонентов в соответствии с избранной модельной теорией строения оксидных расплавов (в данном случае использовались уравнения (1.1)).

4. По уравнениям (1.13) и известным параметрам взаимодействия (табл. П1.4 прил. 1) вычислить концентрацию кислорода и никеля в металле.

Рассмотрим применение этого алгоритма на следующем примере. Рассчитаем, как меняется состав медного расплава, находящегося в равновесии с оксидными фазами данной системы при $T = 1250$ °C. В области I на рис. 1.1 металл находится в равновесии с оксидным расплавом, принадлежащим линии 12 на рис. 1.2.

Отмечаем точку на этой линии, определяем состав расплава, соответствующий этой точке, и вычисляем активности оксидов никеля и меди в расплаве данного состава (по уравнениям (1.1)). Используя найденные значения констант равновесия реакций (1.3), (1.5) и активности компонентов оксидного расплава, находим активность кислорода в меди (по выражению (1.7)), а затем и активность никеля в меди (формула (1.9)).

Допустим, в равновесии находится жидкий металл, оксидный расплав и оксид никеля (область II на рис. 1.1, *a, б*). Для нахождения состава металла необходимо рассмотреть реакции (1.3), (1.5) и (1.6). Как и в предыдущем случае, находим активности оксидов меди и никеля в оксидном расплаве, соответствующем по составу точке 2

на рис. 1.2, *a* затем решаем получившиеся уравнения и находим активности кислорода и никеля в металле.

В области III (рис. 1.1) в равновесии с медью находится твердый оксид никеля. В этом случае анализируем только реакцию (1.6). Решаем уравнение (1.10) с использованием уравнений (1.13) относительно концентрации кислорода для различных концентраций никеля в металле.

Аналогичным образом определяются и другие элементы поверхности растворимости кислорода в металле (ПРКМ) системы Cu–Ni–O.

Решение необходимых систем уравнений часто осуществляется посредством специально разработанных программ, имеющих ограниченное применение и не предусматривающих автоматического машинного построения рисунка диаграммы. Это обстоятельство заметно утяжеляет, удлинняет процесс построения и повышает риск допуска технической ошибки.

В настоящее время отработана методика применения для расчетов ПРКМ систем на основе цветных металлов программного пакета MathCAD.

MathCAD является математическим редактором, позволяющим проводить разнообразные научные и инженерные расчеты, начиная от элементарной арифметики и заканчивая сложными реализациями численных методов. Благодаря простоте применения, наглядности математических действий, обширной библиотеке встроенных функций и численных методов, возможности символьных вычислений, а также хорошо разработанному аппарату представления результатов (графики самых разных типов, мощные средства подготовки печатных документов и Web-страниц) MathCAD стал к настоящему времени наиболее популярным математическим приложением.

В ходе работы разработаны и созданы стандартные блоки расчета различных элементов ПРКМ (границ областей фазовых равновесий, точек многокомпонентных равновесий, изотерм и изобар) в системе MathCAD. Комбинирование созданных блоков позволяет в короткие сроки составлять в системе MathCAD файл для расчета ПРКМ необходимой исследователю системы. Такой файл включает в себя помимо расчетных блоков, блок автоматического построения «рисунка» ПРКМ по результатам расчета.

Применение использованной методики позволяет не только значительно упростить и ускорить процедуру построения ПРКМ, но и быстро (в течение нескольких минут) проводить полный перерасчет (и «перепостроение») ПРКМ в случае получения более достоверных данных о значениях исходных термодинамических параметров.

В прил. 3 приведен текст файла для расчета ПРKM системы Cu–Ni–O в системе MathCAD.

На рис. 1.4 приводится рассчитанная таким образом ПРKM системы Cu–Ni–O и изотермы растворимости кислорода с никелем в жидкой меди.

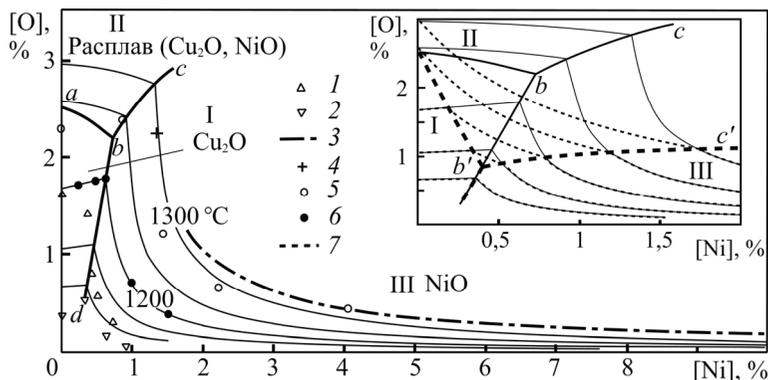


Рис. 1.4. ПРKM системы Cu–Ni–O:

Экспериментальные данные: 1 – В.В. Уточкин и др., 1194 °С [18];
 2 – В.В. Уточкин и др., 1124 °С [18]; 3 – расчет по зависимости,
 экспериментально определенной в работе Б.А. Пичугина и др. [9],
 1200 °С; 4 – W. Leitgeb, 1250 °С [8]; 5 – настоящая работа, 1250 °С;
 6 – настоящая работа, 1200 °С; 7 – результаты расчета с
 использованием теории совершенных ионных растворов

При расчете активностей компонентов оксидного расплава использовались как теория совершенных ионных растворов, так и теория субрегулярных ионных растворов [1]. Параметры последней теории для этой системы, определенные нами по данным справочника [24] с использованием данных о температурах и теплотах плавления веществ (табл. П1.2 прил. 1), приведены в табл. П1.1 прил. 1.

Сравнение результатов расчета с приводимыми в работе [18] данными экспериментов показало, что отклонение жидкого оксидного расплава от стехиометрии в системе Cu–O в первом приближении можно не учитывать.

На линии *ab* (рис. 1.4) определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu₂O и оксидным расплавом (Cu₂O, NiO). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II определены составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. Линия *ab* показывает

составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым оксидом никеля, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым NiO. На линии *bd* определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и никеля. Положение линий *bc* и *bd* хорошо согласуется с данными, представленными в работе [23].

Необходимо отметить, что более распространенным и привычным является представление диаграммы состояния трехкомпонентной системы в виде равностороннего треугольника. Более привычный способ представления результатов облегчает их восприятие без дополнительной подготовки. Этим, однако, и исчерпываются преимущества такого метода отображения результатов расчетов.

Преимущества нашего подхода:

1. Представление диаграммы в прямоугольных координатах позволяет точнее наносить на диаграмму и легче воспринимать количественную информацию о координатах, характеризующих составы металла, находящегося в равновесии с различными сопряженными сложными фазами.

2. Прямоугольные координаты при необходимости позволяют использовать логарифмическую шкалу для концентраций компонентов системы. Это особенно важно при наличии микропримесей. При этом возможно использовать смешанный подход – на диаграмме одной системы для одних компонентов использовать обычную шкалу, для других – логарифмическую.

Таким образом, прямоугольные координаты в большей степени позволяют акцентировать внимание на тех составах металлических расплавов, которые наиболее интересны для рассмотрения качественных изменений, происходящих с составами сложных фаз, равновесных с металлом.

Существует технологический параметр, применяемый для оценки степени удаления того или иного элемента из меди в ходе огневого рафинирования – коэффициент распределения примеси между металлом и шлаком L_{Me} , равный отношению ее концентраций в шлаке и металле. Несмотря на то что значения коэффициента распределения, установленные в процессе производственных экспериментов, зависят не только от термодинамических факторов, но и от кинетики различных процессов, происходящих в ходе рафинирования, степени завершенности этих процессов, а также, несмотря на то, что в работах, посвященных экспериментальному определению коэффициента распределения, как правило, не учитывается возможная гетерогенность шлака, информация о коэффициенте распределения может быть полезна для сопоставления расчетных данных с практикой огневого рафинирования.

Так, согласно работе [23], коэффициент распределения никеля (L_{Ni}) между шлаком и медью выше некоторого предела концентрации никеля, зависящего от температуры, возрастает с увеличением концентрации никеля в меди. Это связывается авторами работы с ограниченной растворимостью NiO в шлаке и образованием оксида никеля в расплаве меди с последующей ассимиляцией этого оксида шлаковым расплавом. Минимальная концентрация никеля, при которой из расплава меди выделяется оксид никеля, по данным разных авторов составляет 0,4...0,5 % при 1150 °С, 0,6...0,7 % при 1200 °С, 0,9...1,0 % при 1250 °С, что в определенной степени соответствует положениям линий *bc* и *bd* на рис. 1.4.

Для проверки приведенного расчета было экспериментально изучено равновесие между никелем и кислородом в медном расплаве в зависимости от состава оксидной фазы. С этой целью в алундовые тигли помещали 10 г смеси меди (ос.ч.), оксида меди (I) (х.ч.) и предварительно подготовленного медно-никелевого сплава (10 %) (табл. 1.1). Помимо этого в тигли помещались по 2 г оксидов, которые, согласно расчетам, должны быть в равновесии с жидким металлом: в первом тигле это было 2 г Cu_2O (х.ч.).

После этого тигли плотно закрывали, помещали в печь сопротивления и выдерживали в течение 2 ч при температуре 1250 °С в атмосфере CO_2 . Затем образцы закаливали в воде и механически разделяли застывший металл, шлак и материал тигля. Образцы металла и шлака анализировали фотоколориметрическим методом на никель и гравиметрическим на медь и кислород. Результаты этих экспериментов (составы металла), а также данные, приведенные в работах [8, 9, 18], представлены на рис. 1.4. Составы оксидных фаз в экспериментах практически не отличаются от рассчитанных равновесных составов (табл. 1.1, где опыты представлены в порядке возрастания концентрации никеля в металле). Исключение составляет первый эксперимент, в котором никель в системе отсутствовал, и где содержание кислорода в шлаке существенно (примерно на 3 %) меньше, чем то, которое должно быть согласно формуле Cu_2O . Такой результат вполне соответствует общеизвестным сведениям о диаграмме состояния системы $Cu-Cu_2O$, согласно которым в жидкой оксидной фазе, сопряженной с металлическим расплавом, наблюдаются некоторые отклонения от стехиометрии. Для других экспериментов содержание кислорода практически равно стехиометрическому (соответствующему присутствию Cu_2O в составе расплава).

Составы конденсированных фаз системы Cu–Ni–O

Оксидная фаза	Элемент	1	2	3	4	5
Исходные составы оксидных фаз, % мол.	[Ni]	0	2,39	50	50	50
	[Cu]	66,7	63,48	0	0	0
	[O]	33,3	34,13	50	50	50
Составы оксидных фаз после опыта, % мол.	[Ni]	0	2,36	49,8	50,04	50,12
	[Cu]	67,7	63,49	0,3	0,05	0,01
	[O]	32,3	34,16	49,9	49,91	49,87

Результаты экспериментов, проведенных по описанной методике (далее будут представлены подобные результаты, полученные для систем Cu–Sn–O, Cu–Zn–O, Cu–Co–O, Cu–Fe–O и Cu–Sb–O), уязвимы для критики. Это связано и с невысокой точностью металлографического определения содержания кислорода в металлической меди, и с проблематичностью достижения равновесия в системах металл–шлак в описанных условиях. Тем не менее и такие результаты позволяют делать некоторые выводы о связи между качественным составом оксидных фаз и количественным составом контактирующего с ними металлического расплава.

В ходе другой серии экспериментов¹ был получен ряд данных, подтверждающих результаты проведенного расчета. Исследование [35] было посвящено изучению составов оксидных включений, образующихся в ходе взаимодействия в медном расплаве при различных соотношениях растворенных кислорода и никеля. Для проведения эксперимента использовались: медь (чистота 99,99 %), никель (чистота 99,99 %), Cu₂O (чистота «о.с.ч.»).

Выплавка образцов проводилась в две стадии. Сначала для каждого состава навеску никеля и половину необходимого количества меди расплавляли в алундовом тигле при температуре 1320...1350 °С. Затем из оставшейся половины навески меди (медной фольги) формировали капсулу, в которую помещали навеску Cu₂O. Закапсулированный оксид меди (I) вводили по кварцевой трубке на нитке в полученный медно-никелевый расплав. После этого понижали температуру расплава до 1200 °С. Расплав выдерживали при этой температуре до тех пор, пока зеркало металла не становилось гладким и спокойным.

¹ В проведении экспериментов принимала участие О.В. Самойлова.

Плавление металла осуществлялось в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Измерение температуры проводили с помощью термопары ВР 5/20.

В табл. 1.2 приведены составы металла, избранные для проведения эксперимента (изотерма для $T = 1200$ °С). Для контроля состава полученных образцов после их выплавки проводили химический анализ проб на общее содержание никеля. Результаты также приведены в табл. 1.2 ($[\text{Ni}]_{\text{хим}}$).

Таблица 1.2

Состав металла, % масс.

Номер образца	[Ni]	$[\text{Ni}]_{\text{хим}}$	[O]
I	0,250	0,220	1,700
II	0,500	0,460	1,750
III	0,620	0,610	1,780
IV	1,000	1,020	0,660
V	1,500	1,550	0,375

Исследование шлифов образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM–6460LV, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии для проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа фирмы Oxford Instruments.

Микрофотография, полученная в ходе изучения образца I, представлена на рис. 1.5. Состав этого образца принадлежит области равновесия металл–чистый твердый Cu_2O на ПРКМ системы Cu–Ni–O. На микрофотографии в металле видны крупные неметаллические включения округлой формы, либо отдельными включениями, либо конгломератами (дендритами), стрелочкой указан участок проведения микрорентгеноспектрального анализа. Результаты анализа приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений, % ат.

Точки проведения микроанализа	[O]	[Ni]	[Cu]
1	32,16	–	67,84
2	31,21	–	68,79
3	33,35	–	66,65
4	48,32	49,97	1,71
5	47,54	50,54	1,92
6	48,49	49,71	1,80

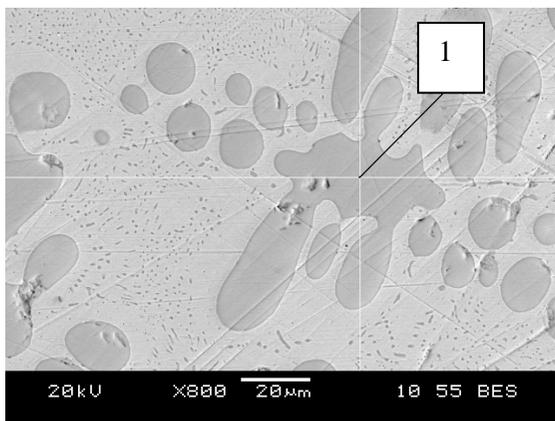


Рис. 1.5. Микрофотография образца I:
1 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (Cu_2O)

Микрофотография образца II приведена на рис. 1.6. В металле, как и при изучении образца I, присутствуют крупные неметаллические включения округлой формы. На микрофотографии стрелочкой указан участок проведения микрорентгеноспектрального анализа, результаты которого представлены в табл. 1.3.

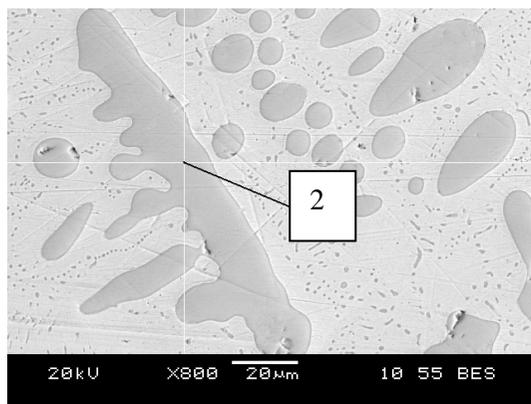


Рис. 1.6. Микрофотография образца II:
2 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (Cu_2O)

Микрофотография образца III приведена на рис. 1.7. Согласно расчетам здесь состав металла принадлежит линии тройного равновесия металл–чистый твердый Cu_2O –чистый твердый NiO на ПРКМ системы Cu-Ni-O . На микрофотографии видны как округлые неметаллические включения Cu_2O , так и четко ограненные (квадратные) включения NiO . Включения обоих типов равномерно распределены по поверхности шлифа.

Микрофотография образца IV (соответствующий ему состав металла принадлежит области равновесия металл–чистый твердый NiO) приведена на рис. 1.8. Неметаллические включения представляют собой «дендритные» образования NiO .

Микрофотография образца V приведена на рис. 1.9. Включения, найденные в образце V, четко огранены, с явно выраженными углами и по составу представляют собой оксид никеля.

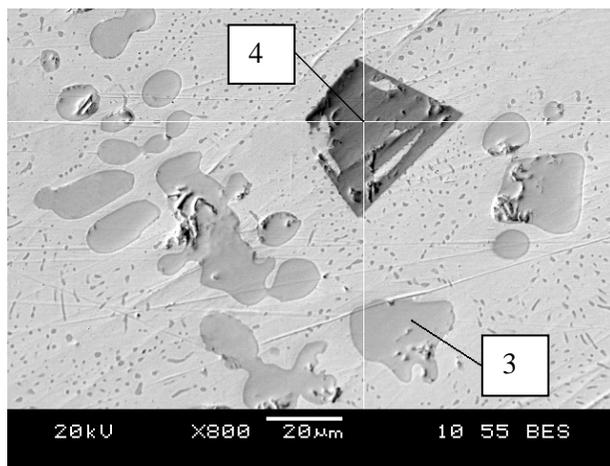


Рис. 1.7. Микрофотография образца III:
3 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (Cu_2O);
4 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (NiO)

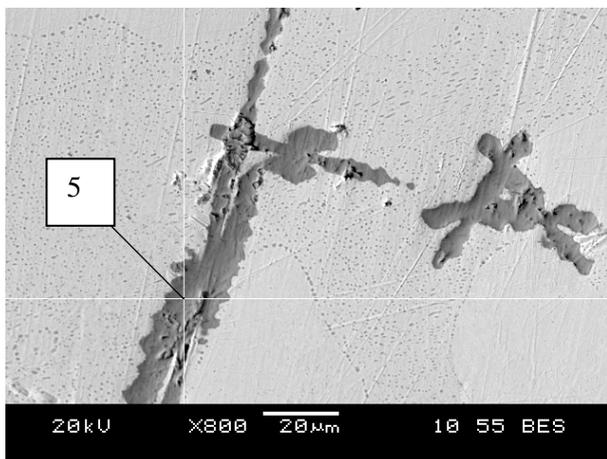


Рис. 1.8. Микрофотография образца IV:
5 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (NiO)

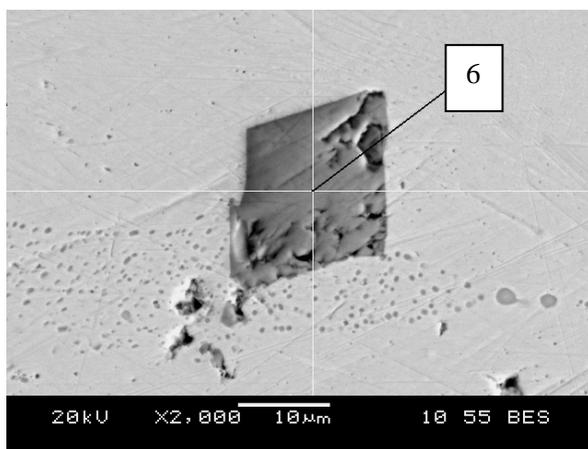


Рис. 1.9. Микрофотография образца V:
6 – точка проведения микрорентгеноспектрального анализа (NiO)

Результаты микрорентгеноспектрального анализа соответствуют виду ПРКМ, представленной на рис. 1.4.

2. СИСТЕМЫ С МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ

2.1. Системы Cu–Sn–O, Cu–Zn–O, Cu–Fe–O

Cu–Sn–O. Олово в значительных количествах может попадать в шихту для выплавки меди из вторичного сырья. Для определения минимальной концентрации олова, которой можно добиться в ходе окислительного рафинирования меди, необходимо провести термодинамический анализ системы Cu–Sn–O путем построения проекции поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) на плоскость составов этой системы в широкой области концентраций примесей и температур.

В работе Козлова В.А. и др. [23] приводятся данные о брутто коэффициенте распределения олова между медным расплавом и гетерогенным шлаком. При концентрации олова 0,01...0,03 % масс. значение этого коэффициента составляет 30–40, возрастая до 160–200 с увеличением концентрации олова в меди. Такое изменение объясняется авторами ограниченной растворимостью SnO₂ в шлаке и выделением этого оксида из шлакового расплава в качестве самостоятельной фазы, а также образованием оксида олова в расплаве меди с последующей его ассимиляцией шлаковым расплавом.

Относительно продуктов взаимодействия в этой системе известно следующее. Существует два оксида олова: SnO₂ и SnO, однако последний нестабилен при температурах свыше 600 °С в окислительной среде, каковой является медерафинировочный шлак или медный расплав, находящийся в равновесии с этим шлаком.

Для проведения расчета ПРKM необходимо знание координат диаграммы состояния системы Cu₂O–SnO₂.

Результаты экспериментального изучения двойной диаграммы состояния этой системы представлены в справочниках [8, 24]. Согласно справочным данным в системе Cu₂O–SnO₂ имеется эвтектика с температурой эвтектического превращения (1223 ± 3) °С. Состав точки эвтектики: Sn – 0,71 % ат., O – 34,00 % ат., Cu – 65,29 % ат. Исходя из этих данных, используя уравнения (1.1) и (1.2), была получена диаграмма состояния системы Cu₂O–SnO₂, представленная на рис. 2.1.

Авторами работы [23] для описания шлаковых систем на основе Cu_2O предлагается использовать теорию совершенных ионных растворов, согласно которой, в частности, SnO_2 рекомендуется представлять в виде комплексного аниона SnO_4^{4-} .

Однако эксперименты показывают отсутствие в шлаке стannатов меди [8, 19, 23], поэтому можно утверждать, что процессы взаимодействия меди и олова с кислородом в данной системе могут быть описаны следующими реакциями:

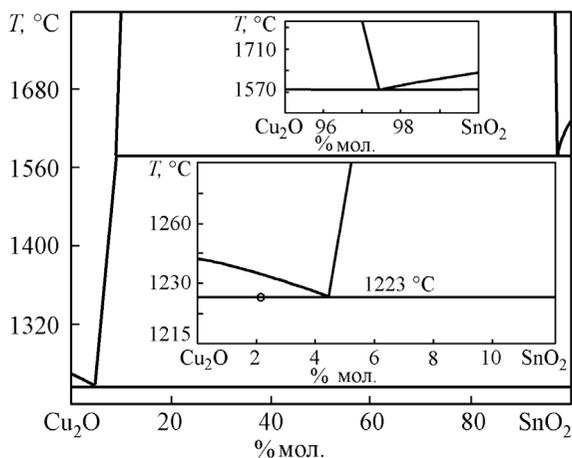
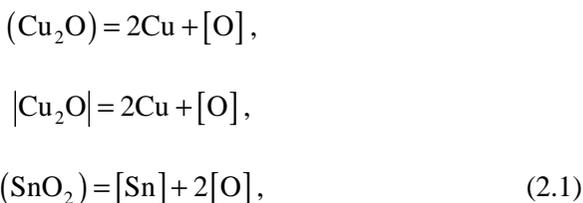


Рис. 2.1. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu_2O – SnO_2

Численные значения температурных зависимостей этих констант равновесия приведены в табл. П1.3 прил. 1. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции (1.15) заимствована из работы Коз-

лова с соавторами [23], а для реакции (1.14) рассчитана нами исходя из величины энтальпии плавления SnO_2 , положения линии ликвидус диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2$ и зависимости константы равновесия для реакции (1.15) от температуры.

На рис. 2.2 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле на плоскость составов системы $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{O}$ и изотермы растворимости кислорода с оловом в жидкой меди. В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II представлены составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом, а в области III – составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым SnO_2 . Линия ab показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (оксиды Sn и Cu). Линия bc демонстрирует составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым оксидом олова. На линии bd определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и олова.

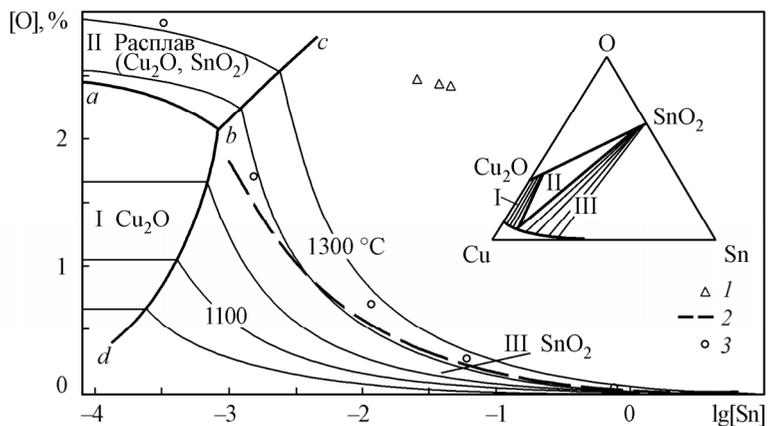


Рис. 2.2. ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{O}$ [36]:

1 – [5], 1250 °C; 2 – расчет по зависимости, экспериментально определенной в работе [9], 1200 °C; 3 – данные настоящей работы, 1250 °C

На рис. 2.2 приведены также результаты (составы металла) наших экспериментов и некоторых других работ. Составы оксидных фаз системы (в порядке возрастания содержания олова в металле) представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Составы оксидных фаз системы Cu–Sn–O

Оксидная фаза	Элемент	1	2	3	4	5
Исходные составы оксидных фаз, % мол.	[Sn]	0,167	1,8	33,3	33,3	33,3
	[Cu]	66,33	65,8	0	0	0
	[O]	33,50	32,2	66,7	66,7	66,7
Составы оксидных фаз после опыта, % мол.	[Sn]	0,17	1,68	33,25	33,32	33,35
	[Cu]	66,33	65,91	0,10	0,01	0,07
	[O]	33,50	32,41	66,65	66,67	66,58

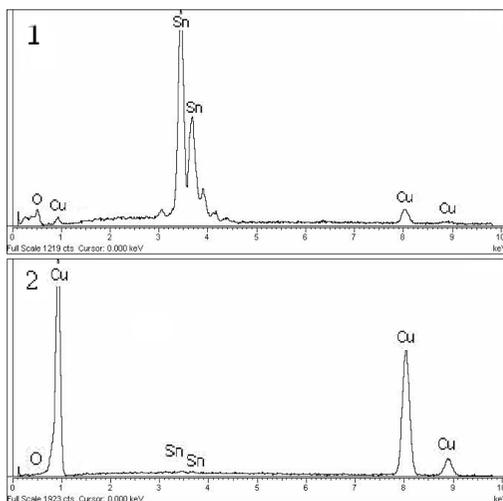
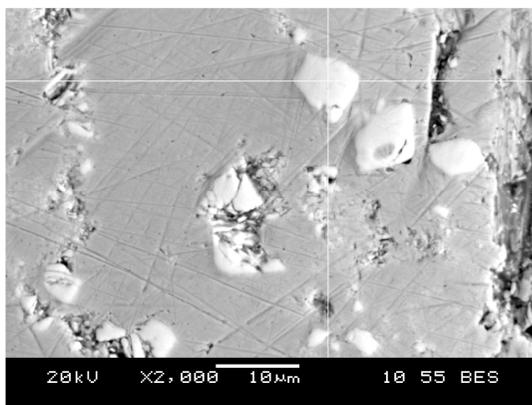
Согласно данным работы [19], более 95 % Sn в расплаве меди с низким содержанием имеет форму неметаллических частиц диоксида олова, не успевших всплыть и усвоиться шлаком. Последнее неизбежно приводит к расхождению результатов расчета и экспериментов. Данный эффект должен отчасти компенсироваться в присутствии элементов, дающих низкоплавкие оксиды, жидкие включения которых способствуют коагуляции твердых частиц SnO₂ и их усвоению шлаком. Ниже будет рассмотрена одна из таких систем (Cu–Sn–Pb–O).

Данные, приведенные в работе [5], существенно отличаются от результатов нашего эксперимента и расчетов. Отличается не только состав металла, но и состав оксидной фазы. Анализируя данные табл. 2.5 из этой работы, можно предположить, что в равновесии с металлом находятся оксидный расплав, в котором преобладает Cu₂O, и твердый SnO₂. Тогда граница *bc* на данной ПРKM должна проходить несколько правее, чем это показано на рис. 2.2. Однако данные работы [5] противоречат не только нашим расчетам и результатам нашего эксперимента, но также и данным других авторов [9].

Существование области III уже при относительно невысоких концентрациях олова в меди подтверждается и данными металлографических исследований [37, 38], согласно которым в меди обнаруживаются включения SnO₂ (рис. 2.3).

Cu–Zn–O. Информация о термодинамических характеристиках компонентов системы Cu–Zn–O, в том числе о равновесных концентрациях цинка и кислорода в жидкой меди, необходима при производстве латуней, а также бронз, содержащих цинк, поскольку от того, насколько полно протекает взаимодействие в этой системе, какие неметаллические продукты образуются при определенных условиях, напрямую зависят качество сплавов, их механическая прочность, электропроводность, триботехнические характеристики [37, 39]. Кроме того, такие сведения необходимы для улучшения технологических параметров процесса

окислительного рафинирования меди от цинка. При этом справедливо утверждение, что данная система недостаточно изучена в плане рассмотрения реализующихся в ней фазовых равновесий. Имеющаяся в литературе информация о термодинамических свойствах компонентов системы Cu–Zn–O [9, 24, 40–43] нуждается в обобщении и анализе именно с таких позиций. Особенно это относится к той области температур, где медь находится в жидком состоянии.



1 – оксидное включение (SnO_2)

Элемент	% масс.	% ат.
[Cu]	$6,67 \pm 0,28$	5,15
[O]	$20,99 \pm 1,2$	64,81
[Sn]	$72,34 \pm 1,12$	30,04

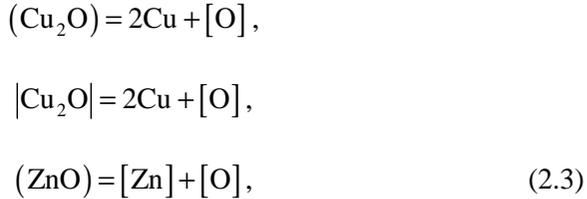
2 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[O]	$0,30 \pm 0,30$	0,85
[Sn]	$0,91 \pm 0,25$	0,49
[Cu]	$98,88 \pm 0,49$	98,66

Рис. 2.3. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu–Sn–O

Диаграмма состояния двойной оксидной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$, рассчитанная с использованием теории совершенных ионных растворов, представлена на рис. 2.4.

Химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны следующими реакциями:



Кроме того, цинк обладает высоким давлением пара, поэтому необходимо рассматривать процесс испарения цинка, растворенного в меди:



Зависимости констант равновесия этих процессов от температуры, используемые в расчете, представлены в табл. П.1.3 прил. 1.

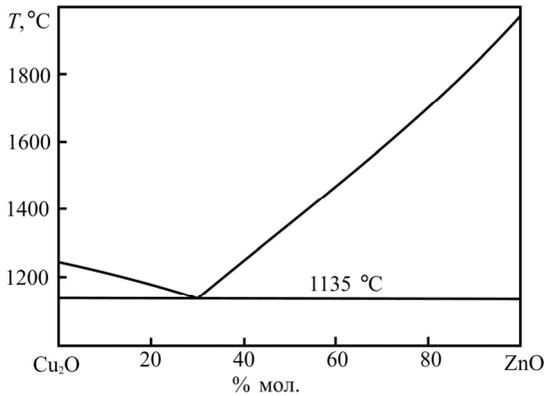


Рис. 2.4. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$

На рис. 2.5 приведены результаты расчета координат ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{O}$. Здесь же приведены изобары, отвечающие составам металла, равновесным с паром цинка при заданном его давлении.

Слева от пересечения с соответствующими изобарами находится область составов металла, равновесного с конденсированными оксидными фазами. Изобары определяют предел растворимости цинка в меди при заданном давлении паров цинка. В точках пересечения изобар с изотермами в равновесии находятся жидкий металл, состав которого отражается положением точки, оксид цинка и пары цинка в составе газовой фазы. Изобара указывает на ограниченность растворимости цинка в меди при данном фиксированном давлении, так как это показано на схеме фазовых равновесий, приведенной на рис. 2.5, а. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (Cu_2O , ZnO). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди; в области II – составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. Линия *bc* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым оксидом цинка, а в области III представлены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым ZnO . На линии *bd* определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и цинка.

На рис. 2.5, б показано положение изотерм растворимости цинка и кислорода в меди при относительно высоких концентрациях цинка (более 0,3 % масс.).

Для проверки результатов приведенного расчета было экспериментально изучено равновесие между цинком и кислородом в зависимости от состава оксидной фазы. Результаты наших экспериментов (составы металла) представлены на рис. 2.5. Кроме того, на рис. 2.5, б приведены данные работы [9]. Данные о составах оксидных фаз системы, полученные в опытах, приведены (в порядке возрастания содержания цинка в металле) в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Составы оксидных фаз системы Cu-Zn-O

Оксидная фаза	Элемент	1	2	3	4
Исходные составы оксидных фаз, % мол.	[Zn]	50	50	50	50
	[Cu]	0	0	0	0
	[O]	50	50	50	50
Составы оксидных фаз после опыта, % мол.	[Zn]	49,83	50,04	49,80	50,09
	[Cu]	0,24	0,05	0,30	0,07
	[O]	49,93	49,91	49,90	49,83

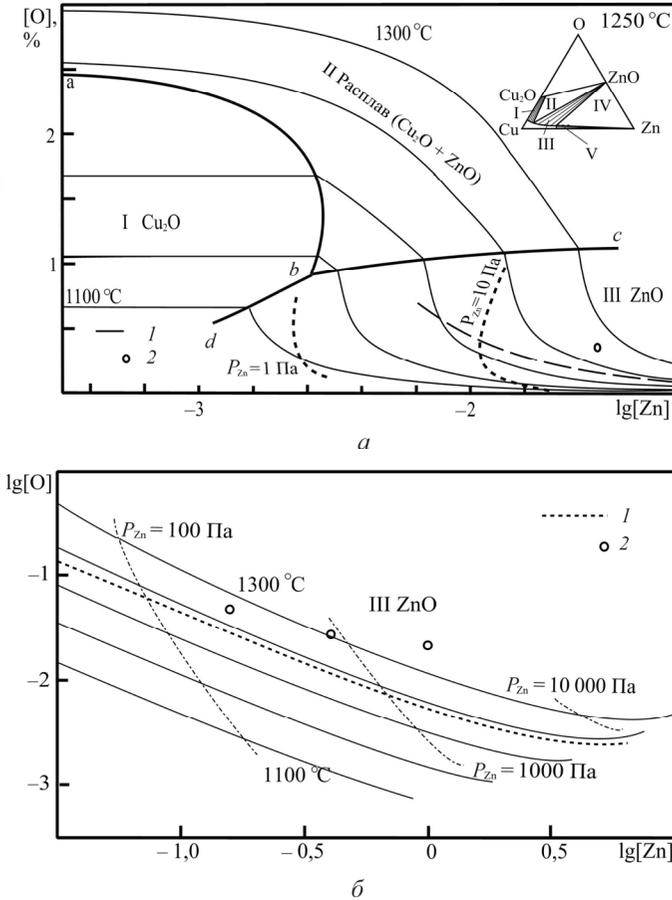


Рис. 2.5. ПРКМ системы Cu–Zn–O [44]:

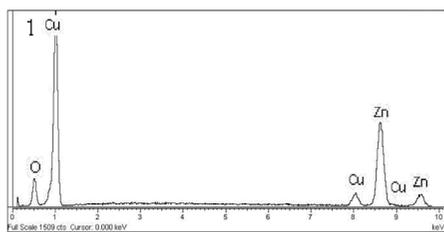
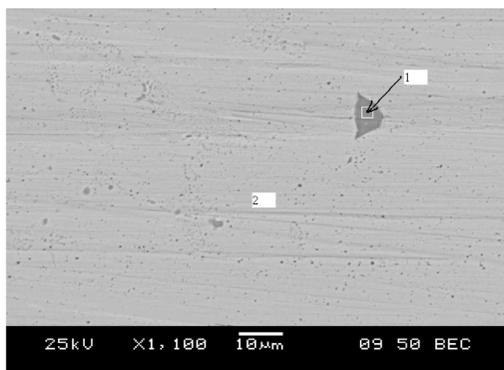
a – общий вид; *б* – область с высоким содержанием цинка;

1 – расчет по зависимости, экспериментально определенной в работе [9], 1200 °С; 2 – экспериментальные данные настоящей работы, 1250 °С

Качественно вид ПРКМ подтверждается данными об образовании неметаллических включений (плен) ZnO в медном расплаве при производстве латуней [37, 39], данными о составе шлака, образующегося на поверхности латуней (он состоит из ZnO, пропитанного металлом [37]), а также тем, что при огневом рафинировании меди (содержание цинка меньше 0,005 %) включения ZnO не обнаруживаются. Поскольку содержание цинка в черновой меди, как правило, невелико, соответственно мало и содержание оксида цинка в меде рафинировоч-

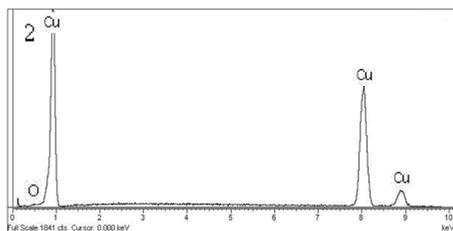
ном шлаке, поэтому выделение ZnO в качестве отдельной, твердой оксидной фазы при рафинировании меди практически не происходит.

Металлографическое и микрорентгеноспектральное изучение образцов металла, проведенное в ходе данной работы, позволило установить наличие как твердых включений ZnO (рис. 2.6), так и включений на основе Cu₂O, в составе которых присутствует оксид цинка (рис. 2.7). Последний вид включений характерен для образцов с низким исходным содержанием цинка и высоким (более 1 %) содержанием кислорода в металле.



1 – оксидное включение (ZnO)

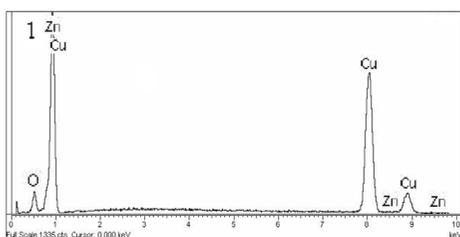
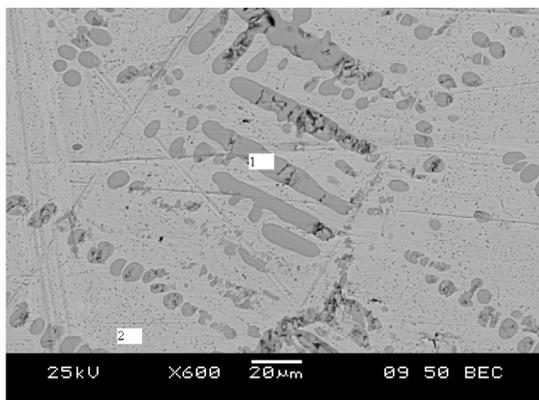
Элемент	% масс.	% ат.
[Cu]	7,82 ± 0,27	4,92
[O]	20,01 ± 0,52	50,37
[Zn]	72,17 ± 0,54	44,71



2 – металл

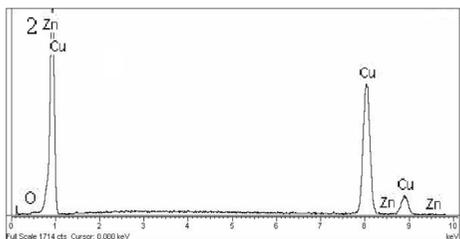
Элемент	% масс.	% ат.
[O]	0,53 ± 0,36	2,07
[Cu]	99,35 ± 0,36	97,83
[Zn]	0,12 ± 0,24	0,10

Рис. 2.6. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu–Zn–O



1 – оксидное включение
($\text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnO}$)

Элемент	% масс.	% ат.
[Zn]	$0,21 \pm 0,21$	0,12
[O]	$11,69 \pm 0,46$	34,61
[Cu]	$88,15 \pm 0,50$	65,27



2 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[Zn]	< 0,05	
[O]	$0,98 \pm 0,33$	3,44
[Cu]	$99,02 \pm 0,41$	96,56

Рис. 2.7. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu–Zn–O при высоком содержании кислорода в металле

Cu–Co–O. В черновой меди, подвергающейся окислительному рафинированию, содержится мало кобальта. Значение коэффициента распределения этого элемента между шлаком и металлом достаточно велико (согласно работе [23] – более 500), поэтому кобальт хорошо ошлаковывается еще на стадии конвертирования черновой меди. Тем не менее, кобальт упоминается рядом авторов [19, 45] в качестве эле-

мента, загрязняющего черновую медь. Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах компонентов системы Cu–Co–O связаны, в основном, с определением влияния кобальта на активность кислорода в жидкой меди [6, 20, 41, 46]. В работах [20, 23] приведены значения, характеризующие зависимость констант равновесия реакций взаимодействия кобальта с кислородом в жидкой меди, находящейся в равновесии с оксидом кобальта. В литературе нет информации относительно диаграммы состояния двойной системы Cu₂O–CoO. По аналогии с двойной системой Cu₂O–NiO можно предположить, что это система эвтектического типа, в которой не образуются сложных оксидов. Диаграмма состояния такой системы, рассчитанная в приближении теории совершенных ионных растворов, представлена на рис. 2.8.

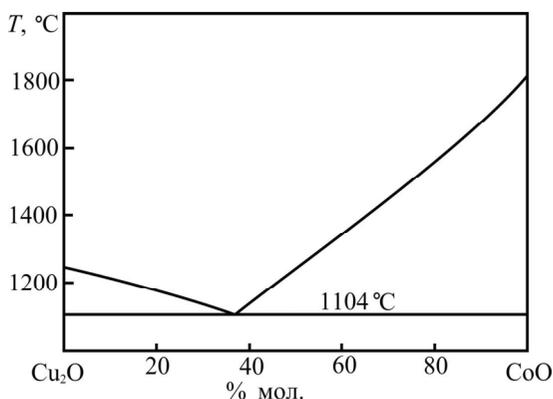


Рис. 2.8. Диаграмма состояния системы Cu₂O–CoO

Химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны реакциями образования твердых оксидов меди и кобальта, а также жидких оксидов этих элементов – компонентов оксидного расплава (см. табл. П1.3 прил. 1).

ПРKM системы Cu–Co–O и изотермы растворимости кислорода с кобальтом в жидкой меди приведены на рис. 2.9. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu₂O и оксидным расплавом (оксиды Co и Cu). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, а в области II – составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. Линия *bc* показывает составы жид-

кого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым оксидом кобальта. Область III демонстрирует составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO. На линии *bd* определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и кобальта.

На рис. 2.9 приведены также результаты проведенных нами экспериментов и данные экспериментов других авторов [47, 48]. Видно, что эти данные в целом удовлетворительно совпадают с расчетными. Составы оксидных фаз в наших экспериментах: в первом опыте (точка *A*) содержание меди в оксидной фазе – 43 % ат. Во втором опыте (точка *B*) в равновесии с металлом находится оксидный расплав (меди – 26 % ат.). В третьем и четвертом опытах (точки *C* и *D*) в равновесии с металлом находится оксид кобальта (Cu – 0,2 % ат. и 0,25 % ат. соответственно).

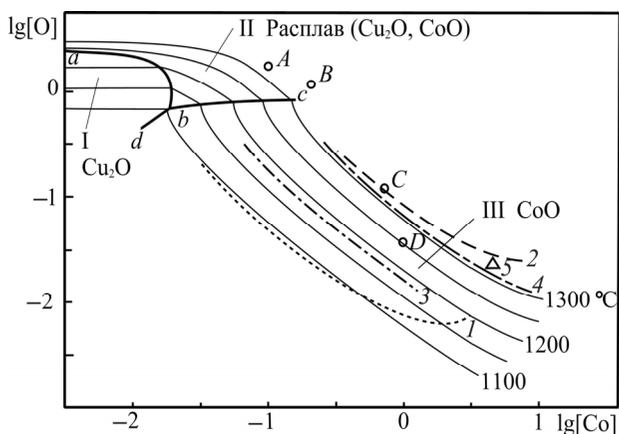


Рис. 2.9. ПКМ системы Cu–Co–O:

- 1* – расчет по зависимости, экспериментально полученной в работе [47], металл в равновесии с твердым CoO, 1100 °C; *2* – то же для 1200 °C; *3* – расчет по константе равновесия, полученной по данным работы [48] и параметрам взаимодействия, использованным в ходе построения ПКМ, металл в равновесии с твердым CoO, 1100 °C;
- 4* – то же для 1200 °C; *5* – точка для 1300 °C из работы [48];
- – экспериментальные данные настоящей работы, 1250 °C

Cu–Fe–O. Оксидные соединения системы Cu–Fe–O образуются в процессе пирометаллургического производства цветных металлов из высокожелезистого сырья. В ряде случаев они осложняют технологию процесса, являются причиной химических потерь извлекаемого

металла. Термодинамический анализ равновесия медный расплав–оксидные фазы в системе Cu–Fe–O необходим как для изучения процесса пирометаллургического рафинирования, так и для оптимизации раскисления меди железом и комплексными раскислителями, содержащими железо, при производстве сплавов на основе меди [49–59]. Данные о составе шлака, находящегося в равновесии с медным расплавом, показывают, что в шлаке могут присутствовать ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} [52–54, 58]. В то же время исключается возможность нахождения медного расплава в равновесии с твердым гематитом (Fe_2O_3). При низких концентрациях железа возможно образование дельтафосфита (CuFeO_2). Согласно расчетам И.С. Куликова [20], образование оксида железа (III) менее вероятно, чем CuFeO_2 . Отмечается, что образование последнего химического соединения возможно лишь при следовых (порядка 10^{-4} %) концентрациях железа в меди.

На рис. 2.10 и 2.11 представлены результаты расчета двойных диаграмм состояния оксидных систем Cu_2O – CuFeO_2 и Cu_2O – FeO соответственно. Для расчета использовалась теория совершенных ионных растворов. При этом считалось, что в первом случае расплав состоит из ионов Cu^+ , Fe^{3+} , O^{2-} , а во втором случае из ионов Cu^+ , Fe^{2+} , O^{2-} . Расчет производился исходя из предположения, что переход гематита в жидкую фазу характеризуется следующими параметрами: $T_m = 1566$ °C, $\Delta H_m = 56,4$ кДж/моль.

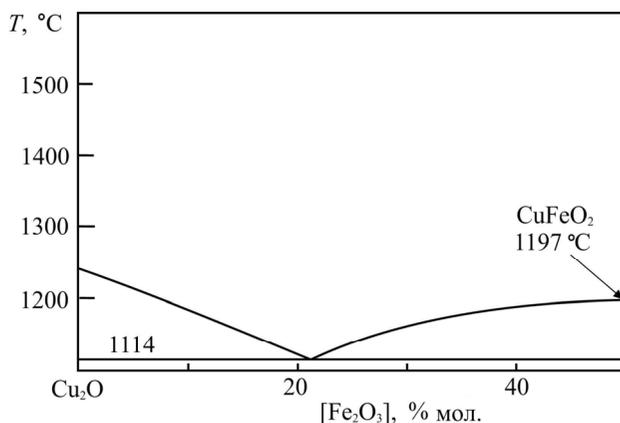


Рис. 2.10. Фрагмент диаграммы состояния системы Cu_2O – Fe_2O_3

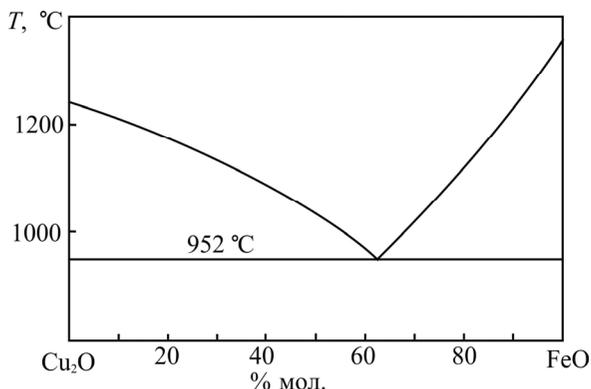
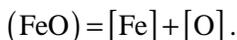
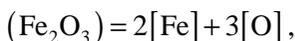
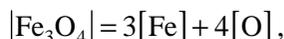
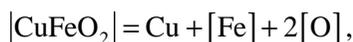
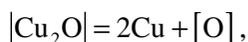
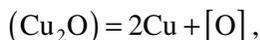


Рис. 2.11. Диаграмма состояния системы Cu₂O–FeO

Учитывая имеющиеся данные об оксидных фазах, принадлежащих этой системе, процессы взаимодействия железа с кислородом в жидкой меди могут быть описаны следующими химическими реакциями:



Температурные зависимости констант равновесия этих реакций приводятся в табл. П1.3 прил. 1.

Результаты расчета координат ПРKM для системы Cu–Fe–O представлены на рис. 2.12. В области I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II жидкая медь находится в равновесии с Cu₂O, в области III – с CuFeO₂, в области IV – с Fe₃O₄, в области V – с FeO.

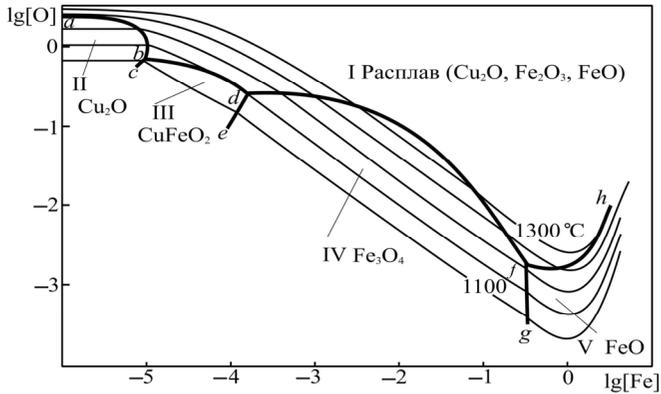


Рис. 2.12. ПРКМ системы Cu–Fe–O [60]

На рис. 2.13 представлены результаты расчета, демонстрирующие то, как меняется состав оксидного расплава, равновесного с жидкой медью, в зависимости от содержания железа в металле при постоянной температуре (в частности, при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

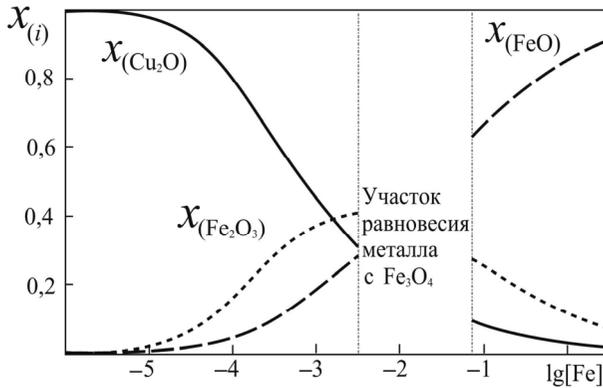


Рис. 2.13. Изменение состава оксидного расплава (выраженного через мольные доли его компонентов), равновесного с жидкой медью в зависимости от содержания железа в металле при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 2.14 нанесены составы оксидного расплава, равновесного с жидким металлом и оксидными твердыми фазами. Составы оксидных расплавов на линии $a'b'd'f'h'$ отвечают заданному равновесию по линии $abdfh$, приведенной на рис.2.12. Так, на линии $a'b'$ заданы со-

ставы расплава, равновесного с Cu_2O и жидким металлом, состав которого определен на линии ab (см. рис. 2.12). На линии $b'd'$ заданы составы расплава, равновесного с дельтафосситом и жидким металлом на линии bd . Расплавы, составы которого определены на линии $d'f'$, находятся в равновесии с магнетитом и металлом на линии df . На линии $f'h'$ заданы составы расплава, равновесного с вюститом и жидким металлом, состав которого определен на линии fh .

На рис. 2.14 показано, что правило определения состава продуктов взаимодействия по ближайшему сечению носит условный характер. Если бы продукты взаимодействия принадлежали бинарным сечениям $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuFeO}_2$, $\text{CuFeO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}$, линия $a'b'd'f'h'$ должна была бы слиться со сторонами трапеции $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuFeO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}$ в концентрационном треугольнике. Положение линии $a'b'd'f'h'$ является примером отклонения от стехиометрических соотношений в тех случаях, когда в качестве продуктов взаимодействия образуются оксиды с переменной валентностью окисляющегося металла. Изменение состава оксидного расплава, соответствующего линии $a'b'd'f'h'$, более наглядно показано на рис. 2.15.

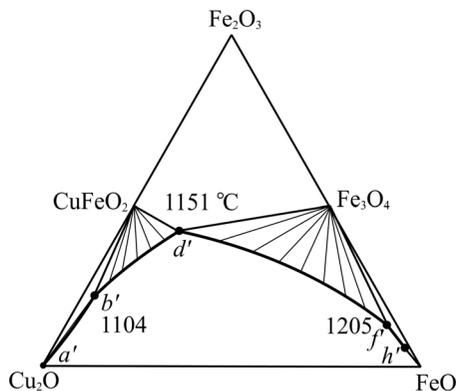


Рис. 2.14. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}$, сопряженной с медным расплавом

Проведенное металлографическое и рентгеноспектральное исследование образцов закаленного металла системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{O}$ (образцы выплавлены при $T = 1200$ °C) позволило обнаружить включения оксидных фаз большинства перечисленных выше типов (рис. 2.16–2.18). Составы включений, представленных на микрофотографиях, приведены в табл. 2.3.

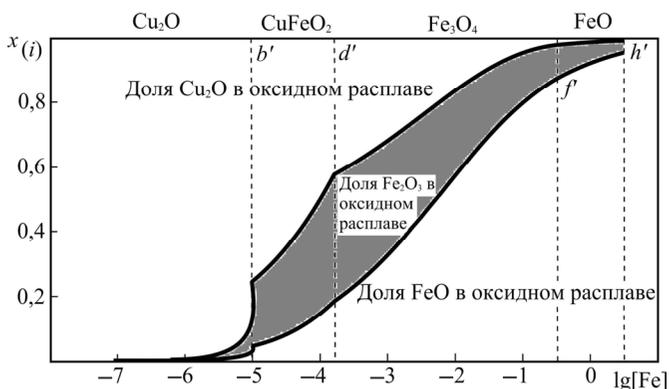


Рис. 2.15. Изменение состава оксидного расплава, равновесного с жидкой медью по линии $a'b'd'f'h'$

Таблица 2.3

**Состав оксидных включений
по данным микрорентгеноспектрального анализа, % ат.**

Состав включений	[Cu]	[Fe]	[O]
CuFeO ₂ (скопления включений на рис. 2.16)	27,32	23,71	48,97
Fe ₃ O ₄ (одиночные включения, пример на рис. 2.17)	2,23	41,59	56,18
Усредненный состав крупного включения на рис. 2.18, а	0,2	47,16	52,65
Fe ₃ O ₄ (темное вкрапление в рамках включения на рис. 2.18, б)	0	43,74	56,26
FeO (матрица включения на рис. 2.18, в)	0	48,47	51,53

Включения CuFeO₂ встречаются группами (рис. 2.16). Металл, в составе которого присутствуют включения данного типа, содержит и мелкие включения эвтектики Cu–Cu₂O, что свидетельствует о достаточно высоком содержании кислорода в металлическом расплаве. Железо в составе металла рядом с включениями CuFeO₂ методом рентгеноспектрального микроанализа не обнаруживается.

Магнетит (Fe₃O₄) в металле с незначительным содержанием кислорода и содержанием железа порядка 0,1 % масс. представлен одиночными, четко ограниченными включениями (пример на рис. 2.17).

При высоком содержании железа в металле (более 1 % масс.) могут образовываться крупные включения (рис. 2.18), состав которых в большей степени соответствует формуле вюстит (FeO). Исследование, проведенное при большом увеличении, позволило установить

гетерогенность включений этого типа. Обнаружено, что в матрице из FeO содержатся кристаллы магнетита (рис. 2.18, б, табл. 2.3), которые, вероятно, образовались в металле в условиях достаточно высокого содержания кислорода. Процесс образования магнетита способствовал снижению концентрации кислорода в медном расплаве, и дальнейший рост включения происходил за счет выделения FeO.

Экспериментальное исследование составов оксидного расплава (область II на рис. 2.12) затруднено из-за неизбежной гетерогенизации включений в ходе закалки образцов.

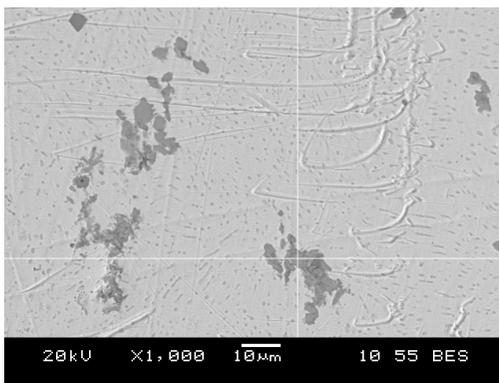


Рис. 2.16. Микрофотография образца металла (система Cu–Fe–O) с обнаруженными включениями CuFeO_2

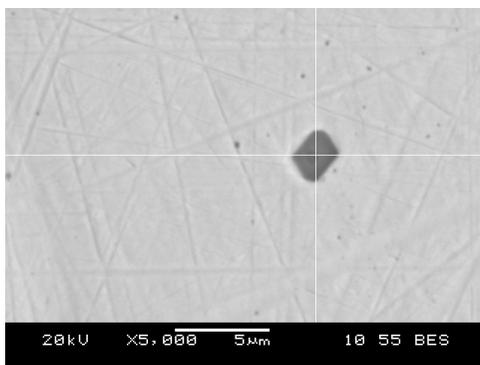
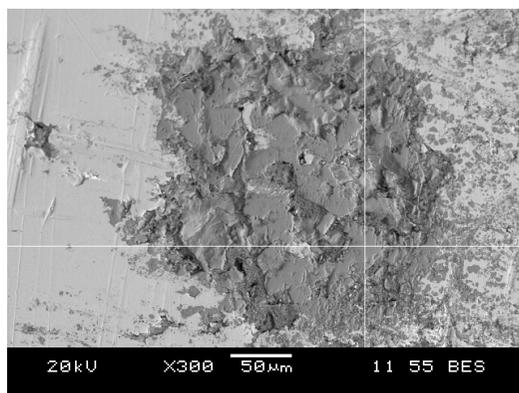
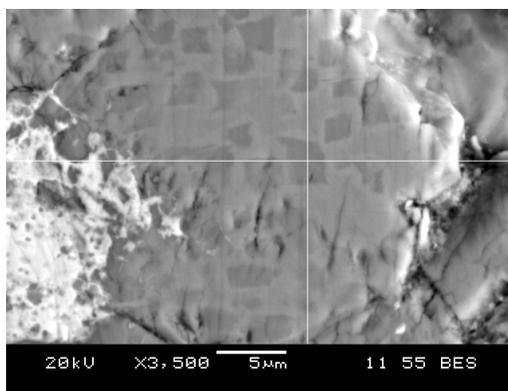


Рис. 2.17. Микрофотография образца металла (система Cu–Fe–O) с обнаруженным включением Fe_3O_4



a



б

Рис. 2.18. Микрофотографии образца металла (система Cu–Fe–O) с обнаруженным включением FeO–Fe₃O₄:
a – вид включения при небольшом увеличении;
б – фотография, демонстрирующая гетерогенность включения

2.2. Системы Cu–Pb–O, Cu–Pb–Sn–O, Cu–As–O, Cu–Sb–O, Cu–Bi–O

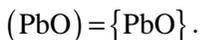
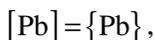
Cu–Pb–O. Исследования по изучению окисления свинца в расплаве меди немногочисленны и посвящены, главным образом, установлению коэффициента распределения свинца между металлом и шлаком в реальных металлургических системах [5, 23]. По данным авторов работы [23], содержание свинца в черновой меди может достигать до 0,5 % масс.

В справочнике [61] приведена двойная диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}$. Расчет активностей компонентов оксидного расплава проведен посредством формул теории субрегулярных ионных растворов, с использованием координат линий ликвидус диаграммы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}$.

Равновесие, устанавливающееся между жидким металлом и оксидным расплавом в системе $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{O}$, может быть описано с помощью реакций (1.3), (1.4), а также реакции образования жидкого оксида свинца:



Помимо этих реакций необходимо рассматривать процесс испарения свинца, растворенного в меди, и оксида свинца, находящегося в оксидной фазе:



На рис. 2.19 показаны схемы фазовых равновесий в системе $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{O}$. В области I (рис. 2.19, а) в равновесии с металлом состава ab находится твердый Cu_2O , в области II металл состава a и b находится в равновесии с оксидным расплавом (точка 2) и твердым оксидом меди (точка 1). В области III металл, состав которого лежит на линии bc , находится в равновесии с расплавом Cu_2O и PbO (линия 23), в области IV металл состава c находится в равновесии с оксидным расплавом (точка 3) и газовой фазой (точка 4), состоящей из паров PbO и Pb (главным образом PbO). В области V медь, состав которой лежит на линии cd , находится в равновесии с газовой фазой переменного состава (линия 4– Pb). Изотерма растворимости свинца и кислорода нанесена условно (точные координаты изотерм растворимости представлены на рис. 2.20). При температурах выше 1240°C вид схемы фазовых равновесий несколько изменяется, так как при таких температурах жидкая медь не может находиться в равновесии с твердым купритом (см. рис. 2.19, б).

На рис. 2.20 построены проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) на плоскость составов системы $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{O}$, изотермы растворимости кислорода и свинца в жидкой меди, а также изобары PbO и Pb в газовой фазе. Изобары PbO определяют предел активности оксида свинца в оксидном расплаве, равновесном с жид-

ким металлом при заданном давлении паров, а, следовательно, и предел растворимости свинца в медном расплаве.

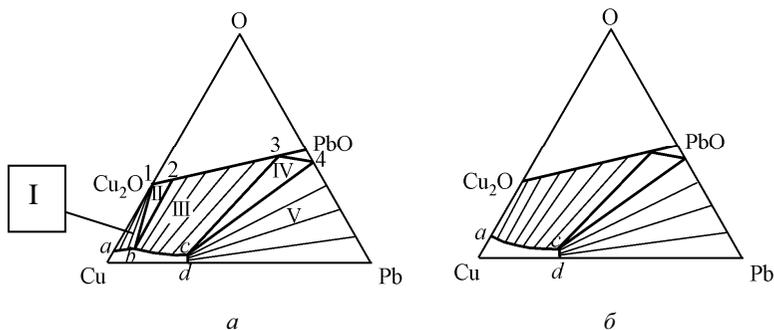


Рис. 2.19. Схемы фазовых равновесий в системе Cu–Pb–O:
а – $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$

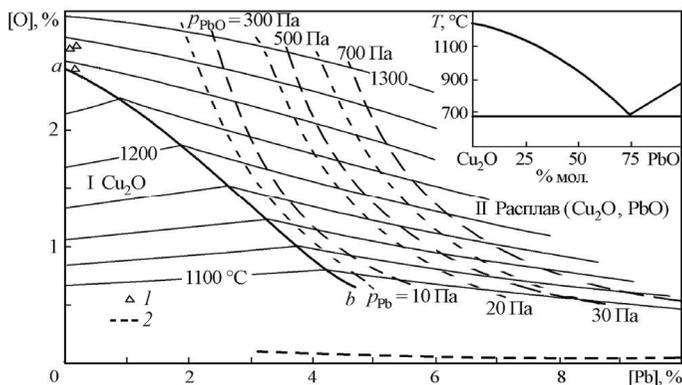


Рис. 2.20. ПРКМ системы Cu–Pb–O [36]:
1 – [5], $1250\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – расчет по зависимости,
экспериментально определенной в работе [9], $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Изобары свинца демонстрируют предел растворимости свинца в меди при данном парциальном давлении свинца в газовой фазе системы. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом. В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, а в области II – составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом.

Ход изотерм демонстрирует невозможность глубокой окислительной очистки медного расплава от свинца в системе Cu-Pb-O (т.е. в отсутствие других элементов). Таким образом, можно предположить, что удаление свинца из меди при окислительном рафинировании может происходить за счет разбавления шлака оксидами других элементов, в результате чего активность оксида свинца в шлаке понижается.

Проведенное в ходе настоящей работы металлографическое и рентгеноспектральное исследование образцов закаленного металла системы Cu-Pb-O позволило обнаружить включения оксидных фаз перечисленных выше типов (рис. 2.21).

Полученные нами значения можно сопоставить с результатами исследования [5]. Составы металла, полученные исследователями, показаны на рис. 2.20. Содержание свинца в шлаке, соответствующее наибольшему содержанию свинца в меди – 1,45 % мол.

Cu-Pb-Sn-O . Известно, что добавка свинца в медь способствует ошлакованию диоксида олова. Это обусловлено лучшими условиями удаления в шлак твердых включений диоксида олова за счет их коагуляции жидкими оксидными включениями ($\text{Cu}_2\text{O-PbO}$) в меди. Поэтому особый интерес представляет ПРКМ системы Cu-Sn-Pb-O .

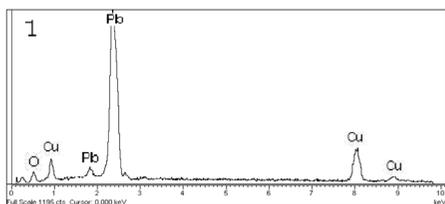
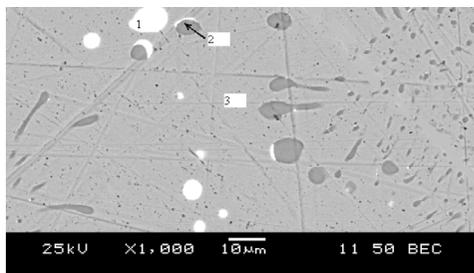
Станнаты свинца в затвердевшем шлаке этой системы не обнаружены. В твердых пробах шлака этой системы выявлены только SnO_2 и $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$. Последний образуется при температурах ниже 800°C . Из этого можно заключить, что для описания равновесия между оксидными фазами и металлическим расплавом, реализующегося в этой системе при интересующих нас температурах, достаточно уравнений реакций (1.3), (1.4), (2.1), (2.2), (2.6), температурные зависимости которых приведены в табл. П1.3 прил. 1.

Для автоматического расчета и визуализации изотермических и изоконцентрационных сечений диаграмм системы $\text{Cu}_2\text{O-SnO}_2\text{-PbO}$ и Cu-Sn-Pb-O использованы возможности покадровой анимации, предоставляемые системой MathCAD.

Результаты расчета в этом случае можно представить в виде видеоизображения, каждый кадр которого будет соответствовать сечению диаграммы, рассчитанному при заданных значениях переменных (температуры, концентрации какого-либо компонента, давления). Примеры покадрового изображения, рассчитанного для системы $\text{Cu}_2\text{O-SnO}_2\text{-PbO}$ из интервала температур $1100\dots 1280^\circ\text{C}$, приведены в прил. 4.

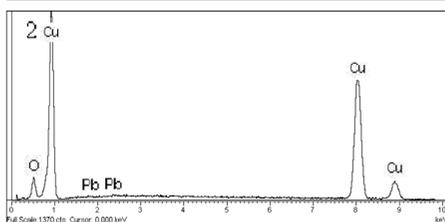
На рис. 2.22 изображены рассчитанные посредством теории субрегулярных ионных растворов изотермические разрезы фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{O-SnO}_2\text{-PbO}$.

На рис. 2.23 показаны результаты расчета координат поверхности растворимости компонентов в жидком металле в виде проекции на плоскость составов при различных температурах. В областях I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, состоящим из Cu_2O , SnO_2 и PbO , в областях II – с твердым оксидом меди, в областях III – с твердым диоксидом олова. Тонкими линиями на рис. 2.23 нанесены сечения равной концентрации кислорода в жидком металле.



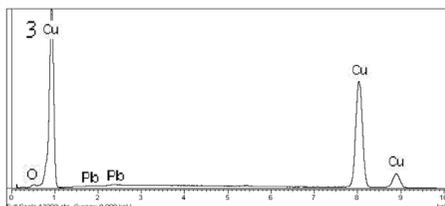
1 – оксидное включение
($\text{Cu}_2\text{O} + \text{PbO}$)

Элемент	% масс.	% ат.
[O]	10,35 ± 0,75	50,93
[Cu]	20,02 ± 0,43	23,74
[Pb]	69,23 ± 0,77	25,33



2 – оксидное включение
(Cu_2O)

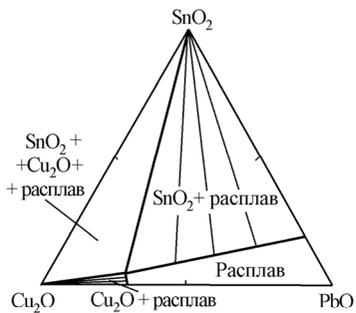
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	0,41 ± 0,37	0,09
[O]	12,84 ± 0,49	36,99
[Cu]	86,75 ± 0,62	62,92



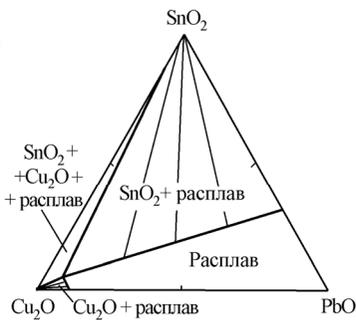
3 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	0,63 ± 0,14	0,18
[O]	1,14 ± 0,14	6,01
[Cu]	98,23 ± 0,21	93,81

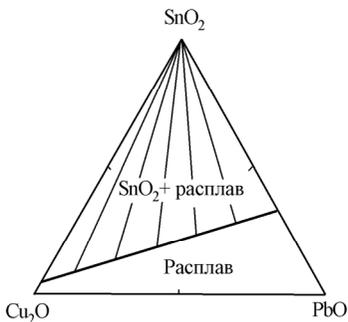
Рис. 2.21. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu-Pb-O



a

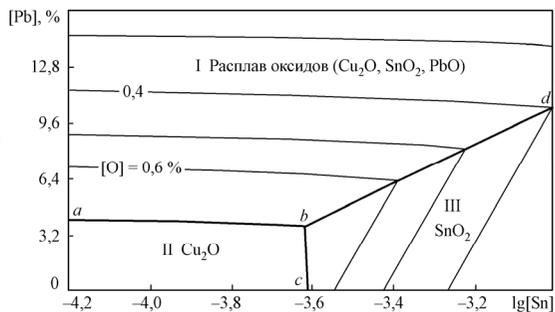


б

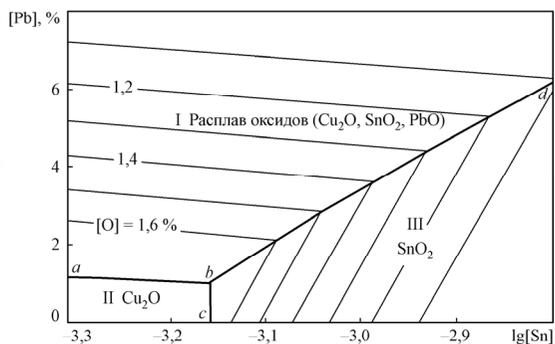


в

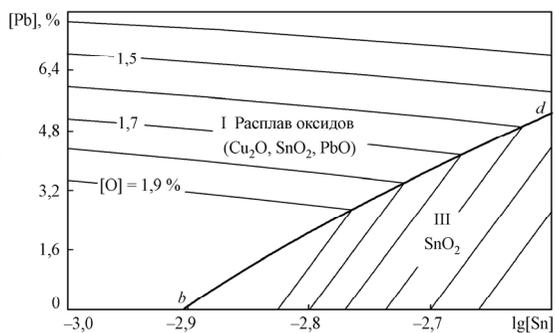
Рис. 2.22. Разрез диаграммы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}$ [36]:
a – $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$; *б* – $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$; *в* – $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$



a



б



в

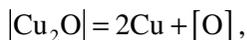
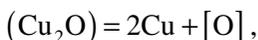
Рис. 2.23. Разрез ПРКМ системы Cu-Sn-Pb-O [36]:
 а - $T = 1100\text{ °C}$; б - $T = 1200\text{ °C}$; в - $T = 1250\text{ °C}$

Cu–As–O, Cu–Sb–O, и Cu–Bi–O. Мышьяк, сурьма и висмут – элементы, загрязняющие черновую медь. От мышьяка и сурьмы ее очищают в ходе пирометаллургического рафинирования. Висмут в ходе этого процесса практически не удаляется. Содержание As и Sb в рафинируемой (черновой или вторичной) меди может достигать до 0,35 %, а Bi до 0,05 % [23].

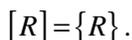
Работы, посвященные изучению окисления этих элементов в медном расплаве, многочисленны и связаны как с определением коэффициентов распределения этих элементов между медным расплавом, шлаками различных составов и газовой фазой, так и с определением термодинамических характеристик влияния элементов на активности друг друга и на активность кислорода в жидкой меди [62–78].

Однако эти исследования носят частный характер и не позволяют прямо использовать их результаты для получения общей политермической и полисоставной картины реализующихся фазовых равновесий. Невозможно их использовать и для достаточно полного моделирования процесса огневого рафинирования с единых термодинамических позиций. Часть данных достаточно противоречива.

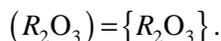
Известно, что при интересующих нас условиях медь и кислород не образуют тройных соединений с этими элементами. Это позволяет предположить, что равновесие, устанавливающееся между жидким металлом и оксидным расплавом в рассматриваемых здесь тройных системах, может быть описано с помощью следующих реакций:



Кроме того, рассматриваемые элементы при данных условиях обладают высоким давлением пара, поэтому необходимо учитывать процесс испарения элемента, растворенного в меди:



Оксиды мышьяка и сурьмы имеют относительно низкие температуры кипения, поэтому необходимо также рассматривать процессы их испарения из оксидной фазы:



На рис. 2.24 показаны рассчитанные нами высокотемпературные фрагменты линий ликвидуса для систем $Cu_2O-R_2O_3$. В процессе расчета для систем с мышьяком и сурьмой использовалась теория совершенных ионных растворов, так как не существует надежных экспериментальных данных, позволяющих определить значения модельных параметров, необходимых для расчета посредством более сложных моделей. Для системы с висмутом использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов.

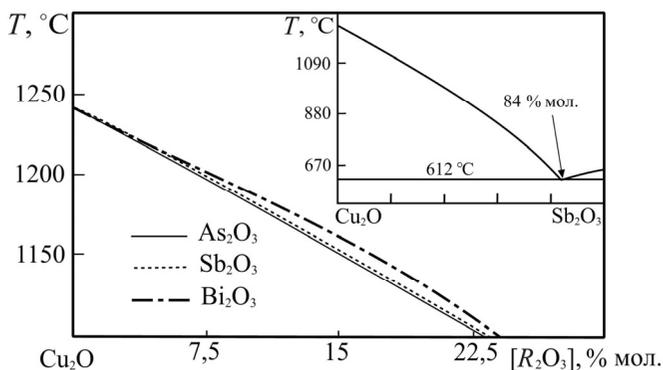


Рис. 2.24. Высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $Cu_2O-As_2O_3$, $Cu_2O-Sb_2O_3$ и $Cu_2O-Bi_2O_3$, а также диаграмма состояния системы $Cu_2O-Sb_2O_3$ для всего интервала концентраций [79]

ПРКМ систем $Cu-As-O$, $Cu-Sb-O$ и $Cu-Bi-O$ [79] представлены на рис. 2.25, 2.26 и 2.27 соответственно. На рисунках изображены также изобары, политермические линии, отвечающие составам металла, равновесным с паром примеси и ее оксида (для систем с As и Sb) при заданном его давлении. Слева от пересечения изотерм растворимости в меди с соответствующими изобарами находятся области составов металла, равновесного с конденсированными оксидными фазами.

Изобары определяют предел растворимости примеси в меди при заданном давлении паров соответствующего элемента. В точках пересечения изобар с изотермами в равновесии находятся жидкий металл, состав которого отражается положением точки, оксидный расплав и газовая смесь, содержащая пар мышьяка, сурьмы или висмута при данном фиксированном парциальном давлении. В системах $Cu-As-O$

и Cu–Sb–O растворимость примесей в меди может ограничиваться не только изобарами парциального давления их паров, но и давлением паров оксидов этих примесей над оксидным расплавом, находящимся в равновесии с металлом. Схема фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–As–O, представлена на рис. 2.25. Линии *ab* на ПРКМ (рис. 2.25–2.27) показывают составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu₂O и оксидным расплавом. В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, а в области II – составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом.

Для проверки проведенного расчета в ходе работы осуществлено металлографическое и рентгеноспектральное исследование образцов закаленного металла систем Cu–Sb–O и Cu–Bi–O (образцы выплавлены при $T = 1200$ °C).

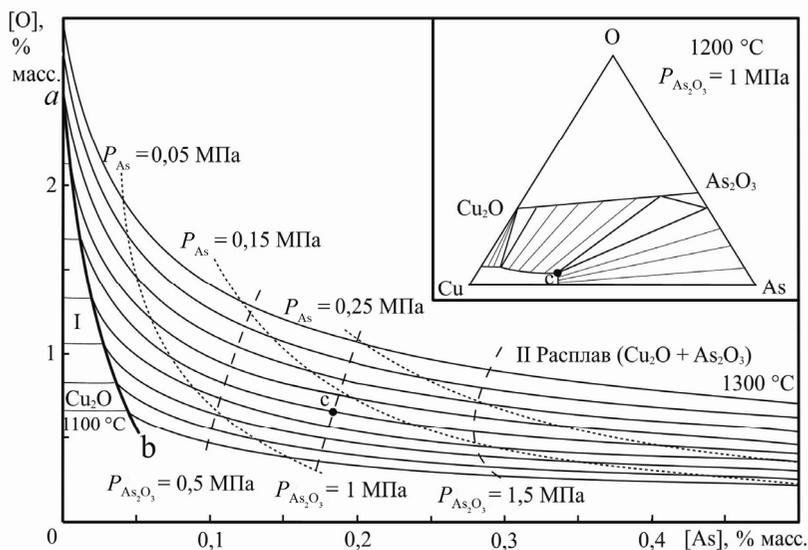


Рис. 2.25. ПРКМ системы Cu–As–O [79]

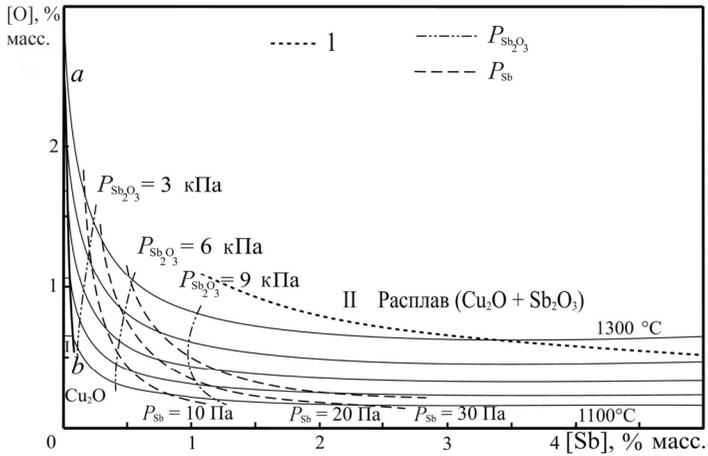


Рис. 2.26. ПРКМ системы Cu-Sb-O [79]:
 1 – расчет по зависимости, экспериментально
 определенной в работе [9], 1200 °C

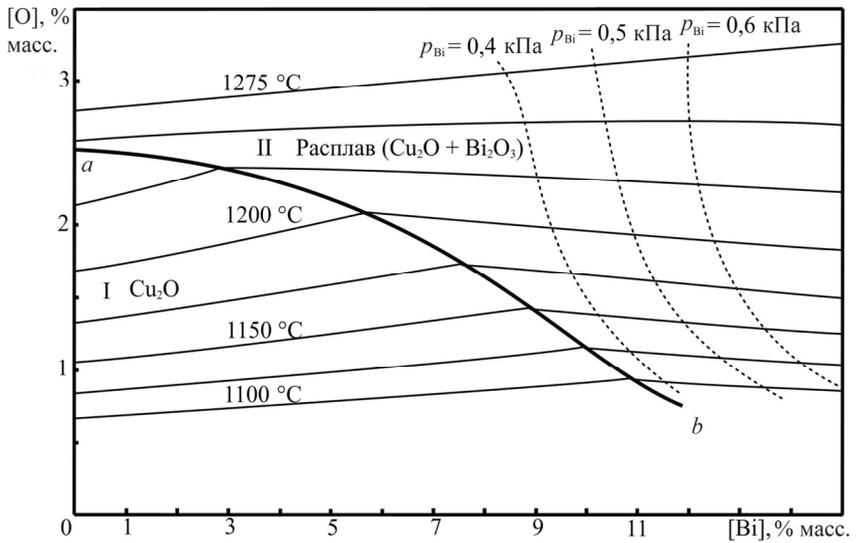


Рис. 2.27. ПРКМ системы Cu-Bi-O [79]

Исследование позволило обнаружить включения различных фаз (примеры микрофотографий представлены на рис. 2.28–2.33). Рентгеноспектральное изучение составов обнаруженных включений продемонстрировало качественное соответствие состава оксидных включений результатам расчета ПРКМ. Для обеих систем наблюдается гетерогенизация оксидных включений. Особенно наглядно это проявляется в системе Cu-Sb-O . Очевидно, в составе металлического расплава эти включения гомогенны и представляют собой капли оксидного расплава $\text{Cu}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$. В ходе кристаллизации этого расплава выделяются частицы куприта, что и приводит к гетерогенизации. На рис. 2.32 представлено включение – глобуль с крупными включениями Cu_2O . Наиболее светлые участки глобуля соответствуют по составу (84 % мол. Sb_2O_3) эвтектике на диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$ (вставка на рис. 2.24).

Оксидные включения в системе Cu-Bi-O редки даже при высоких (10 % масс.) содержаниях висмута (рис. 2.28 и 2.29). При высоких содержаниях кислорода висмут присутствует в составе оксидных включений в незначительном количестве (рис. 2.31). Оксидные включения, обнаруженные в металле, содержащем 1 % масс. Bi , имеют в среднем порядка 1,5 атома кислорода на один атом висмута (за вычетом кислорода, связанного медью). Включения в металле, содержащем порядка 10 % масс. Bi , имеют в среднем порядка 5...54 % ат. кислорода, около 40 % ат. висмута и около 6...8 % ат. меди. Некоторое превышение содержания висмута в таких включениях (относительно состава, соответствующего формуле Bi_2O_3) связано с тем, что эти включения практически всегда располагаются вдоль границ зерен металла вместе с металлической висмутсодержащей эвтектикой.

Наряду с оксидными в составе металла встречаются включения легкоплавких эвтектик примесных элементов (висмута или сурьмы), выделившихся при кристаллизации металла. При этом эвтектика на основе висмута выделяется строго по границам зерен меди (рис. 2.28 и 2.29), что соответствует известным данным о характере выделения висмута в меди и его влияния на ее механические свойства [5]. Выделения сурьмы более редки и часто тяготеют к оксидным включениям. Так, на рис. 2.23 наряду с индивидуальным включением на основе сурьмы присутствует включение Sb_2O_3 , на поверхность которого из металлического расплава выделилась сурьма.

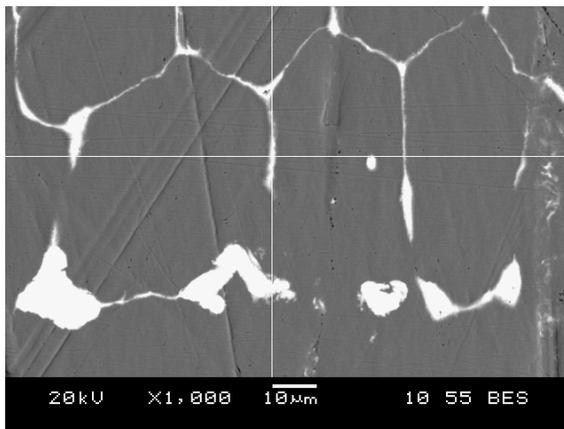


Рис. 2.28. Микрофотография прослоек висмута, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Bi-O ([Bi] = 10 % масс.)

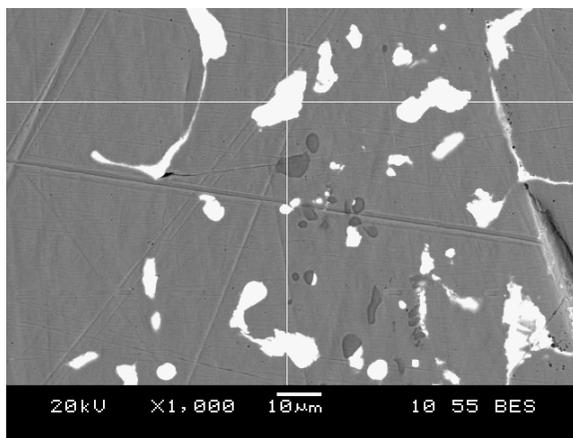


Рис. 2.29. Микрофотография оксидных включений, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Bi-O ([Bi] = 10 % масс.)

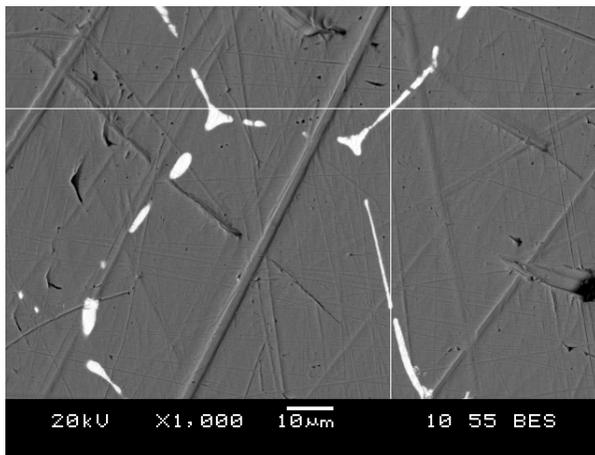


Рис. 2.30. Микрофотография прослоек висмута, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu–Bi–O ([Bi] = 1 % масс.)

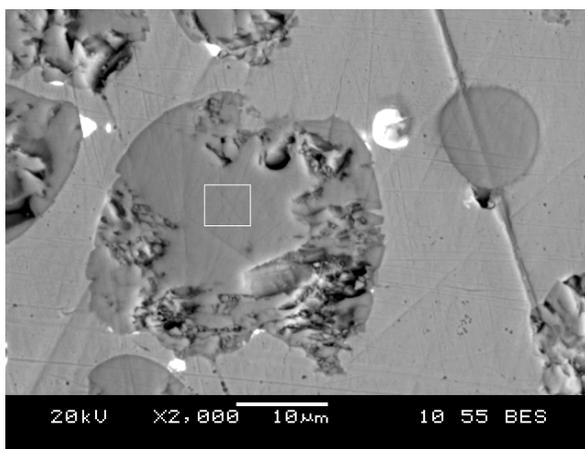


Рис. 2.31. Микрофотография оксидных включений, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu–Bi–O ([Bi] = 1 % масс.)

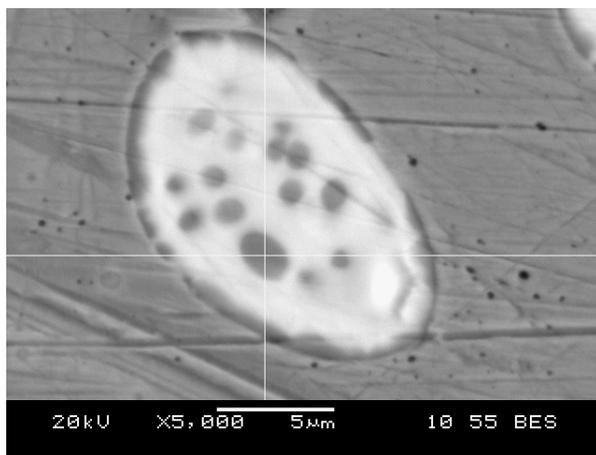


Рис. 2.32. Микрофотография оксидного включения, образовавшегося в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Sb-O ([Sb] = 1 % масс.)

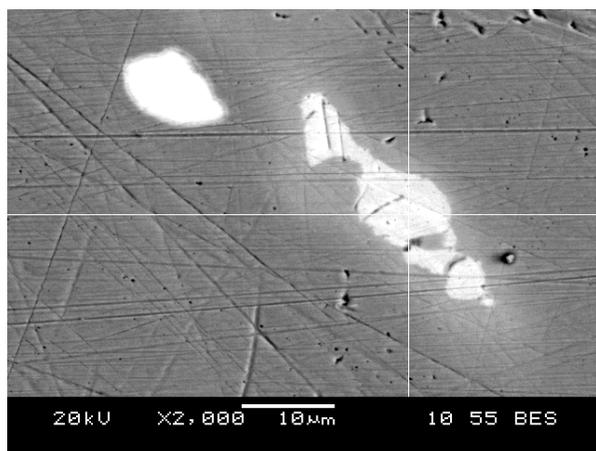


Рис. 2.33. Микрофотография включения сурьмы, образовавшегося в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Sb-O ([Sb] = 1 % масс.)

2.3. Системы Cu–Si–O, Cu–Si–Fe–O, Cu–Mg–O, Cu–Ca–O, Cu–Al–O

Наряду с оксидом меди (I) и оксидами удаляемых примесей в состав медерафинировочного шлака в значительном количестве входят оксиды кремния (10...30 %), алюминия (до 3 % Al_2O_3), кальция и магния (до 4 %) [80]. Поэтому изучение того, каким образом эти оксиды влияют на активность компонентов шлака и в какой степени кремний, алюминий, кальций и магний могут переходить из шлака в расплав меди, представляет определенный практический интерес.

Cu–Si–O. Оксидные расплавы системы Cu–Si–O представляют собой основу медерафинировочных шлаков. Кроме того, согласно данным, приведенным в справочнике [61], диаграмма состояния этой системы имеет большое значение для анализа состава медьсодержащих стекол, для рассмотрения второго периода конвертирования медных штейнов. Несмотря на то что исследования этой системы периодически предпринимаются с начала XX в., экспериментальные данные по ней сравнительно немногочисленны.

Посредством металлографических и рентгенофазовых исследований было установлено, что силикаты меди в этой системе не образуются. Построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O–SiO}_2$. На этой диаграмме имеется эвтектика, соответствующая примерно 17 % мол. SiO_2 и температуре 1060 °C [61]. При температуре 1690 °C происходит расщавление жидкости на расплавы на основе оксида кремния и оксида меди.

В ходе работы [81] предпринята попытка расчета диаграммы состояния бинарной системы $\text{Cu}_2\text{O–SiO}_2$, опираясь на различные модельные представления. Для расчета диаграмм использовались значения термодинамических функций плавления индивидуальных веществ (табл. П1.2 прил. 1). Для подбора модельных параметров и оценки достоверности результатов расчета в работе использованы данные справочника [61]. Результаты расчетов представлены на рис. 2.34 и 2.35.

При расчете с использованием теории совершенных ионных растворов принималось, что расплав состоит из ионов: положительных – Cu^+ и отрицательных – O^{2-} и SiO_4^{4-} . Расчет, проведенный исходя из предположения, что расплав состоит из ионов Cu^+ , Si^{4+} и O^{2-} , приводит к следующим координатам точки эвтектики: $T = 793$ °C, 65,9 % мол. SiO_2 .

В соответствии с использованным приближением теории фаз с коллективной системой электронов (А.Г. Пономаренко) активности оксидов меди и кремния в расплаве рассчитывались по формулам

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}} = a_{\text{Cu}}^2 \cdot a_{\text{O}}, \quad a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2,$$

где a_{Cu} , a_{Si} , a_{O} – атомные активности соответствующих элементов в шлаке, которые рассчитываются по теории А.Г. Пономаренко следующим образом:

$$a_i = C_i \cdot \Psi_i,$$

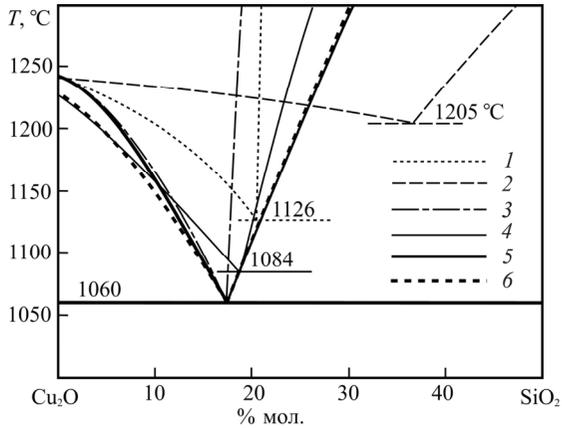


Рис. 2.34. Окрестности точки эвтектики на диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [81]:

- 1 – результаты расчета по теории совершенных ионных растворов;
- 2 – результаты расчета по теории фаз с коллективной системой электронов;
- 3 – результаты расчета по теории субрегулярных ионных растворов;
- 4 – расчет посредством уравнений Маргулиса, проведенный авторами работы [82];
- 5 – расчет посредством уравнений Маргулиса, проведенный в ходе настоящей работы;
- 6 – данные экспериментального исследования, приведенные в справочнике [61]

$$\Psi_i = \left(\sum_{j=1}^k C_j e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}} \right)^{-1}, \quad \varepsilon_{ij} = 0,5(\chi_i^{1/2} - \chi_j^{1/2})^2,$$

где C_i , C_j – атомные доли элементов в оксидном расплаве; R – универсальная газовая постоянная ($R = 0,00831$ кДж/моль), T – температура, К; χ_i , χ_j – энергетические параметры элементов, из которых об-

разуется расплав. В табл. 2.4 представлены значения параметров, рекомендованные автором теории в работе [31] и использованные в ходе нашего расчета.

Некоторое изменение значений параметров помогает добиться большего совпадения результатов расчета с экспериментальными данными, однако в любом случае применение этого подхода не позволяет рассчитывать координаты купола расщепления, наличие которого характерно для изучаемой системы.

Таблица 2.4

**Параметры теории строения фаз
с коллективной системой электронов**

Элемент i	Cu	O	Si
χ_i по [31], кДж/моль	418	1255	172

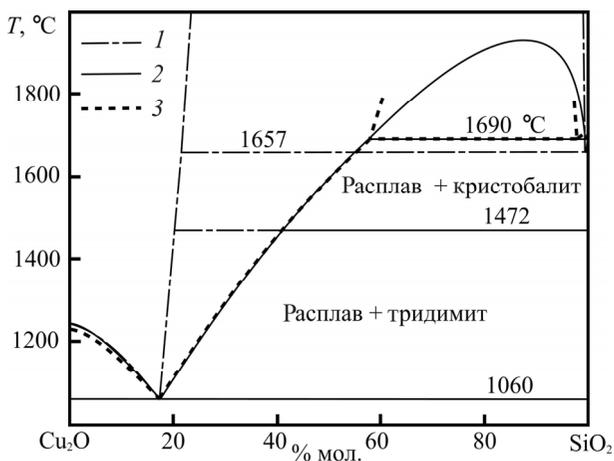


Рис. 2.35. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [81]:

- 1 – результаты расчета по теории субрегулярных ионных растворов;
- 2 – расчет посредством уравнений Маргулиса, проведенный в ходе настоящей работы;
- 3 – данные экспериментального исследования, приведенные в справочнике [61]

Другой подход связан с использованием модифицированных уравнений Маргулеса третьего порядка [83]:

$$\ln \gamma_i = 0,5 \sum_{j=1}^n (w_{ij} + w_{ji}) x_j - 0,5 \sum_{j=1}^n \sum_{p=1}^n w_{jp} x_j x_p + \\ + \sum_{j=1}^n (w_{ij} - w_{ji}) x_j (x_j / 2 - x_i) + \sum_{j=1}^n \sum_{p=1}^n (w_{jp} - w_{pj}) x_j^2 x_p$$

В этом уравнении γ_i – коэффициент активности i -го компонента, x – мольные доли компонентов в растворе, w_{ij} – параметры взаимодействия, зависящие от температуры:

$$w_{ij} = c_{ij} / T + d_{ij}.$$

Отметим, что в работе [31] сделана попытка использования уравнений Маргулеса для расчета диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Однако значения, представленные в табл. 2.5, по нашему мнению, позволяют лучше описывать экспериментальные данные, приведенные в справочнике [61].

Таблица 2.5

Параметры взаимодействия для расчета по уравнениям Маргулеса

$i-j$	c	d
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	55 672	-27,06
$\text{SiO}_2-\text{Cu}_2\text{O}$	25 445	-23,52

Для расчета проекции поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) системы $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$ нами использованы теории субрегулярных и совершенных ионных растворов. Оба этих подхода позволяют достигать приемлемой точности описания системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интервале температур 1100...1300 °С и при этом дают возможность достаточно легко переходить от описания простых систем к описанию более сложных, многокомпонентных оксидных расплавов.

На рис. 2.36 построена ПРKM системы $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$ и изотермы растворимости кислорода с кремнием в жидкой меди. Линия ab показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (Cu_2O , SiO_2). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II представлены составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. Линия cd показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым кремнеземом, а в области III определены составы жидкого металла,

находящегося в равновесии с твердым SiO_2 . Непрерывными линиями показаны результаты расчета с использованием теории субрегулярных ионных растворов. Штриховыми линиями на увеличенном фрагменте представлены результаты расчета по формулам теории совершенных ионных растворов.

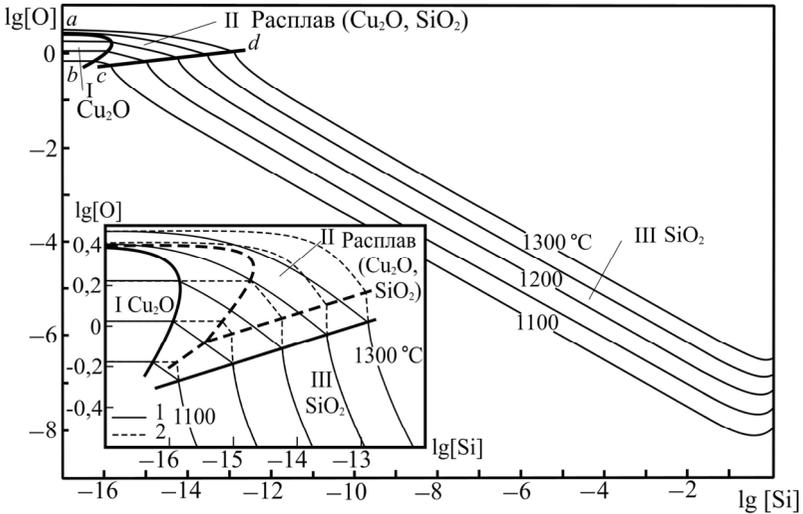


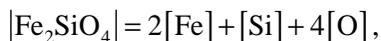
Рис. 2.36. ПРКМ системы Cu-Si-O

Интересно сравнить положение линии cd с данными по растворимости кислорода в расплаве меди в присутствии SiO_2 , приведенными в работах [5, 82]. Согласно этим данным, в присутствии SiO_2 в шлаке, начиная с 1180 °C, растворимость кислорода в меди резко понижается. Сравнение с нашими данными показывает, что это понижение при температурах 1132 и 1200 °C соответствует понижению растворимости кислорода при переходе соответствующих изотерм растворимости от линии ab на ПРКМ (т.е. от меди, находящейся в равновесии с твердым Cu_2O) до линии cd .

В работе [82] высказывается предположение, что при повышенных температурах происходит дальнейшее снижение растворимости кислорода в меди, связанное с присутствием в составе оксидной фазы, оксида кремния. Наши расчеты (см. линию cd на рис. 2.36) подтверждают этот вывод и качественно соответствуют данным о изменении растворимости кислорода, приведенным в работе [5].

Точная информация о положении линии *cd* необходима в связи с тем, что промышленные процессы рафинирования осуществляются с использованием в качестве футеровок печей материалов, содержащих до 35 % кремнезема. И, таким образом, учитывая состав шлака можно утверждать, что в случае достижения химического равновесия процесс рафинирования определяется составами металла и шлака, соответствующими положению линии *cd*.

Cu–Si–Fe–O. В данной системе при температурах ниже 1217 °С помимо соединений, характерных для тройных систем Cu–Fe–O и Cu–Si–O, может присутствовать твердый фаялит (Fe_2SiO_4), равновесие которого с медным расплавом можно описать следующим уравнением реакции:



выражение для константы равновесия которой, приведенное в табл. П1.3 прил. 1, получено на основе данных, заимствованных из работы [84], об образовании этого силиката из соответствующих оксидов, и зависимостей констант равновесия реакций образования оксидов железа и кремния из компонентов медного расплава. При более высоких температурах существуют только соединения, характерные для тройных систем.

На рис. 2.37 показаны результаты расчета координат ПРKM системы Cu–Si–Fe–O при 1250 °С [85]. Из этого рисунка видно, что в равновесии с металлом могут находиться четыре различные оксидные фазы. В области I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, включающим ионы Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} , SiO_4^{4-} ; в области II металл сосуществует с твердым SiO_2 ; в области III – с магнетитом, и в области IV – с вюститом.

На рис. 2.37, а приведены экспериментальные данные работы [52], в которой исследовался шлаковый расплав, находящийся в равновесии с твердым оксидом кремния при температуре 1250 °С. Видно, что данные этой работы в целом соответствуют результатам расчета фазовых равновесий.

Известно, что в реальных шлаках железо содержится, главным образом, в двухвалентной форме [51–54]. Результаты исследований показывают, что двухвалентное железо преобладает в шлаке при относительно высоком его содержании в металле и низкой концентрации кислорода. В расчетах фазовых равновесий зачастую пренебре-

гают возможностью существования в шлаке трехвалентного железа [86, 87]. Считают, что железо находится только в виде Fe^{2+} . В результате расчет равновесного содержания железа в металле проводят с использованием константы равновесия реакции образования только оксида двухвалентного железа, что не вполне корректно.

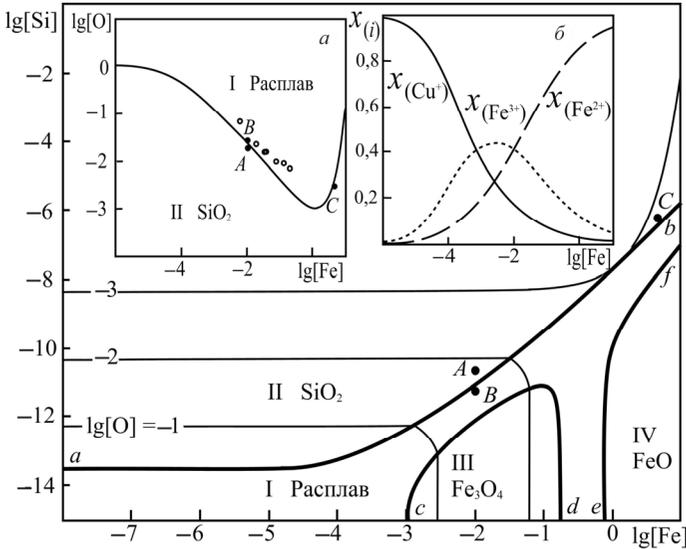


Рис. 2.37. ПКМ системы Cu–Si–Fe–O при $T = 1250\text{ °C}$ [85]:
 ○ – экспериментальные данные [52]

На рис. 2.37, б представлены результаты расчета изменения катионного состава оксидного расплава, равновесного с медным расплавом и твердым SiO_2 , в зависимости от содержания железа в меди для системы Cu–Si–Fe–O при $T = 1250\text{ °C}$. Такой вид кривых (для концентраций железа в металле свыше 0,01 мас. %) качественно подтверждается данными работы [52].

Cu–Mg–O и Cu–Ca–O. Несмотря на то что в состав медеаффинировочных шлаков оксиды магния и кальция входят в довольно больших количествах, а, кроме того, оксид магния является основой магнийсиликатных огнеупоров, применяющихся для изготовления футеровки анодных медеаффинировочных печей, число исследований, посвященных системам Cu–Mg–O и Cu–Ca–O, невелико. Обзор данных о диаграмме состояния двойной системы $\text{Cu}_2\text{O–CaO}$ содержится

в работе Coursol и др. [88]. Данные по диаграмме $\text{Cu}_2\text{O}-\text{MgO}$ приводятся в справочнике [89]. В настоящей работе в процессе расчета активностей компонентов оксидных систем для системы с кальцием использована теория совершенных ионных растворов, а для системы с магнием – приближение теории субрегулярных ионных растворов.

Поскольку нет никаких свидетельств возможности существования в этих системах при интересующих нас температурах и составах тройных соединений, можно полагать, что помимо общего для всех ПРКМ данной работы равновесия между оксидом меди и растворенным кислородом, процессы в них могут быть описаны с помощью следующих реакций:

для системы $\text{Cu}-\text{Ca}-\text{O}$

$$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}],$$

$$|\text{CaO}| = [\text{Ca}] + [\text{O}]$$

и для системы $\text{Cu}-\text{Mg}-\text{O}$

$$(\text{MgO}) = [\text{Mg}] + [\text{O}],$$

$$|\text{MgO}| = [\text{Mg}] + [\text{O}].$$

Кроме того, магний и кальций обладают высоким давлением пара, поэтому необходимо рассматривать процессы испарения этих элементов из медного расплава:

$$[\text{Ca}] = \{\text{Ca}\},$$

$$[\text{Mg}] = \{\text{Mg}\}.$$

ПРКМ систем $\text{Cu}-\text{Mg}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Ca}-\text{O}$ (рис. 2.38, 2.39) схожи с приведенной выше для $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$. Однако поскольку точки эвтектического равновесия в соответствующих двойных диаграммах для данных систем лежат в области исследуемых температур, на ПРКМ появляются линии, показывающие составы металла, равновесного с двумя твердыми оксидными фазами. На этих диаграммах три граничные линии сходятся в одной точке, равновесной с тремя присутствующими в системе оксидными фазами.

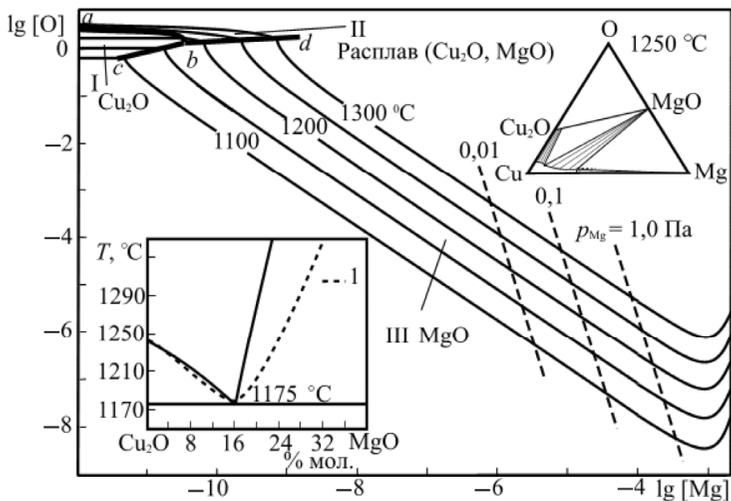


Рис. 2.38. ПРКМ системы Cu–Mg–O:

I – данные X. Вартенберга, приведенные в справочнике [89]

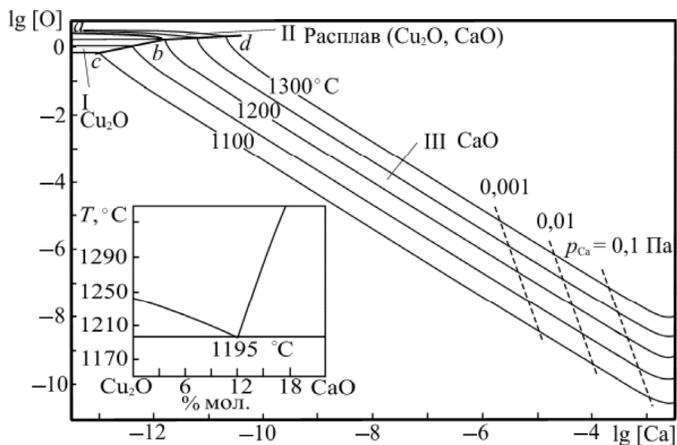


Рис. 2.39. ПРКМ системы Cu–Ca–O

Линия ab показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (оксиды меди и кальция или магния). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, в области II – со-

ставы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. Линия *bd* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом и твердым оксидом, а в области III определены составы жидкого металла, находящиеся в равновесии с твердыми оксидами кальция или магния. Линия *bc* разделяет области I и III, металл данного состава сосуществует с двумя твердыми оксидными фазами.

На рис. 2.38 и 2.39 приведены также изобары, отвечающие составам металла, равновесным с паром кальция или магния при заданном его давлении. Изобары определяют предел растворимости металла в меди при заданном давлении его паров. В точках пересечения изобар с изотермами в равновесии находятся жидкий металл, состав которого отражается положением точки, конденсированная оксидная фаза, и чистый пар металла при данном фиксированном давлении.

Некоторые результаты исследования состава включений в меди, содержащей 1 % ат. Mg, представлены на рис. 2.40.

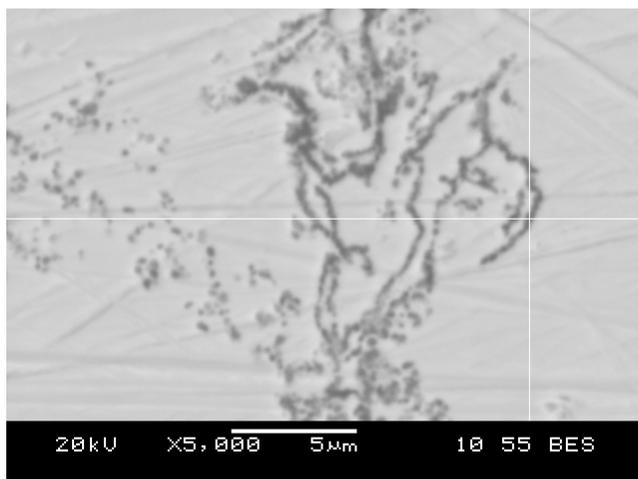
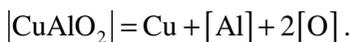
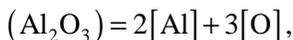


Рис. 2.40. Пленкообразные скопления мелкодисперсных включений MgO в меди

Cu–Al–O. ПРКМ системы Cu–Al–O (рис. 2.41) имеет более сложный вид, чем ПРКМ систем с кремнием, кальцием и магнием, поскольку согласно диаграмме состояния двойной системы Cu_2O – Al_2O_3 , приведенной в справочнике [61], в этой системе присутствует четвертая оксидная фаза – CuAlO_2 .

Следовательно, для описания процессов равновесия между металлическим расплавом и оксидными фазами в данной системе необходимо рассматривать три уравнения реакций, связывающие растворенные в меди алюминий и кислород с оксидными фазами:



Температурные зависимости констант равновесия этих реакций рассчитаны по данным работы [20]. Для расчета активностей компонентов оксидного расплава использовано приближение теории субрегулярных ионных растворов.

Результаты расчета ПРКМ системы Cu–Al–O [90] представлены на рис. 2.41. Изображены линии, по которым оксидные фазы сосуществуют, находясь в равновесии с медным расплавом, и изотермы растворимости кислорода и алюминия в жидкой меди. Таким образом, при реально возможных концентрациях алюминия в меди, равновесной с медным расплавом оксидной фазой является Al_2O_3 .

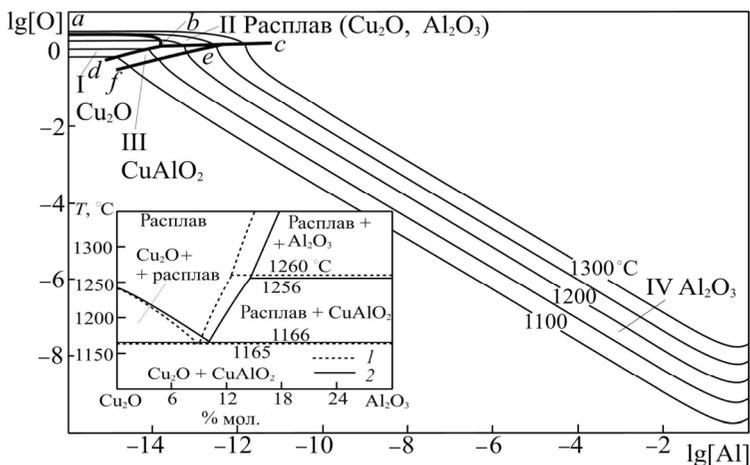


Рис. 2.41. ПРКМ системы Cu–Al–O [90]:
1 – [61]; 2 – результаты расчета диаграммы системы Cu_2O – Al_2O_3

Качественно виду этой ПРКМ соответствуют данные о неметаллических включениях в алюминиевых бронзах, приведенные в работе [37]. Согласно им, эти включения состоят, в основном, из Al_2O_3 различных модификаций. Данные А.М. Синичкина и В.Ф. Колоскова, приведенные в этой же работе, казалось бы, противоречат этому утверждению. 70...80 % состава неметаллических включений ряда бронз представляет собой CuO . Показано, однако, что такой средний химический состав обязан своим происхождением слоистой структуре изученных включений, возникающей в результате отрыва поверхностной пленки. Рентгеноструктурный анализ неметаллических включений не показал наличия в составе таковых ни Cu_2O , ни $CuAlO_2$ [37].

В ходе проведенных нами экспериментов, в процессе взаимодействия растворенных в медном расплаве алюминия с кислородом, получены только включения корунда (рис. 2.42 и 2.43). При этом варьирование условий осуществления процесса взаимодействия позволяет получать корунд как в виде плен, так и в виде ультрадисперсных (наноразмерных) включений, которые могут быть равномерно распределены в объеме металла (рис. 2.42), а могут концентрироваться в ограниченном объеме, образуя пленкообразные скопления (рис. 2.43).

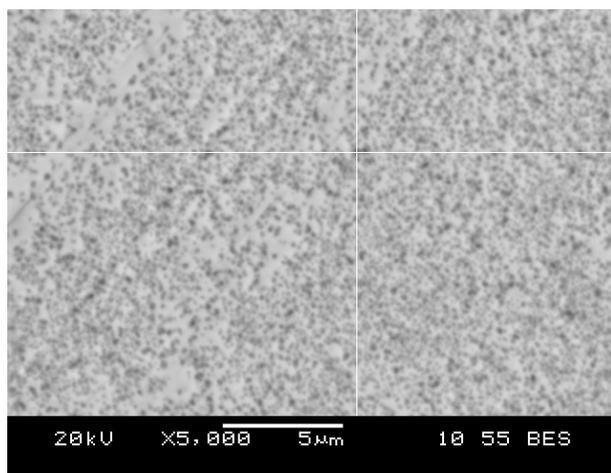


Рис. 2.42. Ультрадисперсные включения Al_2O_3 , образовавшиеся в системе $Cu-Al-O$

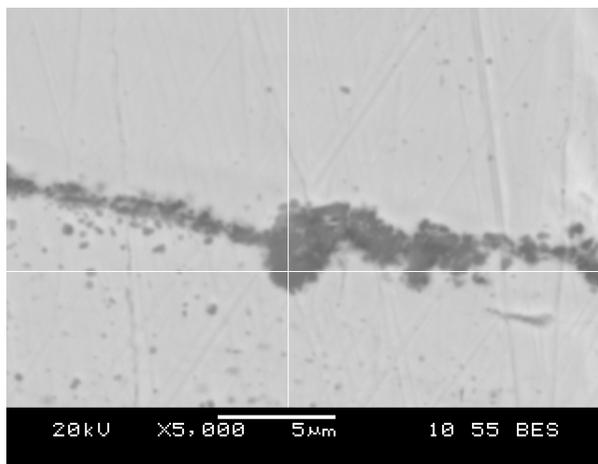
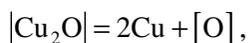
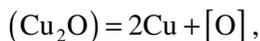


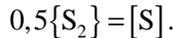
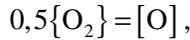
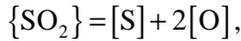
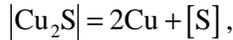
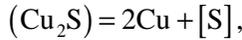
Рис. 2.43. Пленкообразное скопление ультрадисперсных включений Al_2O_3 , образовавшихся в системе Cu-Al-O

2.4. Системы Cu-S-O , Cu-Ni-S-O

Cu-S-O . Свойства расплава черновой меди при окислительном рафинировании и литье в значительной степени определяются содержанием серы и кислорода. В частности, образование газовой пористости в медных полуфабрикатах, в основном, результат взаимодействий в системе Cu-S-O . В силу своей практической значимости данная система неоднократно становилась предметом как теоретических, так и экспериментальных исследований.

Согласно работам [91–93], при рассматриваемых температурах в системе Cu-S-O могут находиться следующие фазы: жидкая медь с растворенными в ней серой и кислородом, твердые и жидкие оксиды и сульфиды меди (Cu_2O и Cu_2S) и газовая фаза, состоящая из смеси SO_2 с O_2 или S_2 в зависимости от того, какой из элементов преобладает в системе. Уравнения, описывающие реакции взаимодействия между этими фазами:





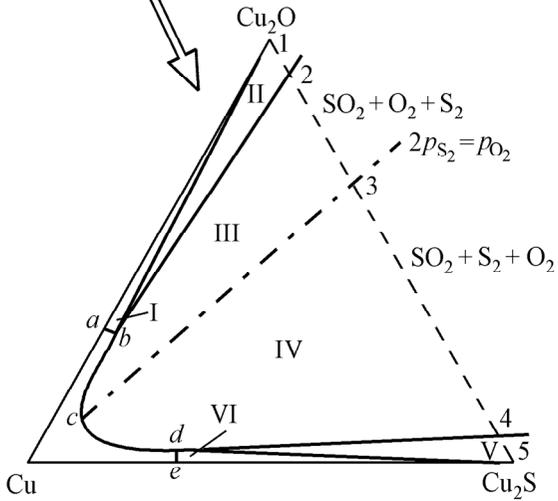
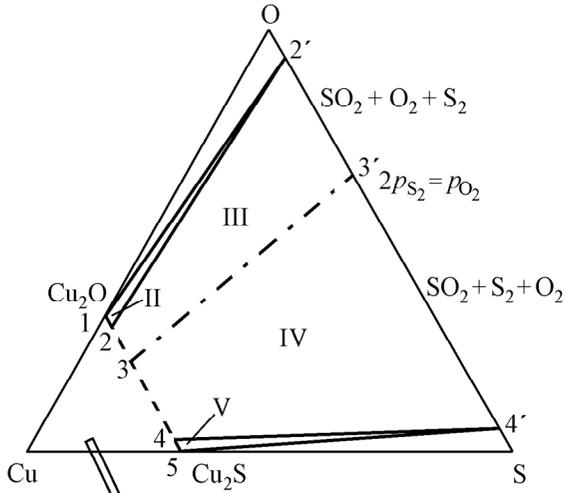
Температурные зависимости констант равновесия этих реакций приведены в прил. 1 табл. П1.3.

Используя описанный выше метод, задавая температуру и общее давление газовой фазы (при условии, что она содержит только SO_2 , S_2 и O_2), можно рассчитать концентрации серы и кислорода в жидкой меди, а также составы равновесной с этой медью газовой фазы [94]. Для расчета активностей компонентов неметаллического расплава в этом случае целесообразно использовать теорию совершенных ионных растворов.

На рис. 2.44 изображены схемы фазовых равновесий в системе Cu–S–O при различных температурах. Изотермы растворимости серы и кислорода и составы газовой фазы для удобства обсуждения нанесены условно.

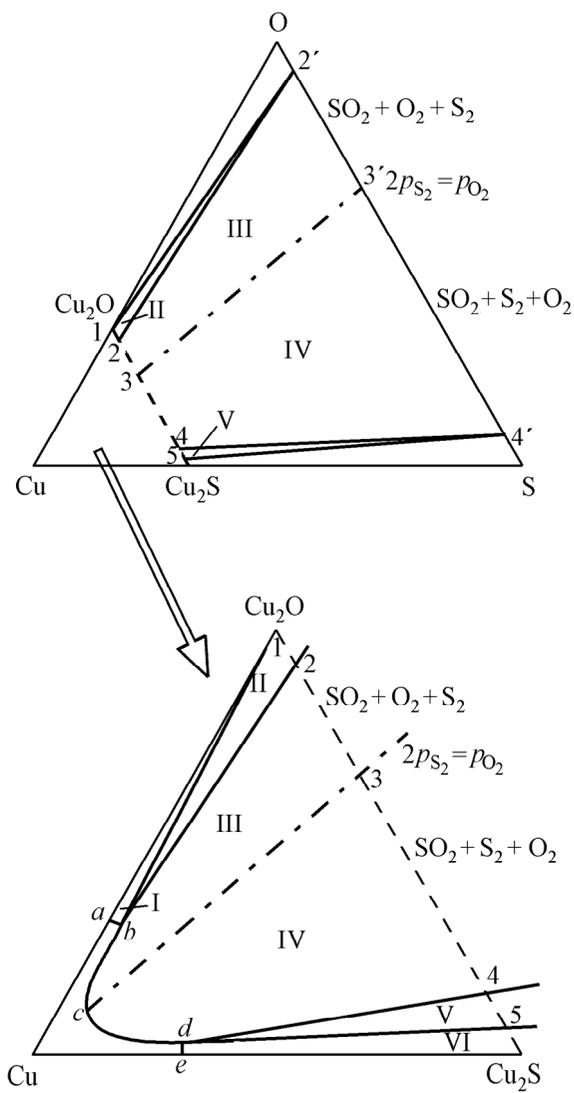
На рис. 2.44, *a* в области I в равновесии с твердым Cu_2O находится металл состава *ab*. В области II металл состава *b* находится в равновесии с твердым купритом и газовой фазой (смесью SO_2 , O_2 и S_2 , в которой кислород преобладает над серой) состава, соответствующего точке 2'. Металл на линии *bc* (область III) находится в равновесии с газом, состав которого определен на линии 2'3', а металл, состав которого отвечает точке *c*, находится в равновесии с газом, элементный состав которого соответствует чистому SO_2 . В области IV в равновесии с газом (линия 3'4') находится металл составов *cd*. Металл состава *d* находится в равновесии с твердым халькозином (Cu_2S) и газом (смесь SO_2 , S_2 и O_2 , в которой серы значительно больше, чем кислорода) состава 4'. В области VI в равновесии с Cu_2S находится металл составов *de*.

С ростом температуры картина фазовых равновесий в системе несколько меняется. На рис. 2.44, *b* изображена схема фазовых равновесий в системе Cu–S–O при $T = 1200$ °C.



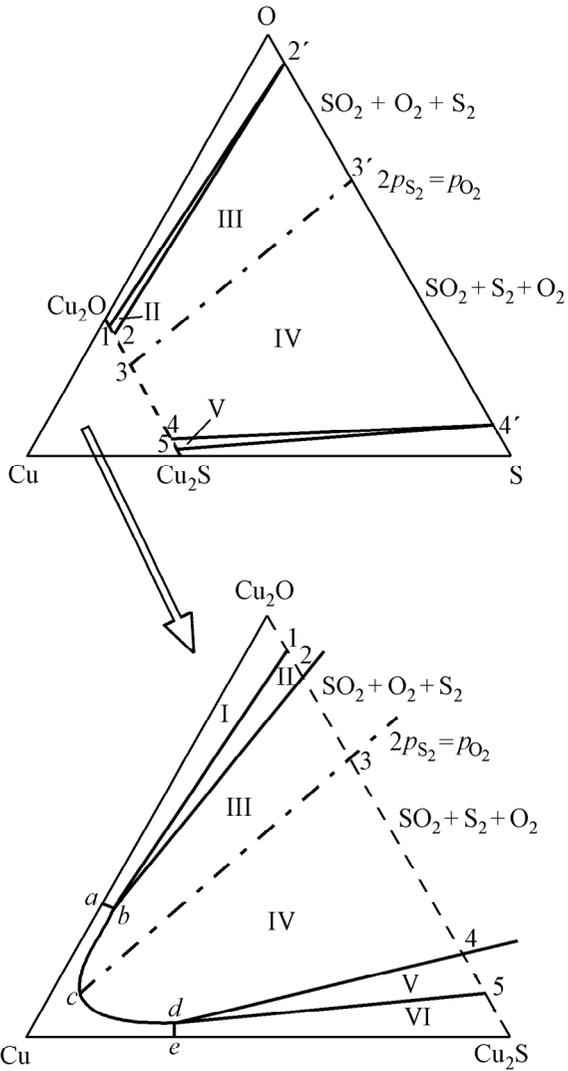
a

Рис. 2.44, а. Схема фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$



б

Рис. 2.44, б. Схема фазовых равновесий в системе $Cu-S-O$ при $T = 1200\text{ °C}$



в

Рис. 2.44, в. Схема фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1300\text{ °C}$

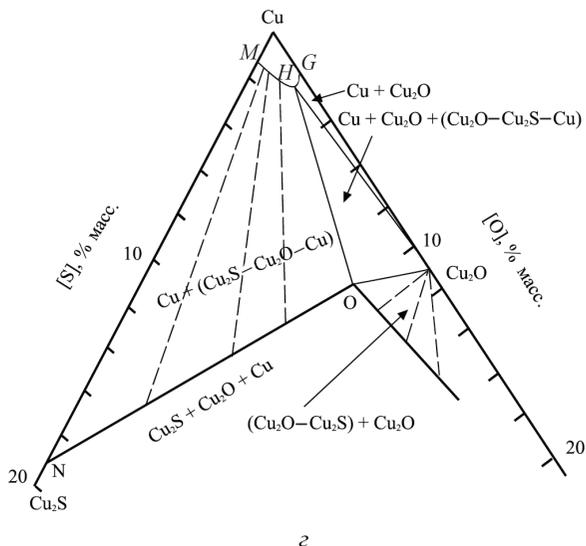


Рис. 2.44, з. Часть диаграммы состояния системы Cu-S-O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ согласно Шмидлу и др. [93]

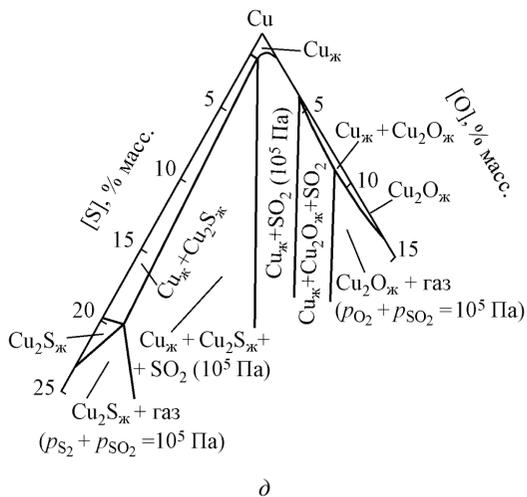
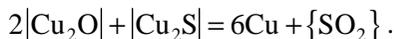


Рис. 2.44, д. Часть диаграммы состояния системы Cu-S-O при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ согласно Эллиотту [93]

При данной температуре халькозин находится в расплавленном состоянии ($T_{пл} = 1129 \text{ }^\circ\text{C}$), поэтому рассматриваемая схема отличается от предыдущей тем, что в равновесии с жидким металлом, состав которого отражает точка d , и газом (точка 4') находится не чистый халькозин, а раствор куприта в халькозине (точка 5). Металл на линии de находится в равновесии с жидкой сульфидно-оксидной фазой, состав которой отражает линия 5– Cu_2S (область VI).

В ходе дальнейшего повышения температуры аналогичные изменения, связанные с плавлением куприта, происходят на другом участке схемы (рис. 2.44, в). В области I металл на линии ab находится в равновесии с жидким раствором халькозина в куприте переменного состава.

Известно, что куприт с халькозином взаимодействуют по схеме



Начинается это взаимодействие при температурах значительно более низких, чем рассматриваемые нами.

Согласно данным, приведенным в работе [93], уже при температуре $730 \text{ }^\circ\text{C}$ парциальное давление SO_2 в газовой фазе, находящейся в равновесии с твердой фазой, должно составлять $0,102 \text{ МПа}$, а при температуре $1052 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,653 \text{ МПа}$.

Следовательно, если суммарное давление газовой фазы равно $0,101 \text{ МПа}$ или даже несколько превышает это значение, происходит вырождение псевдобинарной диаграммы Cu_2S – Cu_2O . Это явление нашло отражение на рассмотренных выше схемах (рис. 2.44). Через точки, лежащие на штриховой линии, брутто-состав которых соответствует смеси оксида и сульфида меди, проходят коноды, связывающие составы жидкого металла на линии bcd с газовой фазой.

Представленные схемы можно сопоставить с концентрационным треугольником рассматриваемой системы, построенным для $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ Шмидлом и др. (рис. 2.44, з). Согласно этому рисунку, линия GH соответствует насыщению жидкой меди твердым купритом, MH – нестехиометрическим расплавом Cu_2S – Cu_2O – Cu (N – O). Площадь, ограниченная кривой MHG – Cu_2O – ON , охватывает область ограниченной растворимости (согласно А.С. Пашинкину и др. [93]) меди в сульфидно-оксидном расплаве. Очевидно, однако, что данная диаграмма построена без учета давления компонентов газовой фазы, между тем как эти давления (прежде всего парциальное давление сернистого газа) оказывают определяющее влияние на состав конденсированных фаз системы.

Фазовая диаграмма, построенная для данной системы Эллиоттом, учитывает давления компонентов газовой фазы (рис. 2.44, д). Видно, что

состав и расположение областей на этой диаграмме качественно соответствует картине фазовых равновесий, изображенной на рис. 2.44, *a*.

На рис. 2.45 построена ПРКМ системы Cu–S–O, показаны изотермы растворимости кислорода и серы в жидкой меди и изобары давления SO_2 в газовой фазе. Расчет производился для двух различных величин суммарного давления газов в системе – 0,101 МПа и 1,01 МПа. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди и газом. На линии *bc* показаны составы металла, сопряженного с жидким неметаллическим расплавом на основе Cu_2O и газовой смесью. В обширной области между линиями *abc* и *top* определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с газовой смесью, в которой основным компонентом является SO_2 , помимо которого присутствуют кислород и пары серы. Линия *ef* задает составы металла, равновесного с газом, в котором соотношение количеств серы и кислорода равно 1:2. Линия *to* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым сульфидом меди и газом. На линии *op* определены составы металла, сопряженного с жидким неметаллическим расплавом на основе Cu_2S и газовой смесью.

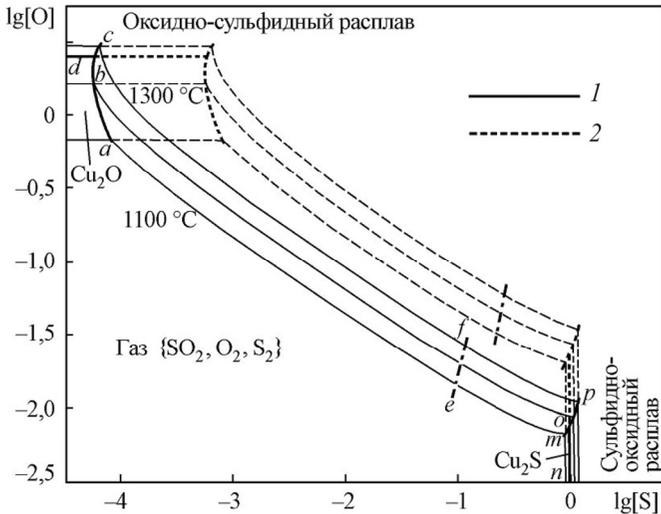


Рис. 2.45. ПРКМ системы Cu–S–O [94]
 при общем давлении газовой фазы:
 1 – 0,101 МПа; 2 – 1,01 МПа

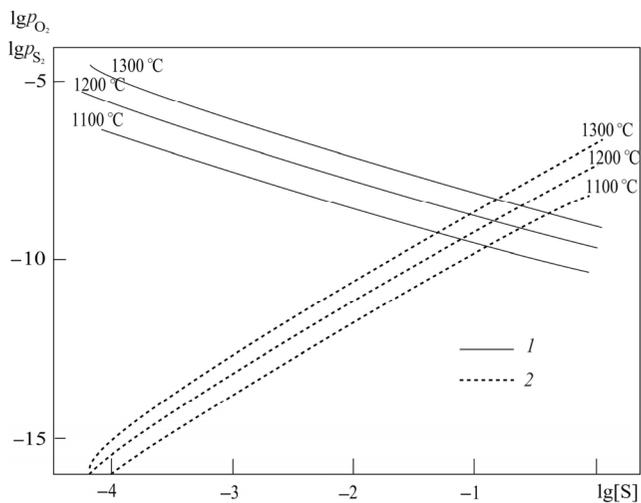
В области, ограниченной линиями *abd*, показаны составы медного расплава, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O , а в области, ограниченной линиями *nmo*, – с твердым Cu_2S . Линии *dbc* ограничивают области составов медного расплава, равновесного с неметаллическим расплавом на основе Cu_2O , а линии *nop* – области составов меди, равновесной с расплавом на основе Cu_2S .

Изменения в составе газовой смеси, происходящие при увеличении содержания серы в медном расплаве в ходе перемещения от границы металла, равновесного с оксидными конденсированными фазами, до границы металла, равновесного с сульфидными фазами, представлены на рис. 2.46. Расчеты показывают, что с увеличением давления в системе будет происходить сближение границ *abc* и *top* (рис. 2.45), однако их смыкание возможно лишь при довольно высоких парциальных давлениях сернистого газа.

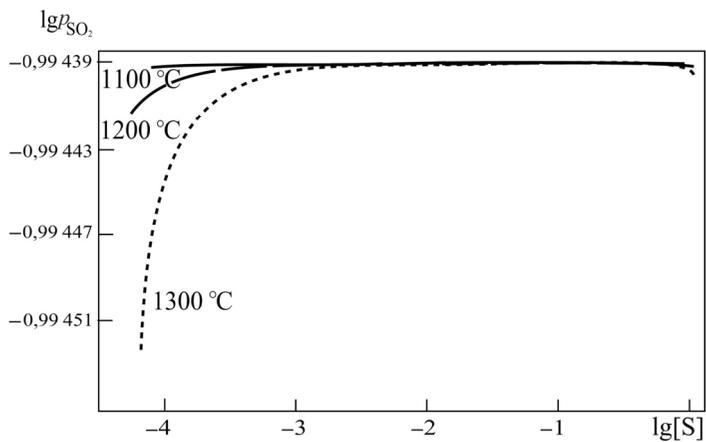
Cu–Ni–S–O. Для пирометаллургических процессов, связанных с производством меди, характерны сложные по составу равновесия с участием шлаков, штейнов, расплавленной металлической фазы и газа. Поэтому проведение термодинамического анализа системы Cu–Ni–S–O методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле, может иметь большое практическое значение. В ходе работы [95] были построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Ni–S–O для температур 1100, 1200 и 1300 °С.

При этих температурах в системе отсутствуют трех- и четырех-элементные соединения. Легкоплавкие сульфиды никеля не могут быть основой твердой фазы, равновесной с расплавленной медью. Таким образом, в интервале температур 1100...1300 °С равновесными с медным расплавом конденсированными фазами могут быть твердые NiO , Cu_2O , Cu_2S , а также оксидно-сульфидный расплав на основе Cu_2O и сульфидно-оксидный расплав на основе сульфидов меди и никеля.

На рис. 2.47 представлен изотермический концентрационный тетраэдр системы Cu–Ni–S–O для температуры 1100 °С. Поверхность, нарисованная контрастными линиями, – это поверхность растворимости никеля, серы и кислорода в жидкой меди. Под сложной поверхностью, изображенной контрастными линиями, находится гомогенная жидкая медь. Отдельные участки сложной поверхности отвечают равновесию жидкой меди с соответствующими оксидными и сульфидными фазами.



a



b

Рис. 2.46. Парциальное давление (МПа) в области равновесия металла с газовой фазой в системе Cu–S–O [94] при общем давлении газовой фазы 0,101 МПа: *a* – кислорода (1) и серы (2); *b* – сернистого газа

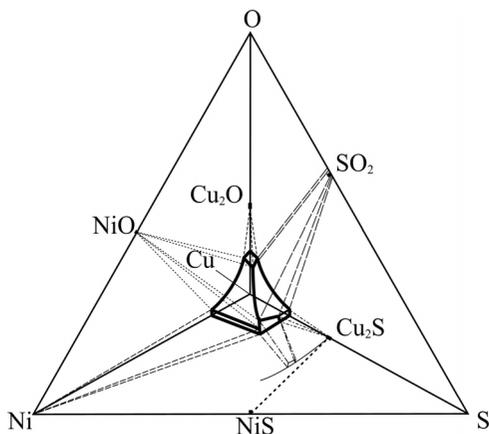
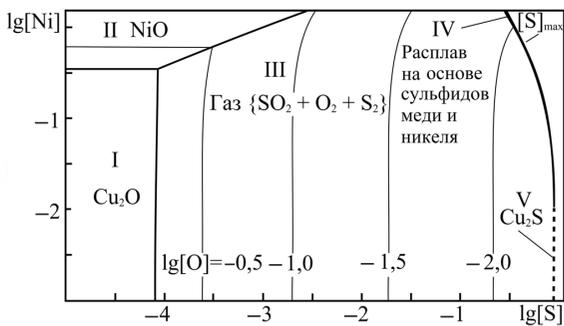


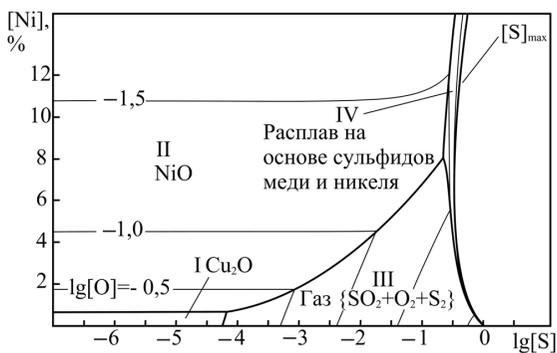
Рис. 2.47. Схема фазовых равновесий в системе Cu–Ni–S–O при $T = 1100\text{ °C}$ [95]

На рис. 2.48, *a* изображен разрез ППКМ системы Cu–Ni–S–O для температуры 1100 °C . Контрастными линиями показаны границы равновесных с жидким металлом неметаллических фаз, тонкими линиями – линии равных концентраций кислорода в металле. В области I определены составы металла, равновесного с твердым купритом, в области II – с твердым оксидом никеля, в области V – с Cu_2S , а в области IV – с неметаллическим расплавом на основе сульфидов меди и никеля. Наконец, в области III, при низких концентрациях никеля в металлической меди и, соответственно, при небольшом его содержании в составе неметаллических фаз, определены составы металла, находящегося в равновесии с газом, преобладающей составляющей которого является SO_2 (кроме него в составе газа присутствуют O_2 и S_2). Положение границ области III с другими областями зависит от давления компонентов газовой фазы. Представленная на рис. 2.48, *a* диаграмма (как и диаграммы на рис. 2.48, *б*, *в*) рассчитана исходя из общего давления газа в системе, равного одной атмосфере (0,101 МПа).

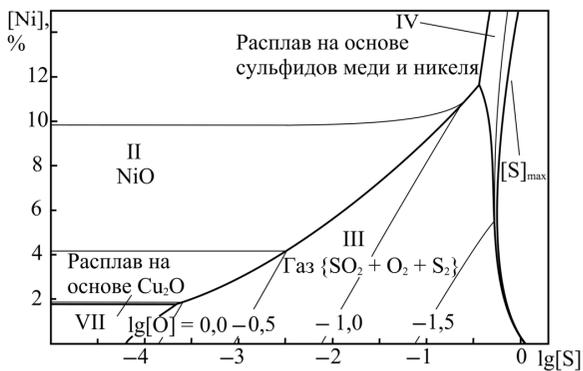
С повышением температуры картина фазовых равновесий в системе меняется. При $T = 1129\text{ °C}$ Cu_2S плавится и область V сливается с областью IV. На рис. 2.48, *б* представлен разрез изученной системы для $T = 1200\text{ °C}$. При высоких концентрациях серы и низких никеля металл может находиться в равновесии с расплавом сульфидов и оксидов, преобладающим компонентом которого является Cu_2S .



a



б



в

Рис. 2.48. ПРКМ системы Cu-Ni-S-O [95]:
a - $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; *б* - $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; *в* - $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

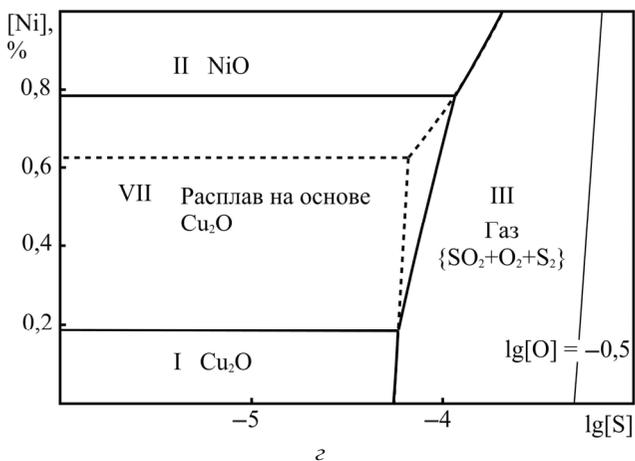


Рис. 2.48, з. Участок ПРКМ системы Cu–Ni–S–O при $T = 1200$ °C, рассчитанный с использованием теории совершенных ионных растворов

В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при $T = 1242$ °C) еще одна твердая оксидная фаза – Cu₂O. ПРКМ системы при $T = 1300$ °C представлена на рис. 2.48, в. С металлом при этой температуре могут быть сопряжены четыре фазы: в области VII – оксидный (с небольшой примесью сульфидов) расплав, в области II – твердый NiO, в области IV – сульфидный (с примесью оксидов) расплав и в области III – газ.

Необходимо отметить, что граница между областями I и II на рис. 2.48, б рассчитана исходя из предположения, что при $T = 1200$ °C в системе Cu₂O–NiO не образуется оксидный расплав. Это полностью соответствует имеющимся экспериментальным данным по этой системе, а также результатам расчета по теории субрегулярных ионных растворов (см. рис. 1.1). На рис. 2.48, з показано положение линий фазовых равновесий на ПРКМ системы Cu–Ni–S–O при $T = 1200$ °C, рассчитанное в соответствии с представленной на рис. 1.1 диаграмме Cu₂O–NiO, построенной с использованием теории совершенных ионных растворов. Для сравнения штриховыми линиями показаны границы так, как они рассчитаны для диаграммы, представленной на рис. 2.48, б.

2.5. Системы Cu–P–O, Cu–Zn–P–O, Cu–Pb–P–O

Cu–P–O. В ходе плавки медных сплавов для раскисления меди часто используют фосфор (в виде лигатуры, содержащей 7...11 % P). Вопрос о том, какие соединения являются в этом случае продуктами раскисления, остается дискуссионным. Ряд авторов [20] считает возможным образование газообразных продуктов раскисления меди фосфором в виде P_2O_5 (или P_4O_{10}). В работе [96] указывается возможность образования $Cu_2O \cdot P_2O_5$ (или $CuPO_3$). Наконец, согласно данным, приведенным в работе [37], наиболее вероятным продуктом раскисления является $2Cu_2O \cdot P_2O_5$ (или $Cu_4P_2O_7$). Для прояснения вопроса о продуктах раскисления нами использован метод построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM).

Результаты расчета составов металла, находящегося в равновесии с одной или несколькими оксидными фазами, представлены на рис. 2.49 в виде ПРKM на плоскость составов металла. Здесь же представлена диаграмма состояния двойной оксидной системы $Cu_2O-P_2O_5$. При ее построении мы опирались на данные работы [97], дополненные указаниями ряда исследователей на существование в системе соединений $3Cu_2O \cdot P_2O_5$, $2Cu_2O \cdot P_2O_5$ и $Cu_2O \cdot P_2O_5$. На ПРKM контрастными линиями обозначены составы металла, равновесного с двумя неметаллическими фазами; между линиями находятся области металла, равновесного с одной неметаллической фазой. Тонкими линиями показаны изотермы растворимости кислорода и фосфора при их совместном присутствии в жидкой меди.

В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O , в области II – с оксидным расплавом системы $Cu_2O-P_2O_5$ переменного состава. В области составов металла III – фазой, равновесной с жидким металлом, является твердый $CuPO_3$. Расчеты показывают, что при содержании фосфора в металле до 10 % области, равновесные с газообразными продуктами раскисления, не достигаются, что согласуется с выводами авторов работы [9]. Согласно диаграмме при содержании фосфора в меди 0,015...0,1 % (такие количества вводят в сплав в ходе раскисления) равновесным продуктом раскисления будет являться твердый $CuPO_3$. Это подтверждается и результатами проведенного в ходе данной работы микрорентгеноспектрального исследования образующихся включений (рис. 2.50).

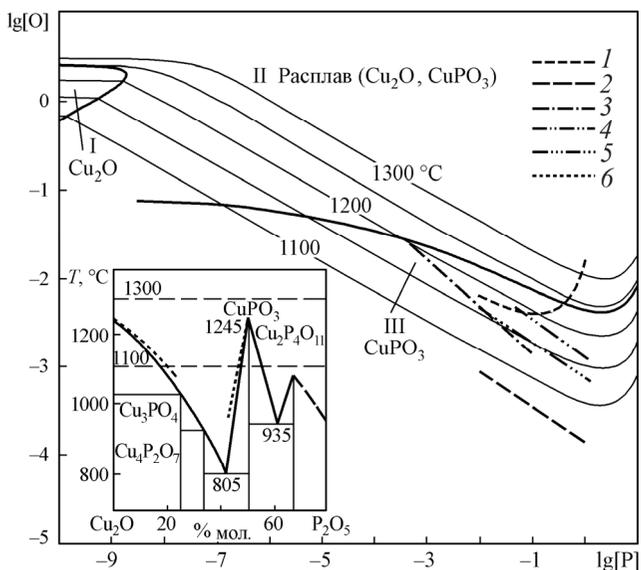
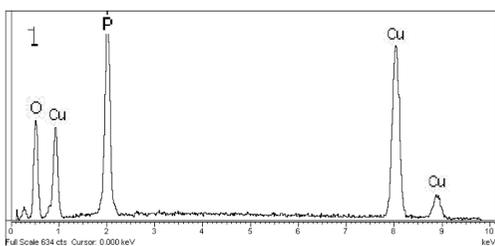
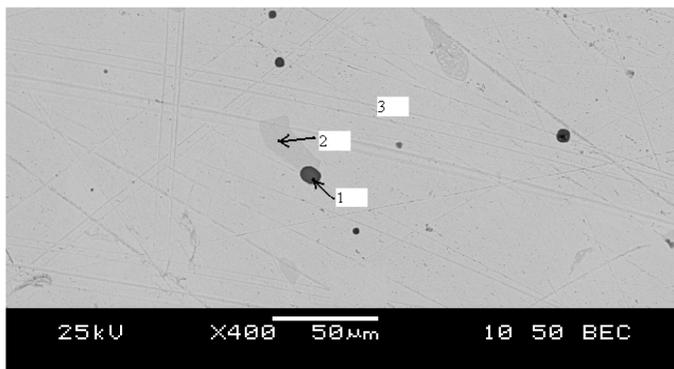


Рис. 2.49. ПРКМ системы Cu-P-O
и диаграмма состояния системы Cu₂O-P₂O₅.
Данные о растворимости фосфора и кислорода в меди
при их совместном присутствии, 1200 °C:

1 – по данным авторов работы [9]; 2 – по данным В. Бекера, представленным в работе [37]; 3 – по данным А. Михаэля и др., представленным в работе [24]; 4 – по данным А. Фрохберга и др., представленным в работе [24]; 5 – по данным М. Ольсена, представленным в работе [24]; 6 – результаты расчета линии ликвидус в системе Cu₂O-P₂O₅

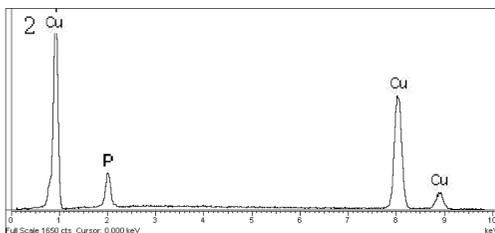
Cu-Zn-P-O и Cu-Pb-P-O. С увеличением числа элементов в металлургическом расплаве картина фазовых равновесий осложняется. Целью настоящей работы стало изучение фазовых равновесий в системах Cu-Zn-P-O и Cu-Pb-P-O посредством построения ПРКМ этих систем для температур 1100...1300 °C.

На рис. 2.51 представлены рассчитанные в ходе работы изотермические разрезы ПРКМ системы Cu-Zn-P-O для температур 1100 (рис. 2.51, а), 1200 (рис. 2.51, б) и 1300 °C (рис. 2.51, в). На этих диаграммах в области I заданы составы металла, который находится в равновесии с твердым купритом, в области II – с твердым оксидом цинка, в области III – с твердым CuPO₃ и в области IV – с оксидно-фосфатным расплавом этой системы.



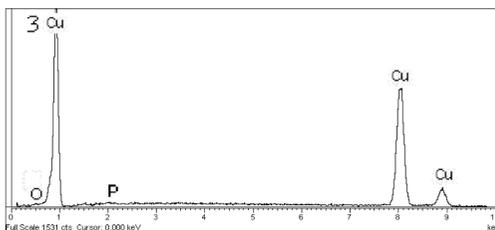
1 – включение CuPO_3

Элемент	% масс.	% ат.
[P]	$22,59 \pm 0,35$	20,40
[O]	$34,80 \pm 0,57$	60,84
[Cu]	$42,61 \pm 0,50$	18,76



2 – фосфид меди (Cu_3P)

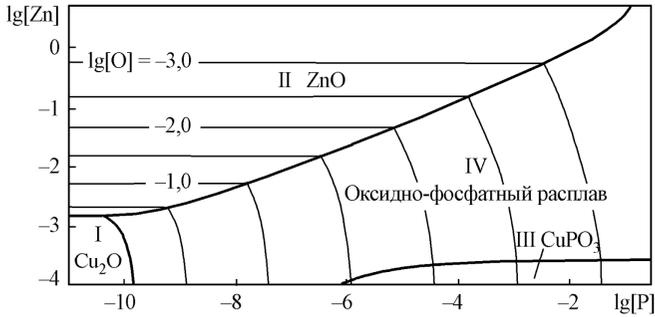
Элемент	% масс.	% ат.
[P]	$11,21 \pm 0,29$	20,57
[Cu]	$88,79 \pm 0,29$	79,43



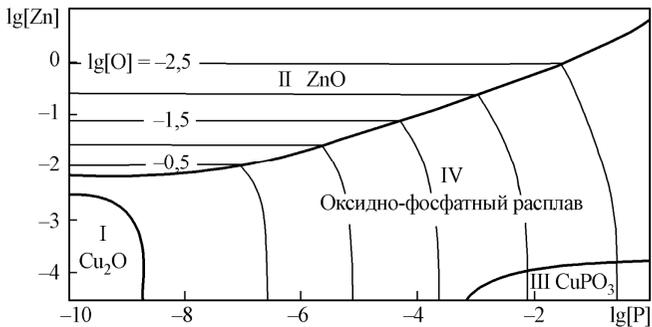
3 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[O]	$<0,05$	
[P]	$0,31 \pm 0,16$	0,64
[Cu]	$99,69 \pm 0,16$	99,36

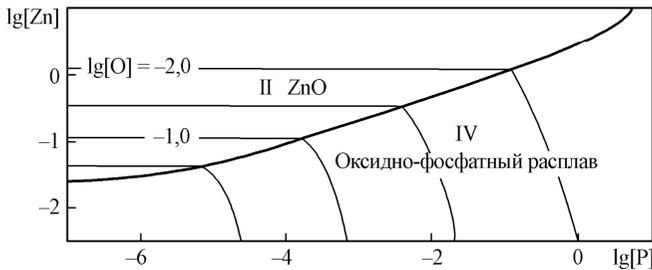
Рис. 2.50. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu-P-O



a



б



в

Рис. 2.51. Фрагмент ПКРМ системы Cu–Zn–P–O [98]:
a – $T = 1100\text{ °C}$; *б* – $T = 1200\text{ °C}$; *в* – $T = 1300\text{ °C}$

С увеличением температуры картина фазовых равновесий упрощается, и при $T = 1300\text{ °C}$ остаются только две из указанных областей – II и IV. Тонкими линиями на диаграммах показаны линии равной концентрации кислорода в медном расплаве.

Для расчета активностей компонентов неметаллического расплава использовалось приближение теории совершенных ионных растворов. При этом принималось, что в составе неметаллического расплава системы Cu–Zn–P–O присутствуют ионы Cu^+ , Zn^{2+} , O^{2-} , PO_3^- , а в расплаве системы –Pb–P–O – ионы Cu^+ , Pb^{2+} , O^{2-} , PO_3^- . Для определения картины фазовых равновесий в изучаемых системах использовались двойные диаграммы состояния систем ZnO–P₂O₅, PbO–P₂O₅ из справочника [61], а также диаграмма системы Cu₂O–P₂O₅ из справочника [97].

Применим построенные диаграммы для анализа процесса легирования фосфором содержащих цинк (в количестве 3...7 %) бронз. Согласно [37], сразу после введения лигатуры (фосфористой меди) на поверхность металла (в работе использовались сплавы БрО5Ц5С5, БрО3Ц7С5Н1 и БрО8Ц4) фосфор растворяется в сплаве, после чего зеркало жидкого металла в этом месте на некоторое время очищается от шлака. Цинк окисляется до ZnO, который задерживается в шлаке. Шлак в результате становится рыхлым, с небольшим количеством королек меди, и легко снимается с поверхности металла. При этом указывается, что до введения фосфора шлак прочно связан с металлом, содержит большое количество меди и с трудом снимается с ее поверхности.

В свете проведенных расчетов можно объяснить эти явления локальным превышением содержания фосфора в поверхностном слое жидкого металла. В равновесии с таким поверхностным слоем находится жидкий шлак. В процессе выравнивания содержания фосфора в металле, его содержание в поверхностном слое металла падает, состав металла перемещается из области IV в область II, и слой сыпучего шлака восстанавливается.

В период существования оксидного расплава он ассимилирует частицы ZnO и, отделяя их от меди, способствует их всплыванию. В результате даже относительно небольшие количества добавленного в металл фосфора способствуют очистке металла от включений ZnOи как следствие – резкому повышению содержания в шлаке ZnO и снижению потерь меди со шлаком (эффект, отмеченный в работе [37]).

При содержании фосфора в металле от 0,01 до 0,1 % шлак остается твердым, затем с увеличением содержания фосфора сыпучий шлак «тает» и почти полностью исчезает с поверхности металла, а при содержании фосфора 0,3 % (что хорошо соотносится с границей между областями II и IV на рис. 2.51, б) на поверхности становятся заметны капли жидкого шлака [37].

Разрезы ПРКМ системы Cu–Pb–P–O при температурах 1100 и 1200 °С приведены на рис. 2.52. На этих диаграммах в области I заданы составы металла, который находится в равновесии с твердым купритом, в области II – с твердым CuPO_3 и в области III – с оксидно-фосфатным расплавом. Тонкими линиями на диаграммах показаны линии равной концентрации кислорода в медном расплаве.

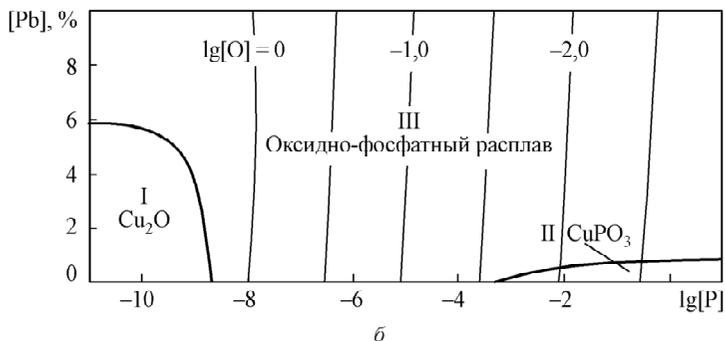


Рис. 2.52. ПРКМ системы Cu–Pb–P–O [98]:
а – $T = 1100$ °С; б – $T = 1200$ °С

3. СИСТЕМЫ С РАСПЛАВАМИ АЛЮМИНИЯ, КОБАЛЬТА И СВИНЦА

3.1. Системы на основе алюминия

Системы Al–Mg–O, Al–Mg–Na–O. В процессе плавки алюминиевых сплавов происходит окисление жидкого металла и находящихся в нем примесей с образованием неметаллических включений, загрязняющих металл и ухудшающих его эксплуатационные характеристики. Образуется также оксидная пленка, которая в зависимости от состава может в той или иной степени защищать металл от дальнейшего окисления. На характер окисления жидкого алюминия определенное влияние оказывают примеси других металлов. Особенно заметно это влияние проявляется в присутствии активных щелочных и щелочно-земельных металлов. Для анализа фазовых равновесий в ходе окисления сплавов на основе алюминия целесообразно использовать методику построения ПРКМ.

Продукты окисления алюмомagneзиевого расплава и порядок их чередования могут быть определены по диаграмме состояния системы $MgO-Al_2O_3$, приведенной в справочнике [61] или в работе [99] (рис. 3.1).

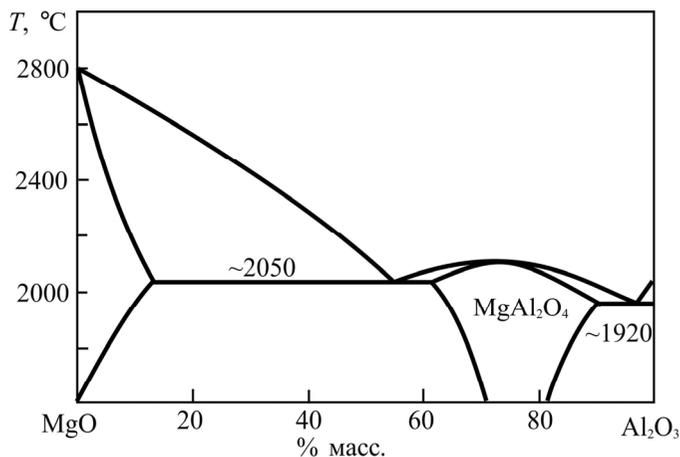
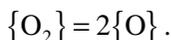
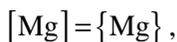
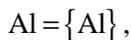
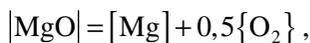
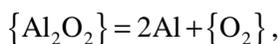


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы $Mg-Al_2O_3$ по данным [99]

ПРКМ системы Al–Mg–O [100] представлена на рис. 3.2. Температурные зависимости констант равновесия и параметров взаимодействия систем на основе алюминия приведены в табл. П1.5 и П1.6 прил. 1. Реакции и процессы, реализующиеся в системе Al–Mg–O, могут быть описаны следующими уравнениями:



С помощью ПРКМ, представленной на рис. 3.2, можно проследить, как меняется состав продуктов окисления алюмомagneзиевого расплава в зависимости от содержания в жидком металле магния. Концентрация магния в логарифмической шкале отражена на оси абсцисс. В области I в результате реакции между расплавленным металлом и кислородом образуется твердый оксид алюминия (Al_2O_3 , пример включений этого вещества на рис. 3.3), в области II – кристаллический алюминат магния ($MgAl_2O_4$), а в области III – твердый оксид магния (MgO). Границы между областями показаны контрастными линиями.

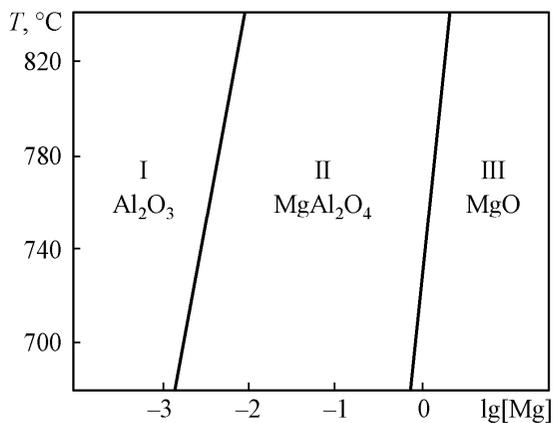


Рис. 3.2. ПКМ системы Al-Mg-O

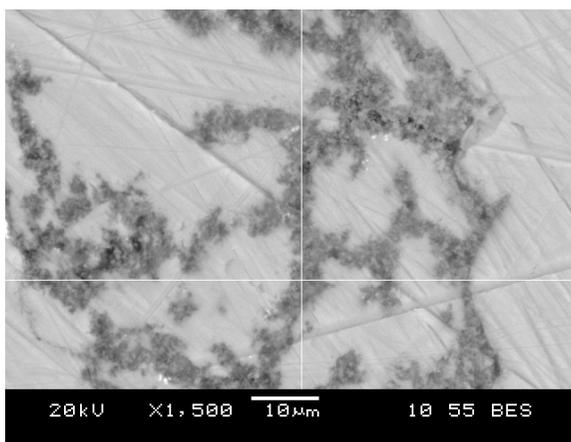


Рис. 3.3. Прослойки, образованные кристаллами MgO в алюминии, содержащем 6,0 % ат. магния

Определенный интерес представляют парциальные давления газообразных компонентов данной системы, таких как Al_2O , Al_2O_2 , испарившихся магния и алюминия. Некоторые результаты расчетов этих величин представлены в табл. 3.1. Рассчитанные значения парциального давления магния хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [101].

Таблица 3.1

**Парциальные давления некоторых
компонентов газовой фазы (система Al–Mg–O)**

T, °C / p, МПа		Граница областей I и II	Граница областей II и III	[Mg], % масс.	
				5	30
680 °C lg p _{Al} = -20,28	lg p _{Al₂O}	-14,20	-14,86	-15,57	-15,95
	lg p _{Al₂O₂}	-26,98	-28,31	-29,72	-30,49
	lg p _{Mg}	-6,88	-5,05	-4,34	-3,95
760 °C lg p _{Al} = -18,99	lg p _{Al₂O}	-12,54	-13,14	-13,66	-14,17
	lg p _{Al₂O₂}	-24,21	-25,42	-26,46	-27,47
	lg p _{Mg}	-6,17	-4,35	-3,83	-3,33
840 °C lg p _{Al} = -17,88	lg p _{Al₂O}	-11,11	-11,68	-12,03	-12,64
	lg p _{Al₂O₂}	-21,83	-22,96	-23,67	-24,88
	lg p _{Mg}	-5,56	-3,76	-3,40	-2,80

Результаты расчета координат диаграммы для системы Al–Mg–O соответствуют данным, приводимым в литературе. В частности, в работе [101] также показано, что при содержании магния в металле свыше 1 % равновесным продуктом окисления сплава является MgO. Электронно-графическое исследование оксидных пленок, образующихся на расплавленных алюминиевых сплавах, проведенное авторами работы [102], позволяет прийти к тем же выводам. Граница фазовых равновесий между областями I и II, согласно данным этой работы, проходит при содержании магния порядка 0,005...0,02 %, что несколько превышает рассчитанные нами значения. Полагаем, что такое завышение связано с происходившим в ходе окисления металла переходом магния из металла в оксидную пленку. В результате фактическое равновесное содержание магния в металле после образования пленки несколько ниже, чем содержание магния до окисления. Чем меньше в сплаве магния, тем эта разница будет больше. Этим можно объяснить и некоторую размытость границ фазовых равновесий, демонстрируемую результатами, полученными в ходе эксперимента авторами работы [103].

Проведенные расчеты показали, что равновесным продуктом окисления жидкого алюминия, содержащего натрий или калий во всем интервале реально возможных их концентраций, при темпера-

турах 680...840 °С, будет оксид алюминия. Несмотря на то что, как показывают расчеты, присутствие калия или натрия не влияет на состав продуктов окисления жидкого алюминия, эти металлы оказывают определенное влияние на положение границ областей фазовых равновесий в системе с магнием.

Полученная в результате расчета ПРКМ системы Al–Mg–Na–O изображена на рис. 3.4.



Рис. 3.4. ПРКМ системы Al–Mg–Na–O [100]

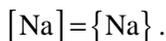
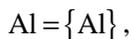
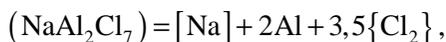
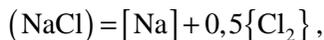
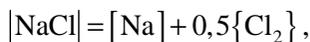
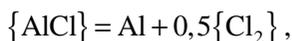
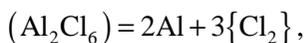
Растворимость натрия в жидком алюминии с ростом концентрации магния несколько увеличивается. Граница предельной растворимости натрия в алюмомагниевоом расплаве показана контрастной линией. Более тонкими линиями показаны границы областей фазовых равновесий при различных температурах. В области I в результате реакции между расплавленным металлом данного состава и кислородом образуется твердый оксид алюминия, в области II – алюминат магния, а в области III – оксид магния.

С ростом температуры границы областей на этой диаграмме существенно сдвигаются вправо (в сторону больших концентраций магния). Очевидно также, что присутствие натрия в количествах, близких к максимально возможному, еще более смещает положение этих границ вправо.

Алюминий в равновесии с хлоридными фазами. Системы на основе алюминия, хлора, щелочных и щелочно-земельных металлов позволяют оценить развитие процессов рафинирования алюминиевых расплавов от металлических и неметаллических примесей продувкой хлором.

В ходе расчета активностей компонентов хлоралюминатных расплавов в настоящей работе использована теория совершенных ионных растворов. Рассчитанные высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2$ приведены на рис. 3.5.

В системе Al-Na-Cl процессы взаимодействия между фазами в интервале температур $680\text{...}840\text{ }^\circ\text{C}$ могут быть описаны следующими уравнениями:



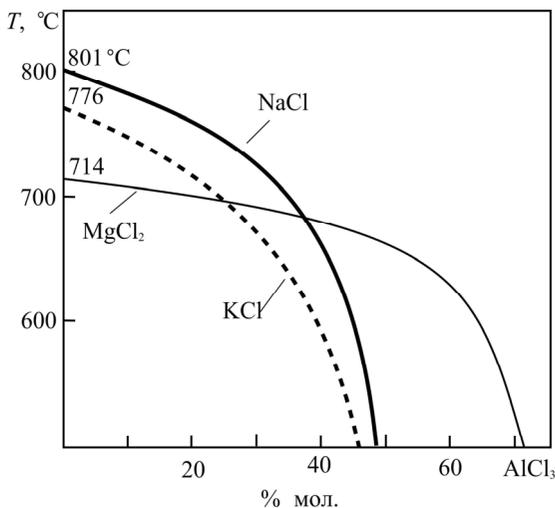


Рис. 3.5. Высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2$

На рис. 3.6 представлена рассчитанная ППКМ системы Al-Na-Cl [104]. В области I определены составы расплавленного алюминия с низким содержанием натрия, который находится в равновесии с газом, состоящим, главным образом, из AlCl_3 , NaAlCl_4 и AlCl , в области II – с хлоралюминатным расплавом, в области III равновесным продуктом взаимодействия между жидким металлом данного состава и газом является твердый NaCl . Границы между областями фазовых равновесий показаны контрастными линиями. Тонкими линиями проведены изотермы, демонстрирующие влияние парциального давления хлора в газовой фазе на процесс образования неметаллических веществ. Образование неметаллических продуктов взаимодействия при данной температуре возможно в случае, если давление хлора выше, чем то, которое показывает соответствующая этой температуре изотерма.

Положение границы между областями I и II зависит от давления компонентов газовой фазы. На рис. 3.6 показаны положения этой границы, рассчитанные исходя из суммарного давления газовой фазы 0,101 МПа (сплошные линии) и 0,304 МПа (штриховые линии границ и изотерм). Металл, состав которого отражает граница между областями I и II, находится в равновесии с двумя хлоридными фазами: расплавом хлоридов и газом. Составы газовых фаз, соответствующие точкам пересечения изотерм с границей между областями I и II (для

общего давления 0,101 МПа), а также составы хлоралюминатных расплавов, равновесные с металлом в этих точках, представлены в табл. 3.2. Металл, состав которого определен на границе между областями II и III, находится в равновесии с расплавом хлоридов и твердым хлоридом натрия. Состав этого хлоридного расплава приведен в табл. 3.3. Для сравнения здесь же приведены данные о координатах линии ликвидус в хлоридной системе $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ (мольная доля AlCl_3 в расплаве при различных температурах). Результаты расчета можно сопоставить с литературными данными по этой системе.

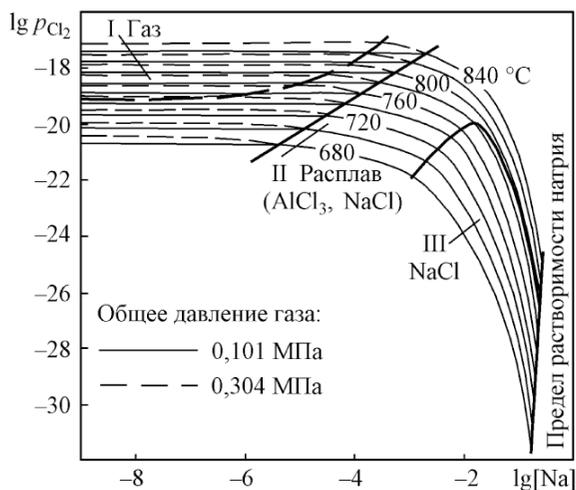


Рис. 3.6. ПРКМ системы Al-Na-Cl

Поскольку, помимо составов конденсированных фаз, в ходе работы рассчитывалось давление компонентов газовой фазы, есть возможность сравнить расчетные данные с результатами экспериментального изучения давления насыщенного пара над системой $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$.

В работе [105] справедливо отмечается, что экспериментальное изучение давления паров в этой и подобных (с участием трихлорида алюминия) системах представляет значительные трудности, вследствие чего между результатами, полученными разными исследователями, наблюдаются существенные расхождения. Авторы работы [105] обобщили информацию о результатах проведенных исследований. Некоторые результаты (заимствованные нами из этой работы) представлены на рис. 3.7 в виде графика, отражающего общее давление газовой фазы

над расплавом $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$, в зависимости от содержания в расплаве трихлорида алюминия. На этом же графике приведены результаты нашего расчета для двух различных температур.

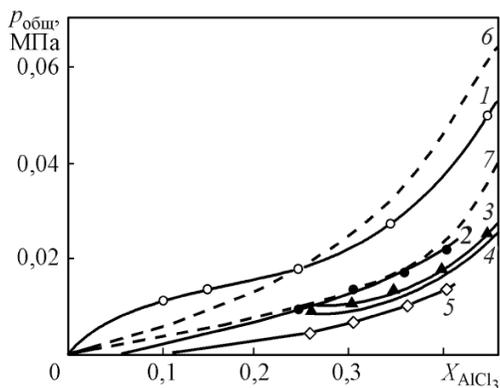


Рис. 3.7. Давление насыщенных паров над расплавом NaCl--AlCl_3 в зависимости от содержания хлорида алюминия (x_{AlCl_3}):

1, 2 – при температуре 827 °C по данным разных исследователей [105]; 3, 4, 5 – при температуре 775 °C по данным разных исследователей [105]; 6 – результаты нашего расчета для температуры 840 °C; 7 – результаты нашего расчета для температуры 780 °C

Диаграмма, представленная на рис. 3.6, позволяет оценить влияние температуры на нижний предел удаления натрия. Можно проследить и то, как связана величина этого предела с давлением газа в системе.

Согласно проведенным расчетам для более полного удаления натрия из расплавленного алюминия полезно осуществление процесса рафинирования при возможно более низкой температуре. При температурах 660...760 °C и при содержании натрия в металле выше 0,01...0,001 % масс. хлор (в идеальном случае) будет расходоваться только на окисление натрия и потери алюминия будут минимальны.

Продуктом взаимодействия хлора и растворенного в алюминии натрия в этом случае будет являться кристаллический хлорид натрия. Всплывание и удаление включений NaCl из металла затруднено как из-за небольшой разности плотностей хлорида и жидкого алюминия, так и в связи с тем, что в отличие от жидких включений твердые не склонны к коагуляции, которая способствует всплыванию.

При температурах выше 800 °С образуются жидкие хлоридные включения, которые легче коагулируют, всплывают и удаляются из металла.

Расчеты показывают также, что рост общего давления газовой фазы в системе приводит к увеличению области равновесия жидкого металла с хлоридным расплавом (область II) за счет смещения влево границы между областями I и II.

В работах [107, 108] отмечается, что наряду с Al_2O_3 и другими характерными для алюминиевых сплавов включениями в сплавах, рафинирование которых проводилось посредством продувки хлором, также обнаруживаются включения $NaCl$. Данные о пределе удаления натрия в ходе процесса рафинирования алюминия хлором (согласно [39] $(2...3) \cdot 10^{-4} \%$), вполне соотносятся с положением (на расчетной ПРКМ) границы между областями I и II для системы $Al-Na-Cl$, находящейся под давлением, равным 0,101 МПа. По достижении этого предела преобладающая часть хлора, вводимого в систему, будет расходоваться уже не на окисление натрия, а на взаимодействие с алюминием и образование газообразных продуктов взаимодействия (в основном $AlCl_3$).

ПРКМ систем $Al-K-Cl$ и $Al-Mg-Cl$ представлены на рис. 3.8 и 3.9 [104]. Как и на рассмотренной ранее диаграмме системы $Al-Na-Cl$, на этих диаграммах три области: область образования твердого хлорида (KCl или $MgCl_2$ соответственно), область солевого расплава и область, в которой в результате взаимодействия хлора с жидким металлом образуются только газообразные продукты реакции.

Положение границ между последними двумя областями зависит от общего давления газа в системе. Как и для системы $Al-Na-Cl$, для этих двух систем рассчитаны два варианта границ между областями I и II – при общем давлении, равном 0,101 и 0,304 МПа.

Особенностью системы $Al-Mg-Cl$ является неограниченная растворимость магния в жидком алюминии. Поэтому ПРКМ этой системы просчитана до концентрации магния в жидком металле 30 % масс. При более высоких концентрациях использование для расчета определенного в этой работе значения параметра взаимодействия первого порядка ϵ_{Mg}^{Mg} некорректно.

Как и для системы $Al-Na-Cl$, использованная методика расчета посредством термодинамических функций, приведенных в прил. 1, позволяет учитывать общее давление газа в этих системах, парциальные давления компонентов газовой фазы, а также количественный состав хлоридных расплавов.

Таблица 3.2

Составы газа и хлоралюминатного расплава, соответствующие точкам на границе между областями I и II на ПРКМ системы Al–Na–Cl, для общего давления газовой фазы 0,101 МПа

T, °C	Мольная доля AlCl ₃ в расплаве	Парциальные давления компонентов газовой фазы, МПа			Мольные доли компонентов хлоридного расплава					
		$P_{\{AlCl_3\}}$	$P_{\{NaAlCl_4\}}$	$P_{\{AlCl\}}$	$x_{(NaCl)}$	$x_{(AlCl_3)}$	$x_{(Al_2Cl_6)}$	$x_{(NaAlCl_4)}$	$x_{(NaAl_2Cl_7)}$	$x_{(NaAl_3Cl_{10})}$
680	0,687	0,097	0,003	0,0003	0,006	0,037	0,337	0,578	0,039	0,0026
700	0,617	0,095	0,005	0,0004	0,011	0,031	0,202	0,713	0,040	0,0023
720	0,574	0,092	0,007	0,0005	0,017	0,027	0,123	0,794	0,038	0,0018
740	0,546	0,090	0,010	0,0007	0,026	0,023	0,075	0,841	0,033	0,0013
760	0,526	0,086	0,013	0,0009	0,038	0,020	0,046	0,866	0,029	0,0010
780	0,511	0,083	0,016	0,0012	0,055	0,017	0,028	0,875	0,025	0,0007
800	0,498	0,079	0,020	0,0015	0,077	0,014	0,017	0,870	0,020	0,0005
820	0,485	0,074	0,024	0,0019	0,106	0,012	0,011	0,854	0,017	0,0003
840	0,471	0,070	0,028	0,0024	0,144	0,010	0,007	0,825	0,014	0,0002

Таблица 3.3

Составы хлоралюминатного расплава, соответствующие точкам на границе между областями II и III (система Al–Na–Cl)

T, °C	Мольная доля AlCl ₃ в расплаве согласно диаграмме состояния системы AlCl ₃ –NaCl [106]	Мольная доля AlCl ₃ в расплаве	Мольные доли компонентов хлоридного расплава					
			$x_{(NaCl)}$	$x_{(AlCl_3)} \times 10^{-4}$	$x_{(Al_2Cl_6)} \times 10^{-6}$	$x_{(NaAlCl_4)}$	$x_{(NaAl_2Cl_7)} \times 10^{-6}$	$x_{(NaAl_3Cl_{10})} \times 10^{-10}$
680	0,37	0,378	0,394	5,76	82,6	0,605	634	6651
700	0,33	0,348	0,467	5,33	58,2	0,532	507	4837
720	0,29	0,310	0,551	4,72	38,0	0,449	373	3104
740	0,24	0,263	0,644	3,91	21,9	0,355	241	1638
760	0,17	0,200	0,750	2,88	10,0	0,250	123	608
780	0,09	0,117	0,867	1,60	2,61	0,133	35,8	96,7
790	0,03	0,065	0,930	0,85	0,69	0,069	9,93	14,2
800	<0,01	0,006	0,995	0,07	0,004	0,006	0,06	0,008

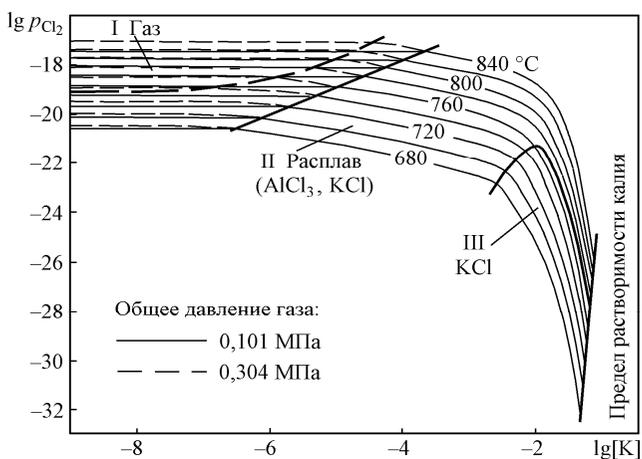


Рис. 3.8. ПРКМ системы Al–K–Cl [104]

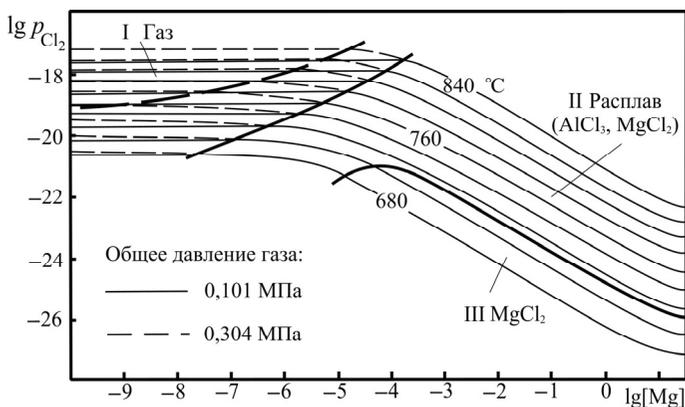


Рис. 3.9. ПРКМ системы Al–Mg–Cl [104]

Количество экспериментальных данных по этим системам еще меньше, чем по системе Al–Na–Cl, однако информация по общему давлению газа в системе Al–K–Cl ($0,5...2 \cdot 10^4$ Па для содержания $AlCl_3$ в солевом расплаве от 0,05 до 0,45 [105]) и качественному составу неметаллических включений в алюминии (обнаружены, в частности, включения KCl и $MgCl_2$), которую приводят авторы упоминавшихся уже работ [107, 108], вполне согласуется с результатами наших расчетов.

Результаты проделанного в ходе работы расчета парциального давления AlCl над системой Al-Mg-Na-Cl согласуются по порядку величин с данными работы [109] по давлению AlCl над системой Al-Mg-Na-K-Cl . В зависимости от состава системы величина этого параметра над расплавом $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$, находящимся в равновесии с твердым алюминием при температуре 650°C , согласно авторам работы [109], составляет около $10\dots 20$ Па. Наши расчеты для температуры 680°C дают значения от нескольких десятков до нескольких сотен паскалей.

Алюминий в равновесии с фторидными фазами. Диаграмму состояния системы $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ изучали многие авторы. Результаты некоторых работ, посвященных этой системе, представлены, в частности, в справочнике [110]. Между результатами, полученными разными исследователями, наблюдаются значительные расхождения. Очевидно, это объясняется трудностями экспериментального изучения данной системы, связанными, прежде всего, с высокой летучестью фторида алюминия, а также с высокой реакционной способностью образующегося в системе расплава. Большинство авторов, тем не менее, сходятся в том, что в интервале температур $680\dots 840^\circ\text{C}$ в данной системе могут существовать четыре твердые фазы (AlF_3 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Na_3AlF_6 и NaF), а также фторалюминатный расплав (рис. 71).

В соответствии с этим была рассчитана ПРКМ системы Al-Na-F , представленная на рис. 3.11. В области I заданы составы расплавленного алюминия, находящегося в равновесии с твердым AlF_3 , в области II – с фторалюминатным расплавом, содержащим катионы натрия, в области III – с твердым хиолитом ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), в области IV заданы составы расплавленного алюминия с содержанием натрия, близким к предельному. В этой области составов металл находится в равновесии с твердым криолитом (Na_3AlF_6).

Диаграмма состояния системы $\text{AlF}_3\text{-MgF}_2$ имеет более простой вид, нежели диаграмма с фторидом натрия. Согласно данным А. Костюкова и А. Карпова, приведенным в работе [110], это простая эвтектическая система. Температура точки эвтектики – 1000°C , содержание фторида алюминия – $42,5\%$ мол. Соответственно и на ПРКМ, представленной на рис. 3.12, наблюдается только две области фазовых равновесий: область I, в которой определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым фторидом алюминия, и область II, в которой, в результате взаимодействия магния (растворенного в жидком алюминии) с фтором, образуется фторид магния. Граница между областями показывает составы металла, сопряженного сразу с двумя фторидными фазами.

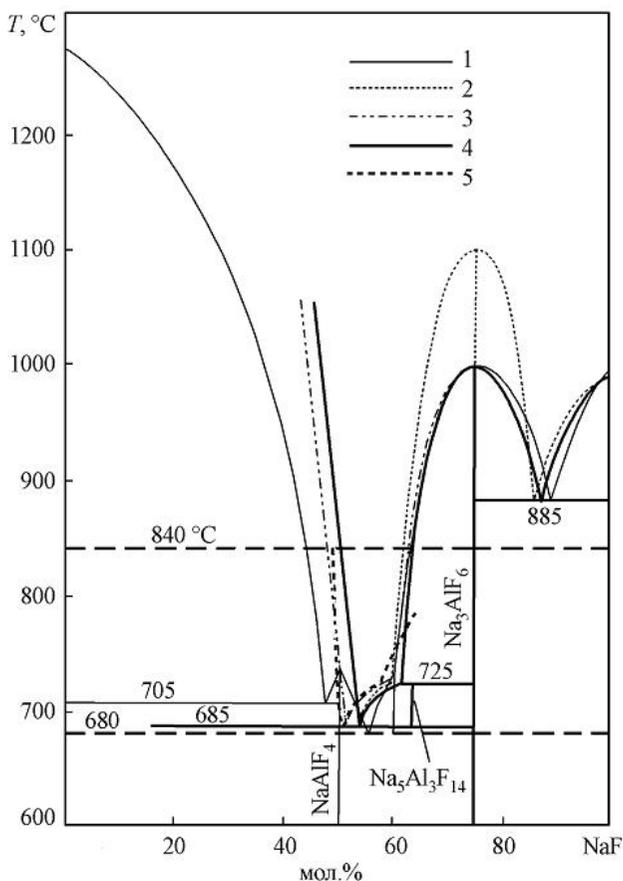


Рис. 3.10. Диаграмма состояния системы $\text{AlF}_3\text{-NaF}$:
 1 – данные В. Готгарди и др., приведенные в справочнике [110];
 2 – данные М.А. Кувакина и П.С. Кусакина, приведенные
 в справочнике [110]; 3 – данные М. Ролина, приведенные
 в справочнике [110]; 4 – данные П.П. Федотьева и В.П. Ильинского,
 приведенные в справочнике [61]; 5 – результаты нашего расчета

Один из способов очистки расплавленного алюминия от магния заключается в том, что на поверхность металлического расплава помещают смесь солей, включающую в себя криолит (Na_3AlF_6). В результате происходящих химических реакций магний переходит в солевой расплав. Для анализа этого процесса необходимо построить

ПРКМ системы Al–Mg–Na–F. Изотермический разрез этой диаграммы при температуре 680 °С представлен на рис. 3.13. В области I определены составы расплавленного алюминия с низким содержанием натрия и магния. Алюминий в этом случае находится в равновесии с фтором и твердым фторидом алюминия. В области II равновесным продуктом взаимодействия между жидким металлом и фтором является твердый MgF_2 , в области III – твердый хиолит. В области IV определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым криолитом, в области V – с твердым веберитом (Na_2MgAlF_7).

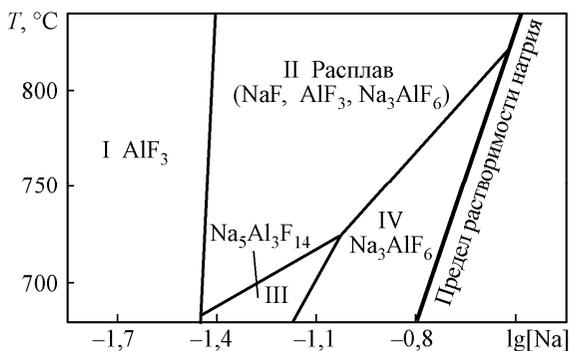


Рис. 3.11. ПРКМ системы Al–Na–F

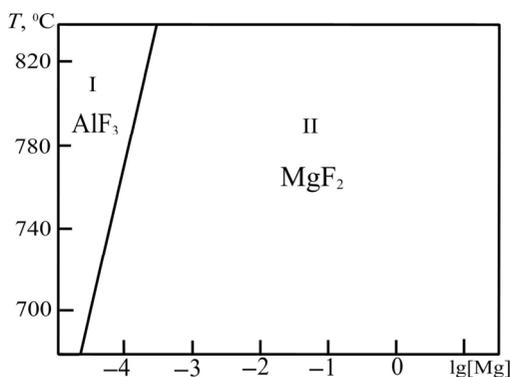


Рис. 3.12. ПРКМ системы Al–Mg–F

В тройной фторидной системе $\text{AlF}_3\text{--MgF}_2\text{--NaF}$, согласно данным авторов работы [111], существует еще нейборит – NaMgF_3 . Однако проведенные нами расчеты показывают, что образование такого соединения в качестве продукта взаимодействия компонентов алюминиевого расплава и фтора в интересующем нас интервале температур, возможно лишь при концентрациях натрия в металле, существенно превышающих предел его растворимости в жидком алюминии. Следовательно, при данных условиях это соединение не может быть равновесным продуктом взаимодействия в изученной системе.

Границы между областями, проведенные контрастными линиями, показывают составы металла, сопряженного сразу с двумя неметаллическими фазами.

С ростом температуры картина фазовых равновесий в системе Al--Mg--Na--F несколько меняется. Появляется и постепенно увеличивается область равновесия металла с фторидным расплавом. Область равновесия металла с хиолитом при $T = 725^\circ\text{C}$ (температура плавления $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) исчезает.

При $T = 750^\circ\text{C}$ на ПКМ (рис. 3.13, б) в области I определены составы расплавленного алюминия, который находится в равновесии с твердым фторидом алюминия; в области II – с фторидом магния; в области IV – с криолитом (Na_3AlF_6); в области V – с веберитом; в области VI – с фторалюминатным расплавом, содержащим ионы натрия и магния.

Следует отметить, что в работе [112] указывается на присутствие в системе $\text{NaF--MgF}_2\text{--AlF}_3$ соединения NaMgAlF_6 . Следовательно, можно предположить существование в рассматриваемой здесь системе области составов металла, равновесного с этим соединением, газом и оксидами. Такая область должна находиться между областями I, II, V и VI, как это показано на рис. 3.13, б. Однако в отсутствие данных о термодинамических функциях образования NaMgAlF_6 , а также в условиях недостатка подтверждений самого факта стабильного существования этого соединения, учет возможности его образования при расчете диаграммы, по нашему мнению, в настоящее время невозможен.

С дальнейшим ростом температуры картина фазовых равновесий в системе существенно меняется. Границы области равновесия жидкого металла с твердым криолитом отступают за пределы растворимости натрия в алюминии. В ходе дальнейшего увеличения температуры, уже при 840°C , согласно данным работы [111], происходит инконгруэнтный распад $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$. На рис. 3.13, в представлена ПКМ системы Al--Mg--Na--F при 850°C . Сравнивая с предыдущей

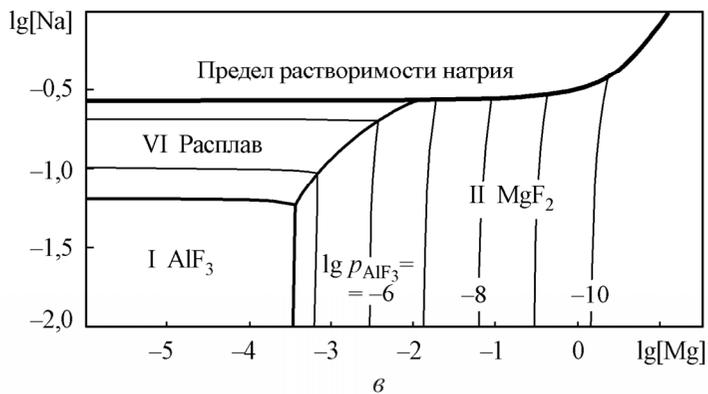
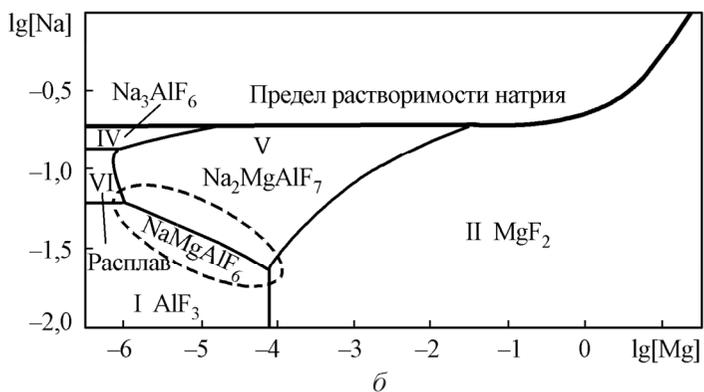


Рис. 3.13. Изотермический разрез ПРКМ системы Al-Mg-Na-F:
 а - $T = 680$ °C; б - $T = 750$ °C; в - $T = 850$ °C

диаграммой (750 °С), можно отметить следующие изменения: исчезли области IV (в результате смещения за предел растворимости натрия) и V (при 840 °С), увеличилась область VI.

Помимо линий, характеризующих положение границ фазовых равновесий, и линии, показывающей предел растворимости натрия в металле, на ПРКМ приведены изобары – линии равного парциального давления (МПа) фторида алюминия (III) в газе, равновесном с алюминиевым расплавом.

В ходе дальнейшего увеличения температуры, вплоть до верхней точки исследованного нами в ходе работы интервала температур (до 950 °С), в картине фазовых равновесий происходят только количественные изменения, связанные, прежде всего, с расширением области сосуществования жидкого алюминия с фторалюминатным расплавом.

Система Al–Mg–Na–K–O. Вопрос о характере взаимного влияния натрия и калия в алюминиевом расплаве заслуживает отдельного рассмотрения [100].

В данной работе для описания активностей компонентов металлического расплава используется модель параметров взаимодействия первого порядка, согласно которой

$$\ln a_{\text{Na}} = \ln x_{\text{Na}} + \varepsilon_{\text{Na}}^{\text{Na}} x_{\text{Na}} + \varepsilon_{\text{Na}}^{\text{K}} x_{\text{K}},$$

$$\ln a_{\text{K}} = \ln x_{\text{K}} + \varepsilon_{\text{K}}^{\text{K}} x_{\text{K}} + \varepsilon_{\text{K}}^{\text{Na}} x_{\text{Na}},$$

где a – активности; x – мольные доли натрия и калия; ε – параметры взаимодействия примесей в жидком алюминии.

Расчет, осуществленный с использованием параметров взаимодействия, приведенных в табл. П1.6 прил. 1 (в частности, параметра $\varepsilon_{\text{Na}}^{\text{K}} = \varepsilon_{\text{K}}^{\text{Na}}$), приводит к выводам о некотором повышении растворимости натрия с ростом содержания калия в жидком алюминии. Аналогично, растворимость калия до некоторой степени растет с ростом содержания натрия в алюминии. Рассчитанные графики растворимости в жидком алюминии натрия и калия для температур 680 и 840 °С, при совместном присутствии этих элементов в расплаве представлены на рис. 3.14.

Стрелкой показаны составы алюминиевого расплава, находящегося в равновесии с натрий-калиевым расплавом, в котором содержится одинаковое количество натрия и калия.

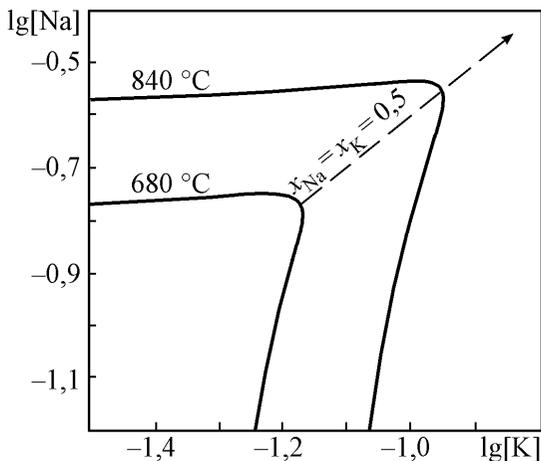


Рис. 3.14. Растворимость натрия и калия в жидком алюминии

Используя полученные зависимости, в ходе дальнейшей работы были рассчитаны координаты ПРКМ системы Al–Mg–Na–K–O при различном содержании калия в металлическом расплаве. На рис. 3.15 представлены изотермические (при $T = 840\text{ °C}$) разрезы этой диаграммы при концентрациях калия в металлическом расплаве 0,1, 0,01 и 0,001 % масс. Для наглядности представлены только те области диаграммы, где содержание натрия близко к насыщению. Практически, до определенного предела, изменения концентрации калия проявляются только в этой области, и сводятся эти изменения к росту величины предельной концентрации натрия в алюминии, как это видно на ПРКМ. Отметим, что в ходе дальнейшего повышения содержания калия, при достижении его концентрацией величин, близких к насыщению калием алюминиевого расплава, растворимость натрия, согласно проведенным расчетам, сильно падает.

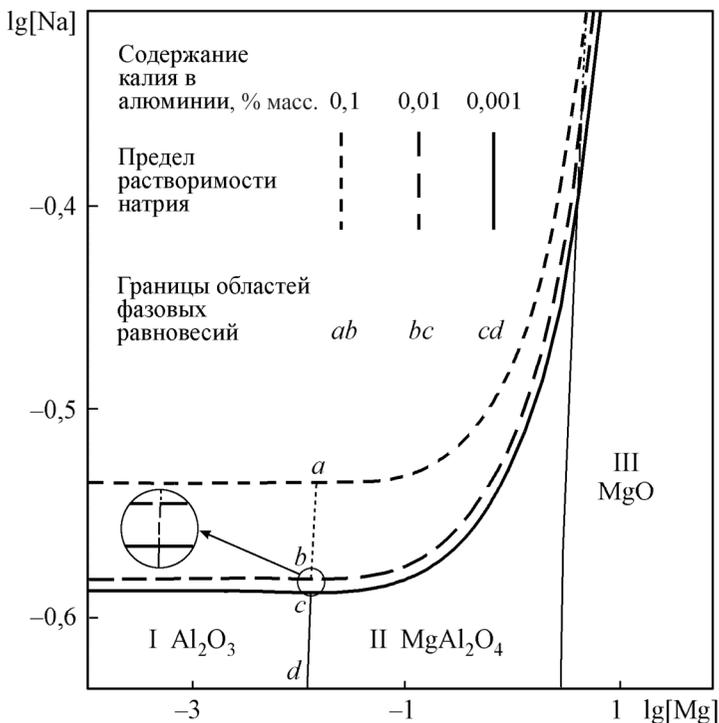


Рис. 3.15. ПРKM системы Al–Mg–Na–K–O при $T = 840\text{ }^\circ\text{C}$ и различных концентрациях калия в металлическом расплаве [100]

3.2. Системы на основе кобальта

Взаимодействие элементов, растворенных в жидком кобальте с растворенным в нем кислородом, с образованием твердых, жидких и газообразных оксидных фаз, реализуется в ходе некоторых технологических процессов [113]. Примерами таких процессов являются, в частности, восстановление кобальта при электроплавке кобальтовых руд и штейнов цветной металлургии, а также окислительное рафинирование и раскисление кобальта.

Имеющиеся в литературе данные о таких исследованиях [114] не позволяют прямо использовать их результаты для достаточно полного моделирования реальных технологических процессов с единых термодинамических позиций.

В связи с вышеизложенным была поставлена задача проведения термодинамического анализа систем Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O, Co–C–Si–O в области температур 1500...1600 °С при содержании кобальта в системе более 90 % путем построения поверхностей растворимости компонентов в металле для этих систем. Термодинамические константы, использованные в ходе работы, приведены в табл. П1.7 и П1.8 прил. 1. Большая часть этих значений заимствована из работы [20], другие рассчитаны нами с использованием данных, приводимых в этой же работе.

На рис. 3.16 представлена поверхность растворимости компонентов для системы Co–C–O. Расчет проводился для двух вариантов составов газовых фаз. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 0,01 МПа. Во втором случае оно равняется 0,1 МПа. В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO, в области II – с газовой фазой (CO, CO₂). Содержание CO₂ здесь крайне незначительно. На линии *ab* определены составы металла, равновесного с CoO и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу *ab* в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле (линия *a'b'*).

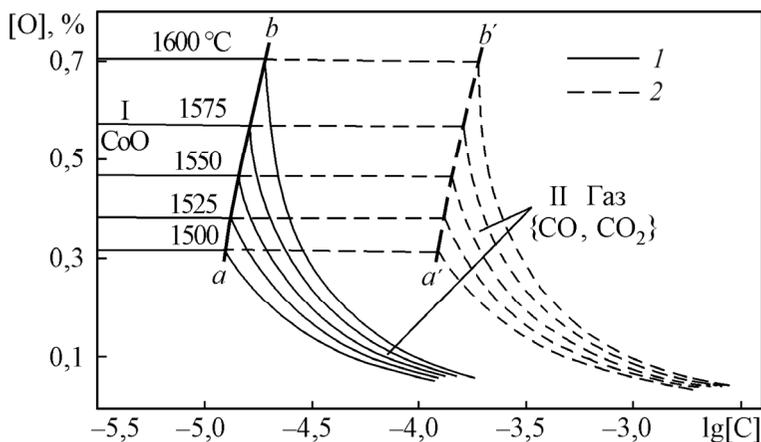


Рис. 3.16. ПРKM системы Co–C–O [115]:
 1 – суммарное давление оксидов углерода 0,0101 МПа;
 2 – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа

Рассмотренная диаграмма является ключевой для изучения более сложных систем.

На рис. 3.17 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) на плоскость составов системы Co–Si–O, изотермы растворимости кислорода и кремния в жидком кобальте. Линия *ab* показывает составы металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и жидким расплавом оксидов кобальта и кремния. Линия *cd* разделяет составы металла, равновесного как с оксидным расплавом, так и кремнеземом. В области I определены составы металла, равновесного с оксидом кобальта, в области II – с расплавом оксидов кремния и кобальта. В области III показаны составы металла, равновесного с кремнеземом.

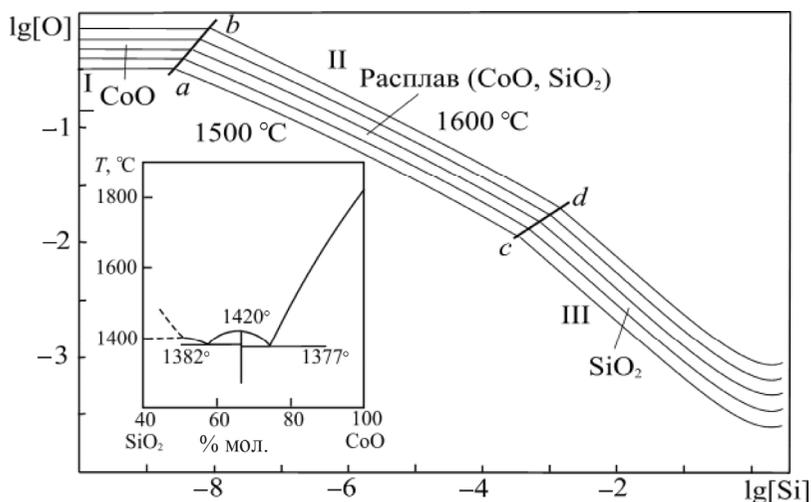


Рис. 3.17. ПРKM системы Co–Si–O [115]

На рис. 3.18 построена проекция ПРKM на плоскость составов системы Co–Al–O и изотермы растворимости кислорода с алюминием в жидком кобальте. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и твердой шпинелью (CoAl₂O₄). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом кобальта, в области II – со шпинелью CoAl₂O₄. Линия *cd* показывает

составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твердым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Al_2O_3 .

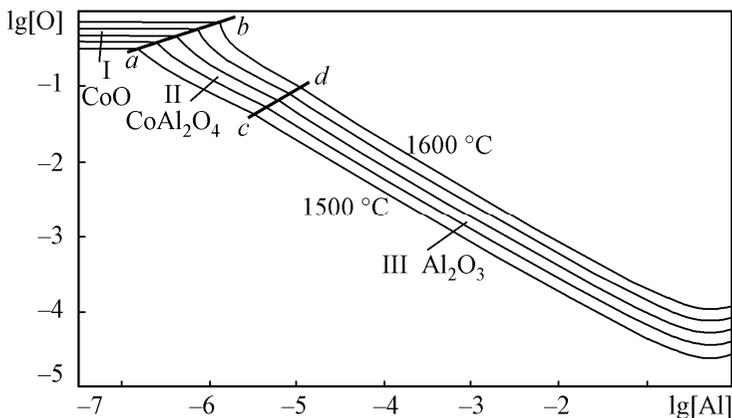


Рис. 3.18. ПРKM системы Co–Al–O [115]

Последовательность окисления примесей, температурный режим плавки, раскисленность расплава во многом определяются соотношением между углеродом и кремнием в нем. Наибольшую информацию о фазовых равновесиях в системе Co–Si–C–O можно получить, построив ПРKM этой системы. При определении координат ПРKM были совместно проанализированы все возможные реакции между кислородом, кобальтом, кремнием и углеродом. На рис. 3.19 представлено изотермическое сечение ПРKM при 1550 °C и суммарном давлении оксидов углерода 0,101 МПа. При 1550 °C на линии *ab* заданы составы металла, равновесного с газовой фазой и твердым оксидом кобальта, на линии *bc* – с газовой фазой и расплавом оксидов исследуемой системы, на линии *be* – с жидким расплавом и CoO, на линии *cd* показаны составы металла, находящегося в равновесии с газовой фазой и твердым кремнеземом и, наконец, линия *cf* обозначает состав, равновесный как с кремнеземом, так и с расплавленными оксидами.

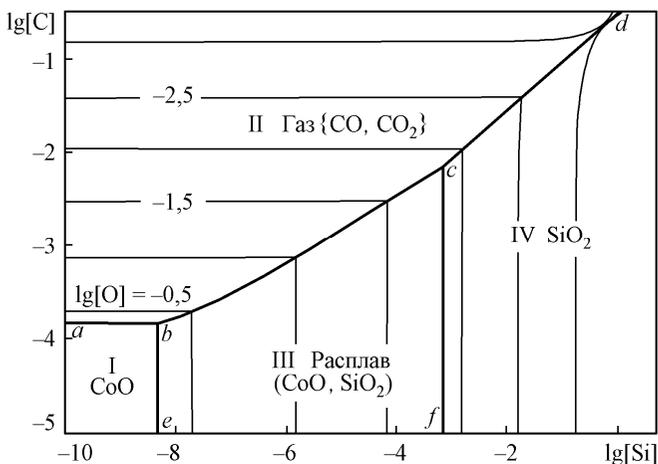


Рис. 3.19. Изотермический разрез ПРКМ системы Co-Si-C при 1550 °C и суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа [115]

3.3. Системы на основе свинца

Пирометаллургическое рафинирование свинца – сложный процесс, состоящий из ряда последовательных операций. В результате происходит очистка металла от большого количества разнообразных примесей [116]. Анализ публикаций по данной тематике позволяет сделать вывод о том, что термодинамические аспекты реакций взаимодействия расплава свинца, сложных неметаллических и интерметаллических фаз, образующихся в процессе плавки свинца и его очистки, требуют тщательного изучения.

Система Pb-Ag-Zn. Наиболее распространенным способом удаления серебра из свинца является способ, основанный на введении в свинцовый расплав металлического цинка. В ходе взаимодействия в металлическом расплаве образуются химически прочные, нерастворимые в свинце, интерметаллические соединения, переходящие в удаляемую в процессе рафинирования свинца пену.

В силу большой практической значимости система Pb-Ag-Zn неоднократно становилась предметом экспериментальных и теоретических исследований (обобщенных, в частности, в работе [117]).

Следует отметить, что фактически фрагмент ПРКМ системы Pb-Ag-Zn по данным экспериментальных исследований построен в работе [118]. Свинцовый угол диаграммы Pb-Ag-Zn приводится и в работе [117]. Одна-

ко в первом случае рассматривается недостаточно широкий интервал концентраций цинка в расплаве, в результате чего на диаграмме свинец сопряжен лишь с γ - и ε -фазами системы Ag–Zn. Во втором случае мал рассматриваемый интервал температур.

На рис. 3.20 представлена диаграмма состояния двойной системы Ag–Zn. Согласно этой диаграмме, взаимодействие серебра с цинком протекает с образованием по перитектическим реакциям пяти фаз – двух твердых растворов на основе серебра (α) и цинка (η) и трех промежуточных интерметаллических фаз с большой областью гомогенности (β , γ и ε).

Разработанная в соответствии с данной диаграммой схема фазовых равновесий в системе Pb–Ag–Zn для температур 325...419 °C приведена на рис. 3.21. В области I металл (расплав свинца с примесями) находится в равновесии с твердым раствором на основе серебра (α). В области II металл находится в равновесии с твердым раствором на основе серебра и твердой, нерастворимой в свинце, интерметаллической β -фазой (AgZn нестехиометрического состава). В области III жидкий свинец находится в равновесии с β -фазой. В области IV металл находится в равновесии с двумя интерметаллическими фазами – β и γ (Ag_2Zn_3 нестехиометрического состава).

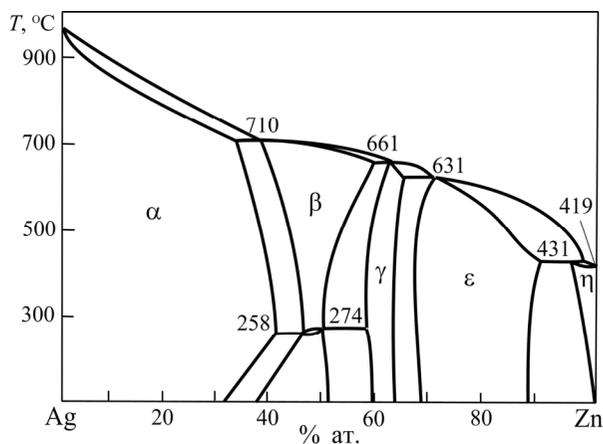


Рис. 3.20. Диаграмма состояния системы Ag–Zn [117]

Далее лежит область (V), в которой свинцовый расплав находится в равновесии с твердой γ -фазой. В области VI жидкий металл находится в равновесии с γ - и ε -фазами. В области VII свинцовый расплав находится в равновесии с ε -фазой ($\text{AgZn}_{2,5-7}$). В области VIII металл

находится в равновесии с интерметаллической ϵ -фазой и твердым раствором на основе цинка. В области IX жидкий свинец находится в равновесии с твердым раствором серебра в цинке.

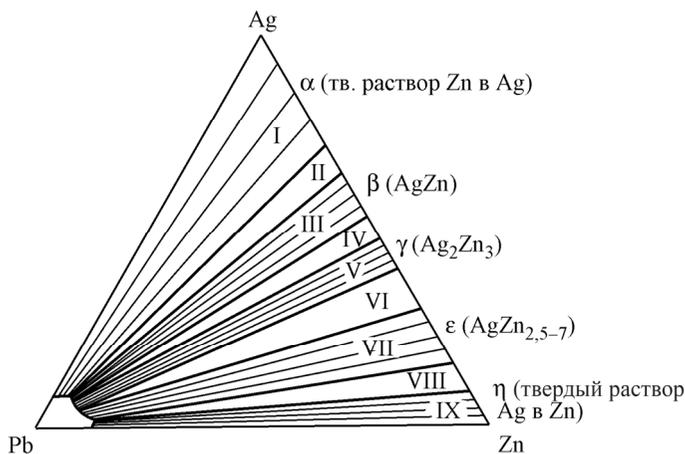


Рис. 3.21. Схема фазовых равновесий в системе Pb–Ag–Zn при $T < 419\text{ }^{\circ}\text{C}$

Используя построенные таким образом схемы, мы рассчитали составы металла, находящегося в равновесии с различными интерметаллическими фазами. Использованные в ходе расчетов температурные зависимости констант равновесия процессов, происходящих в системе, а также параметры взаимодействия примесей в свинцовом расплаве приведены в табл. П1.9 и П1.10 прил. 1.

Построенная в ходе выполнения расчетов ПРKM системы Pb–Ag–Zn представлена на рис. 3.22. Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твердыми фазами, тонкими – изотермы растворимости серебра и цинка при их совместном присутствии в жидком свинце. В области I заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе серебра, в области II – с твердым AgZn нестехиометрического состава. В области III показаны составы металла, равновесной интерметаллической фазой для которого является твердый Ag_2Zn_3 . В области IV определены составы металла, находящегося в равновесии с твердой ϵ -фазой нестехиометрического состава ($\text{AgZn}_{2,5-7}$).

Очевидно, что в области IV достигается наибольшая глубина рафинирования. Протекание процесса в этой области может быть обеспечено повышением содержания цинка в свинце более 1 % масс. и максимально воз-

можным снижением температуры, при которой осуществляется процесс. Последнее обстоятельство существенно сказывается и на уменьшении растворимости серебра в свинце. Наконец, в области V заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе цинка.

Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными большинства авторов, в том числе и с полученными нами результатами по данной системе в условиях относительно высокого содержания серебра в металле. Образцы полученных нами электронных фотографий интерметаллических включений и их составы, определенные с помощью микрорентгеноспектрального анализа, представлены на рис. 3.23 и 3.24.

Таким образом, в ходе проведенного в данной работе исследования установлена последовательность изменения состава интерметаллических соединений, определены возможная глубина извлечения серебра из свинцовых расплавов и необходимая для этого концентрация цинка.

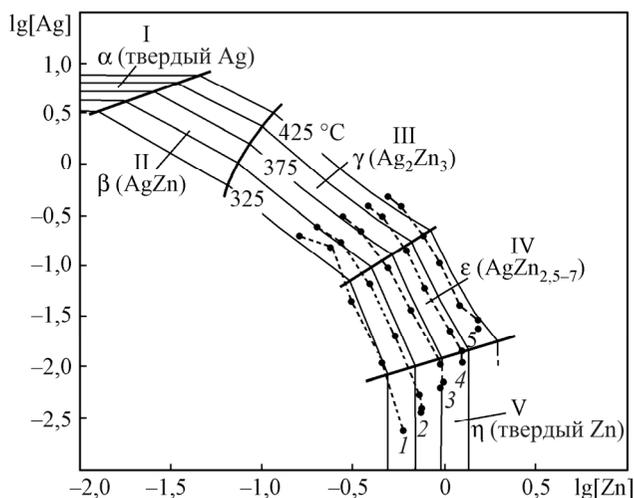


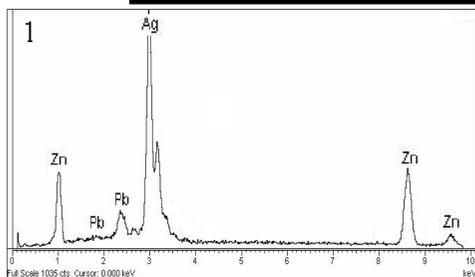
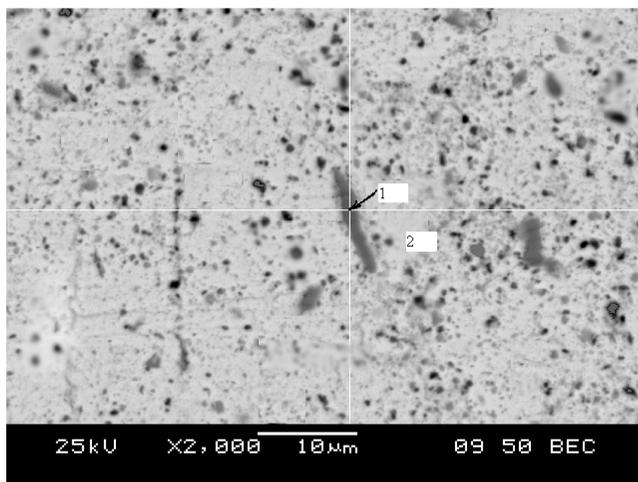
Рис. 3.22. ПРКМ системы Pb–Ag–Zn [119].

Экспериментальные данные работы [118]:

1 – 330 °C; 2 – 350 °C; 3 – 375 °C; 4 – 400 °C; 5 – 425 °C

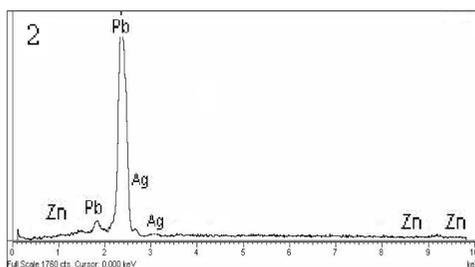
Система Pb–Cu–S. Данная система представляет интерес, прежде всего, с точки зрения анализа процесса обезмеживания свинцового расплава, в ходе которого, в результате добавления серы (или свинцового сульфидного концентрата) в свинцовый расплав, медь удаляется из него в виде Cu_2S .

Методика экспериментального исследования системы Pb–Cu–S предусматривала изучение состава включений, образующихся в свинце при различном соотношении растворенных в металле компонентов.



1 – интерметаллическое включение (AgZn)

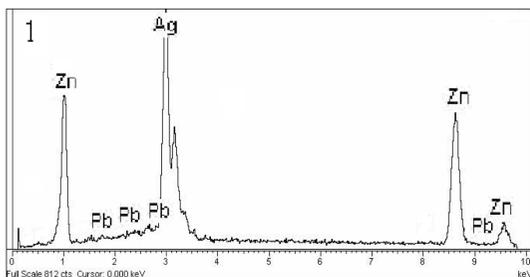
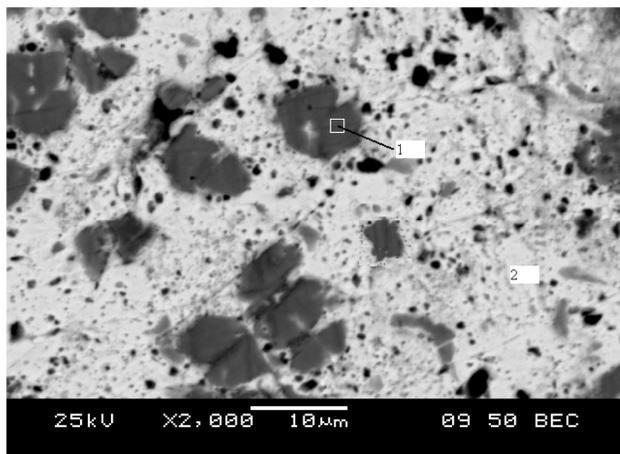
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	10,57 ± 0,50	4,72
[Zn]	33,17 ± 0,63	47,15
[Ag]	56,26 ± 0,86	48,13



2 – металл

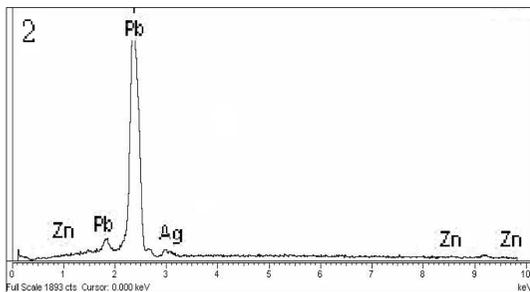
Элемент	% масс.	% ат.
[Zn]	0,15 ± 0,29	0,48
[Ag]	0,17 ± 0,44	0,32
[Pb]	99,68 ± 1,03	99,20

Рис. 3.23. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb–Ag–Zn при повышенном содержании серебра



1 – интерметаллическое включение (Ag_2Zn_3)

Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	$0,90 \pm 0,48$	0,36
[Ag]	$53,17 \pm 0,64$	40,91
[Zn]	$45,93 \pm 0,63$	58,73



2 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[Ag]	$0,12 \pm 0,24$	0,23
[Zn]	$0,71 \pm 0,28$	2,22
[Pb]	$99,17 \pm 0,73$	97,55

Рис. 3.24. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb–Ag–Zn

ПРКМ системы Pb–Cu–S [120] изображена на рис. 3.25. С ее помощью можно проследить, как меняется состав равновесных со свинцовым расплавом конденсированных веществ в зависимости от содержания в жидком металле меди и серы.

Концентрации этих компонентов (% масс.) в логарифмической шкале отражены на осях координат. Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твердыми фазами, тонкими – изотермы растворимости серы и меди при их совместном присутствии в жидком свинце. В области I (при малом содержании серы в системе) фазой, равновесной с расплавом свинца, является чистая твердая медь, в области II расплав сопряжен с сульфидом меди (Cu_2S), а в области III – с твердым сульфидом свинца (PbS).

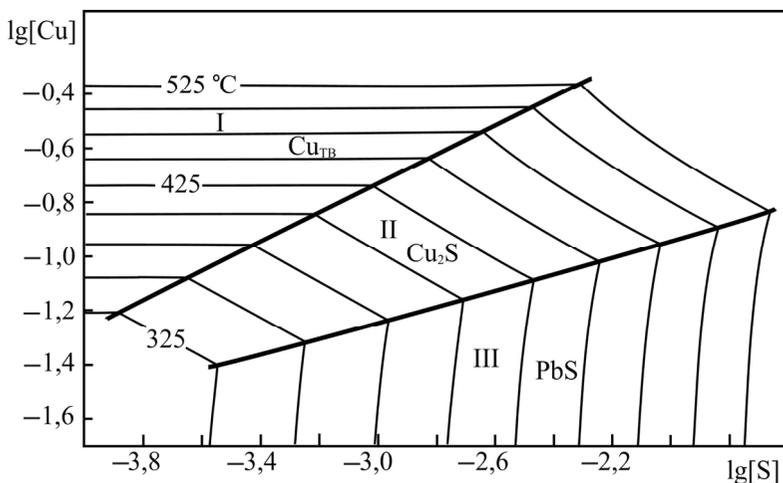
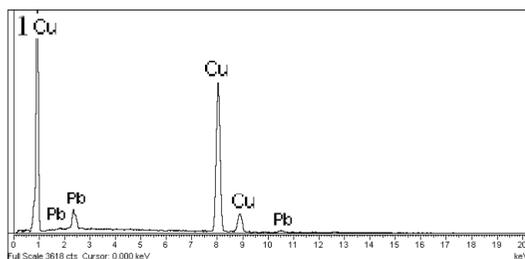
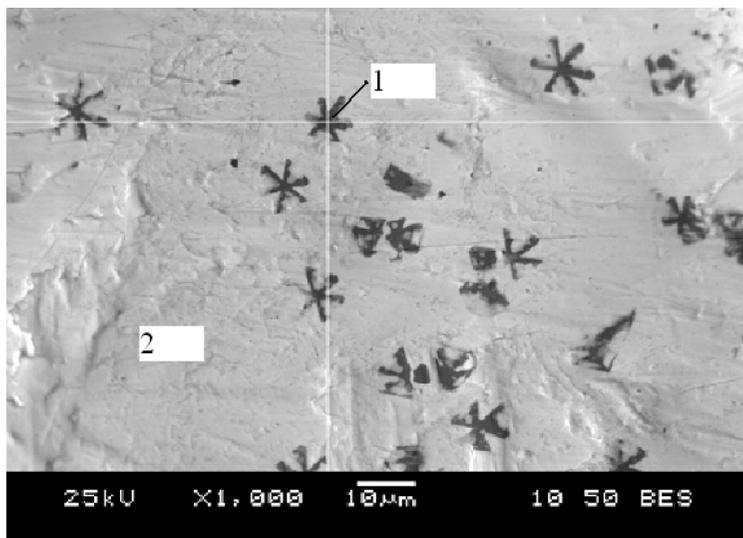


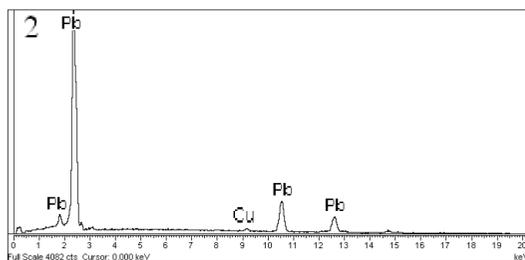
Рис. 3.25. ПРКМ системы Pb–Cu–S [120]

Вид данной диаграммы подтверждается практикой тонкого обезживания свинца [45, 121], а также результатами экспериментальных исследований [8, 117, 122]. Включения в свинце, обнаруженные в ходе экспериментальных работ, проведенных в рамках настоящего исследования, представлены на рис. 3.26–3.28. Составы некоторых включений, определенные в ходе микрорентгеноспектрального анализа, представлены в таблицах на этих рисунках.



1 – дендрит меди

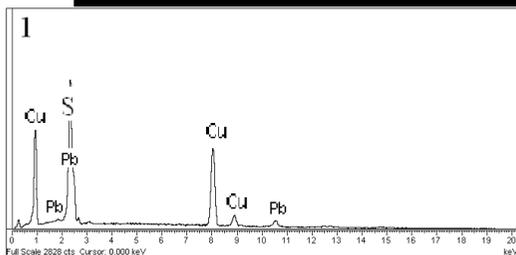
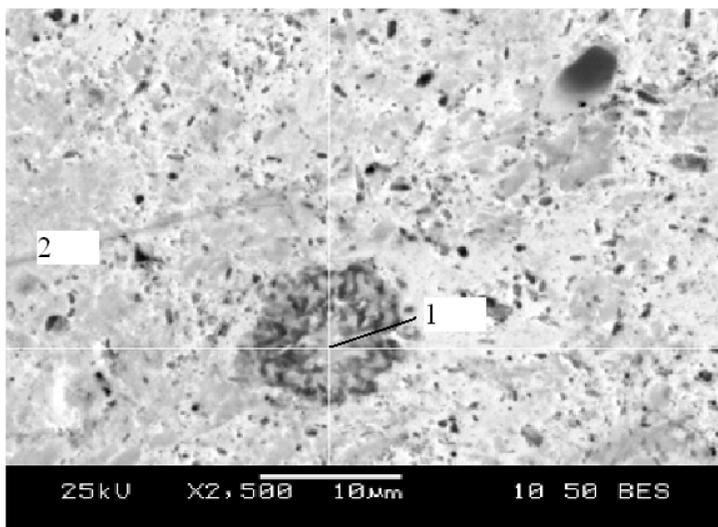
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	10,66 ± 0,45	3,53
[Cu]	89,34 ± 0,43	96,47
[S]	0	0



2 – металл

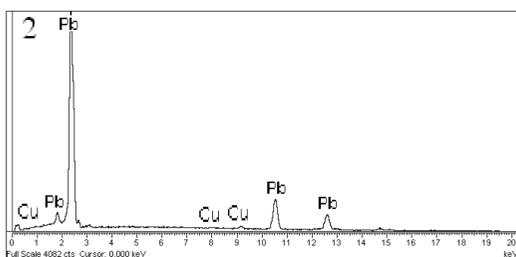
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	99,46 ± 0,23	98,25
[Cu]	0,54 ± 0,42	1,75
[S]	0	0

Рис. 3.26. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb–Cu–S при повышенном содержании меди



1 – включение Cu_2S

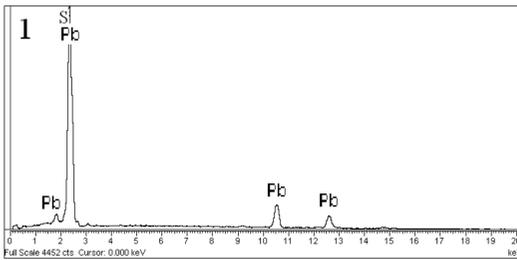
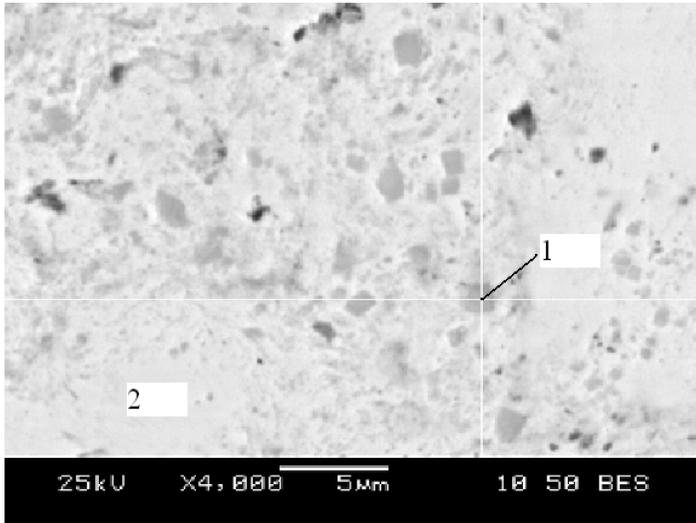
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	$10,82 \pm 0,82$	2,92
[Cu]	$67,76 \pm 0,43$	59,66
[S]	$21,42 \pm 0,74$	37,42



2 – металл

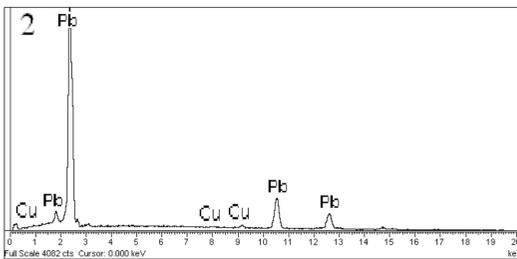
Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	$99,57 \pm 0,43$	98,62
[Cu]	$0,43 \pm 0,32$	1,38
[S]	0	0

Рис. 3.27. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb–Cu–S в условиях образования Cu_2S



1 – включение PbS

Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	91,42 ± 0,63	62,26
[Cu]	0	0
[S]	8,58 ± 0,71	37,74



2 – металл

Элемент	% масс.	% ат.
[Pb]	99,71 ± 0,39	99,06
[Cu]	0,32 ± 0,31	0,94
[S]	0	0

Рис. 3.28. Микрофотография образца металла и состава обнаруженных фаз для системы Pb–Cu–S в условиях образования PbS

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершен небольшой термодинамический экскурс в системы с жидкими цветными металлами.

С одной стороны, показаны возможности применения термодинамического метода построения ПРКМ для анализа возможных фазовых равновесий и их связи с температурой и составами систем. С другой стороны, в исследовании ставится вопрос о необходимости получения фундаментальных данных по диаграммам состояния оксидных, галогенидных и сульфидных систем.

Изложенный метод при современном уровне развития вычислительной техники и программирования может позволить построить вполне реальную модель протекания сложных многофазных многокомпонентных процессов цветной металлургии.

Особая актуальность такого моделирования связана с появлением новых высокоэффективных и энергосберегающих технологий получения цветных металлов. При этом особую важность такие исследования приобретают в связи с введением в производство все новых и новых видов сырья из-за истощения природных месторождений. Не менее актуальна и проблема переработки вторичного металлургического сырья без потерь ценных компонентов сплавов.

Термодинамическая систематизация экспериментальных данных и данных моделирования позволит разработать наиболее рациональные технологии решения важнейших задач, стоящих перед цветной металлургией.

Список использованных источников

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Полоцкий. – М. : Металлургия, 1993. – 144 с.
2. Михайлов, Г.Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Г.Г. Михайлов. – М. : МИСиС, 1986. – 43 с.
3. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М. : Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.
4. Вольхин, А.И. Черновая медь и серная кислота. / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск : Южно-Уральское книжное изд-во, 2004. – Т. II. – 378 с.
5. Вольхин, А.И. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков, Б.Н. Смирнов. – Челябинск : Южно-Уральское книжное изд-во, 2001. – 431 с.
6. Сафаров, Д.Д. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Д.Д. Сафаров, А.А. Белоусов, В.Г. Щечка, В.И. Филлипов // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов : сб. науч. тр. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1983. – С. 80–89.
7. Молдавский, О.Д. Электрошлаковый переплав тяжелых цветных металлов / О.Д. Молдавский. – М. : Металлургия, 1980. – 200 с.
8. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справ. / под ред. Н.В. Абрикосова. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
9. Пичугин, Б.А. Влияние компонентов на растворимость кислорода в литейных бронзах / Б.А. Пичугин, Л.И. Гофеншефер, В.И. Рыжов // Литейное производство. – 1977. – № 10. – С. 16.
10. Neuman, J.P. Phase diagrams and thermodynamic properties of the ternary copper–oxygen–nickel system / J.P. Neuman, K.-C. Hsieh, K.C. Vlach, Y.A. Chang // *Met. Rev. MMIJ*. – 1987. – 4, № 2. – P. 106–120.
11. You, Y.-Z. A solid-state emf study of the Cu–Cu₂O–NiO three-phase equilibrium / Y.-Z. You, K.-C. Hsieh, Y.A. Chang // *Met. Trans.* – 1986. – Vol. 17, № 1–6. – P. 1104–1106.
12. Kamory, N. Измерения активности кислорода в жидких сплавах Ni–Cu методом э.д.с. / N. Kamory, I. Katayama, Z. Kozuka // *Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals)*. – 1980. – 44, № 2. P. 197–201.
13. Минцис, В.П. Термодинамические активности компонентов в сплавах Cu–Ni / В.П. Минцис, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурылев и др. // *Комплексное использование минерального сырья : сб. науч. тр.* – 1982. – № 5. – С. 31–34.
14. Satoshi, T. Measurement of activity of bismuth and antimony in liquid binary alloys on the basis of copper / T. Satoshi, A. Takeshi // *T. Tap. Inst. meet.* – 1984. – Vol. 48, № 4. – P. 405–413.
15. Oshima, E. Impurity behaviour in the mitsubishi continuons process / E. Oshima, M. Hagashi // *Met. Rew. MMIJ*. – 1986. – Vol. 3, № 3. – P. 113–129.
16. Ракипов, Д.Ф. Извлечение никеля из черновой меди при плавке с оксидом железа / Д.Ф. Ракипов, Г.П. Харитиди, Н.В. Третьякова // *Цветные металлы.* – 1982. – № 2. – С. 26–27.
17. Худяков, И.Ф. Об окислении никеля при огневом рафинировании меди / И.Ф. Худяков, С.А. Мастюгин, В.П. Жуков // *Цветные металлы.* – 1986. – № 6. – С. 21–24.

18. Уточкин, В.В. Равновесие между никелем и кислородом в жидкой меди / В.В. Уточкин, И.Т. Срывакин, А.Р. Бабенко // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1971. – № 3. – С. 24–27.
19. Аглицкий, В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди / В.А. Аглицкий. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
20. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
21. Термодинамика окислительного конвертирования меди от никеля / С.Л. Литвинов, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурyleв, Г.П. Ермаков // Цветная металлургия. – 1989. – № 6. – С. 37–39.
22. Термодинамика системы медь–никель–кислород / С.Л. Литвинов, Б.И. Бурылев, Л.Ш. Цемехман, Г.П. Ермаков // Цветные металлы. – 1989. – № 6. – С. 37–39.
23. Козлов, В.А. Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов. – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
24. Фром, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард; пер. с нем. В.Т. Бурцева; под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
25. Трофимов, Е.А. Взаимодействие никеля с кислородом в жидкой меди / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 10–13.
26. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов растворенных в жидкой меди с кислородом / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 3. – С. 9–12.
27. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–Pb–Sn–O при температурах 1100–1300 °C / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Металлы. – 2004. – № 6. – С. 23–31.
28. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ взаимодействия оксидов кремния, магния, кальция и алюминия с медным расплавом / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Расплавы. – 2005. – № 4. – С. 82–85.
29. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системе Cu–S–O при температурах 1100–1300 °C / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2005. – № 1. – С. 4–9.
30. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. I. Свободная энергия фазы / А.Г. Пономаренко // Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 7. – С. 1668–1671.
31. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. II. Оценка энергетических параметров / А.Г. Пономаренко, Э.П. Мавренова // Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 7. – С. 1672–1674.
32. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. III. Химические потенциалы и электронное строение фазы / А.Г. Пономаренко // Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 8. – С. 1950–1953.
33. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах / А.Г. Пономаренко // Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 8. – С. 1954–1958.
34. Massalski, T.V. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition. Vol. 1–3 / Ed. T.V. Massalski // Ohio: ASM International, Materials Park. – 1990.

35. Самойлова, О.В. Трансформация неметаллических включений, образующихся в ходе взаимодействия в медном расплаве, содержащем никель и кислород / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, Е.А. Трофимов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 7–9.
36. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах Cu–Pb–O, Cu–Sn–O, Cu–Sn–Pb–O при высоких температурах / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Расплавы. – 2007. – № 3. – С. 85–94.
37. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) / В.М. Чурсин. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.
38. Мальцев, М.В. Металлография цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев, Т.А. Барсукова, Ф.А. Борин. – М.: Металлургиздат, 1960. – 372 с.
39. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
40. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Р. Иванчук, Г.А. Ремизов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
41. Пичугин, Б.А. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Б.А. Пичугин, Б.В. Линчевский, В.М. Чурсин // Металлы. – 1974. – № 3. – С. 87–90.
42. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
43. Witusiewicz, V. Thermodynamics of liquid Cu–Si and Cu–Zn alloys / V. Witusiewicz, I. Arpshofen, F. Sommer // Z. Metallk. – 1997. – 88, № 11. – P. 866–872.
44. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системе Cu–Zn–O при температурах 1100...1300 °C / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XIII Международной конф. ; под ред. В.Е. Рощина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 107–109.
45. Основы металлургии. Т. II. Тяжелые металлы / Отв. ред. Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий. – М.: Металлургиздат, 1962. – 792 с.
46. Taskinen, P. Solution thermodynamics of oxygen and solubility of cobalt in dilute liquid copper–cobalt–oxygen alloys at 1100–1225 °C / P. Taskinen // Scan. J. Met. – 1980. – 9, № 2. – P. 91–95.
47. Kuxmann U. Die Gleichgewichte zwischen Kobalt und festem Kobalt(II)-oxid bzw. Kobaltoxidhaltigen Schlacken / U. Kuxmann, K. Geissler // Erzmetall. – 1977. – № 7–8. – С. 317–325.
48. Oishi, T. Термодинамика жидких сплавов Cu–Co / Т. Oishi, К. Оно, J. Moriyama // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1981. – 45, № 11. – С. 1126–1129.
49. Катков, А.Э. Фазовые равновесия в системе железо–медь–кислород: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.Э. Катков. – Челябинск.: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 22 с.
50. Reddy, R.G. Activity coefficient of CuO_{0.5} in alumina saturated iron silicate slags / R.G. Reddy, S.C. Acholonu // Met. Trans. – 1984. – Vol. B.15, № 6. – P. 345–349.
51. Исследование растворимости меди и никеля в насыщенных SiO₂ железосиликатных шлаках / Л.И. Дитятковский, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. – № 5. – С. 16–20.
52. Активности компонентов в системе медь–шлак–газовая фаза / Т.А. Багрова, В.В. Галущенко, В.А. Каплан, А.В. Тарасов // Цветные металлы. – 1991. – № 3. – С. 10–13.
53. Термодинамическое исследование системы Fe–Cu–S–O–Si / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, Б.М. Сагимбеков, А.С. Сафронов // Науч. тр. МИСиС. – 1978. – № 111. – С. 34–45.

54. Растворимость меди в железосиликатных расплавах: Исследования процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, А.Д. Васкевич и др. // Науч. тр. МИСиС. – 1976. – № 91. – С. 17–28.

55. Park, M.-G. Equilibrium relations between liquid copper, matte and calcium ferrite slag at 1523 K / M.-G. Park, Y. Takeda, A. Yazawa // Trans. Jap. Inst. Metals. – 1984. – 25, № 10. – P. 710–715.

56. Takeda, Y. Activity of FeO and solubility of copper in $\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ slag saturated with solid iron / Y. Takeda, A. Yazawa // Trans. Jap. Inst. Metals. – 1988. – 29, № 3. – P. 244–235.

57. Кислородно-конвертерная технология получения черновой меди / А.Ф. Астафьев, Л.П. Лукашев, В.А. Одинцов и др. // Автогенные и автоклавные процессы в медно-никелевом производстве: сб. науч. тр. – Л., 1987. – С. 10–17.

58. Растворимость меди и никеля в кальций-ферритных шлаках / Н.А. Миклин, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков, А.М. Андрейчук // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1985. – № 3. – С. 23–27.

59. Sanchez, M. Experimental study of slag-metal equilibria in the system Cu-Fe-O / M. Sanchez, J. Acuna, A.A. Luraschi // '2nd Int. Symp. met. slags and fluxes, fall extract. and process met. meet., lake tahoe, nev., nov. 11–14, 1984. – Warrendale, Pa, 1984. – P. 755–775.

60. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия, реализующиеся в системе Cu-Fe-O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Расплавы. – 2010. – № 2. – С. 13–19.

61. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. Вып. 1. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 822 с.

62. Walgui, H. Effect of arsenic on the activity of oxygen dissolved in dilute liquid copper solution / H. Walgui, S. Sutharaman, L.-T. Stoffanson // Met. Trans. – 1985. – Vol. B.16, № 1. – P. 339–344.

63. Distribution equilibria of lead, arsenic and antimony between copper and sodium silicate slags / I.V. Kojo, P.A. Taskinen, H.O. Rannikko ect. // Erzmetall. – 1987. – 40, № 3. – P. 138–144.

64. Itagaki, K. Thermodynamic evaluation of distribution behavior of arsenic, antimony and bismuth in copper smelting / K. Itagaki, A. Yazawa // Adv. sulfide smelt. Proc. Int. Silfide smelt. Symp. and extract. and process met. meet. Met. soc. AIME, San Francisco, Calif., nov. 6–9, 1983. Vol. 1. – Warrendale, 1983. – P. 119–142.

65. Lin, G. The influence of arsenic on the activity of oxygen in molten copper / G. Lin, Y.M. Toguri, N.M. Stubina // Can. Met. Quart. – 1988. – 27, № 4. – P. 277–280.

66. Ohshima, E. Impurity behavior in the Mitsubishi continuous process / E. Ohshima, M. Hayashi // Met. rev. MMIJ. – 1986. – 3, № 3. – P. 113–129.

67. Anik, S. Thermodynamics of oxygen in the copper – antimony system at 1473 K / S. Anik, M. G. Froberg // Erzmetall. – 1988. – 41, № 10. – P. 498–501.

68. Liu, G. The influence of arsenic on the activity of oxygen in molten copper / G. Liu, J.M. Toguri, N.M. Stubina // Can. Met. quart. – 1988. – 27, № 4. – P. 277–280.

69. Determination of thermodynamic properties of selected metallurgical systems by vapour pressure measurement effusion methods / J. Botir, Z. Smieszek, L. Dziewidek, A. Zajackowski // Pyromet.'87: Symp., London, 21–23 Sept., 1987. – London. – 1987. – P. 121–140.

70. Jimbo, I. Equilibria between silica-saturated iron silicate slags and molten Cu–As, Cu–Sb and Cu–Bi alloys / I. Jimbo, S. Goto, O. Ogawa // *Met. Trans.* – 1985. – B.15, № 1–4. – P. 535–541.
71. Hino, M. Arsenic activity in molten copper and copper silfide melts / M. Hino, J.M. Toguri // *Met. Trans.* – 1986. – B.17, № 1–4. – С. 755–761.
72. Jiand, X.H. Evaluation of the first order ternary interaction parameter ϵ^{As} for molten copper / X.H. Jiand, D.C. Lynch, W.G. Davenport // *Can. Met. quart.* – 1988. – 26, № 1. – P. 23–26.
73. Огневое рафинирование черновой меди флюсами / Т. Sakai, Т. Nakamura, F. Noguchi, Y. Ueda // *Нихон коге кайси (J. mining and met. inst. Jap).* – 1987. – 103, № 1193. – С. 455–460.
74. Acuna, C. Behaviours of arsenic, antimony and lead in phase equilibria among copper, matte and calcium or barium ferrite slag / C. Acuna, A. Yazawa // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1987. – 28, № 6. – P. 498–506.
75. Equilibria between liquid copper and soda slag / Y. Takeda, G. Riveros, Y.–J. Park, A. Azawa // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1986. – 27, № 8. – P. 608–615.
76. Rafinacia miedi od arsenu / J. Czernacki, S. Bratek, T. Ciosek, L. Adamkiewicz // *Rudy i met niez zel.* – 1982. – 27, № 2. – P. 63–67.
77. Nakamura, T. Removal of impurities in crude copper by Na_2CO_3 flux / T. Nakamura, F. Noguchi, Y. Ueda, T. Kusakabe // *J. Min. Met. Inst. Jap.* – 1984. – Vol. 100, № 1158. – P. 675–680.
78. Wypartowicz T. The influence of antimony on the oxygen activity in liquid copper / T. Wypartowicz // *Arch. hutn.* – 1984. – Vol. 29, № 2. – P. 235–245.
79. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия, реализующиеся в системах Cu–As (Sb, Bi)–O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* – 2011. – № 2. – С. 7–10.
80. Ванюков, А.В. Шлаки и штейны цветной металлургии / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. – М.: Металлургия, 1969. – 206 с.
81. Трофимов, Е.А. Термодинамическое описание системы Cu_2O – SiO_2 / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, В.М. Жихарев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* – 2009. – № 36. – С. 13–15.
82. Сорокин, М.Л. Термодинамика системы Cu – O – SiO_2 / М.Л. Сорокин, Н.А. Андрушечкин, А.Г. Николаев // *Цветные металлы.* – 1997. – № 6. – С. 16–19.
83. Chuang, Y.Y. Extension of the associated solution model to ternary metal–sulfur melts: Cu – Ni – S / Y.Y. Chuang, Y.A. Chang // *Met. Trans.* – 1982. – Vol. 13B. – № 9. – P. 379.
84. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган ; пер. с англ. Ю.И. Уточкина и В.И. Симонова. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
85. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия в системах Cu – Fe – O и Cu – Fe – Si – O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Вестник Казанского государственного технологического университета.* – 2010. – № 2. – С. 217–220.
86. Расчет равновесного распределения кислорода и железа между медью и шлаковым расплавом / О.Б. Ранский, И.Ф. Худяков, В.И. Антоненко и др. // *Цветная металлургия.* – 1989. – № 6. – С. 33–37.
87. Исследование влияния состава шлака на содержание примесей в меди / А.Г. Пашнин, В.И. Антоненко, И.В. Макровец и др. // *Физико-химические основы металлургических процессов : сб. науч. тр.* – Челябинск, 1989. – С. 117–122.

88. Coursol, P. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ System in Equilibrium with Copper / P. Coursol, A.D. Pelton, M. Zamalloa // *Metallurgical and Materials Transaction B.* – 2003. – 34B. – № 5. – P. 631–638.

89. Levin, E.M. Phase Diagrams for Ceramists / E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie. – Columbus: The American Ceramic Society, 1964. – 964 p.

90. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процесса образования неметаллических фаз в ходе взаимодействия компонентов медного расплава системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{O}$ / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* 2010. – Вып. 14. – № 13. – С. 8–10.

91. Yazawa, A. Thermodynamic studies of the liquid $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ system / A. Yazawa, T. Azakami // *Canad. Metallurg. Quart.* – 1969. – Vol. 8, № 3. – P. 257–266.

92. Schmiedel, J. Phase equilibria in the pyrometallurgy of sulfide ores / J. Schmiedel, V. Repcak, S. Cempa // *Trans. Inst. Mining and Met.* – 1977. – Vol. 86, № 6. – P. 88–93.

93. Пашинкин, А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии / А.С. Пашинкин, М.М. Спивак, А.С. Малкова. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.

94. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* – 2009. – № 36. – С. 16–19.

95. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$ в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* – 2009. – № 14. – С. 17–20.

96. Вольский, А.Н. Теория металлургических процессов / А.Н. Вольский, Е.М. Сергиевская. – М.: Металлургия, 1968. – 343 с.

97. Мезенцев, Л.П. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справ. Вып 5. Двойные системы Ч. 2 / АН СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова; отв. ред. Ф. В. Галахов. – Л.: Наука, 1986. – 358 с.

98. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системах $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{P}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{P}-\text{O}$ при температурах 1100...1300 °С / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* – 2006. – № 10 (65). – С. 7–10.

99. Рыжонков, Д.И. Расчеты металлургических процессов на ЭВМ / Д.И. Рыжонков, С.Н. Падерин, Г.В. Серов, Л.К. Жидкова. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.

100. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{K}-\text{O}$ при температурах 680–840 °С / Е.А. Трофимов, Ю.Г. Кадочников // *Металлы.* – 2006. – № 4. – С. 23–29.

101. Вязнер, М.Я. Термодинамические свойства жидких сплавов системы магний–алюминий / М.Я. Вязнер, А.Г. Морачевский, А.Ю. Тайц // *Журнал прикладной химии.* – 1971. – № 4. – С. 722–726.

102. Silva, M.P. Oxidation of liquid aluminium-magnesium alloys / M.P. Silva, D.E.J. Talbot // *Light Metals 1989: Proc. Techn. Sess. TMS Light Metals Comm. 118 TMS Annu. Meet. (Las Vegas, Nev., Febr. 27 – March 3), 1989.* – P. 1035–1040.

103. Мальцев, М.В. Электроннографическое исследование окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах / М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.И. Цыпин // *Изв. АН СССР.* – 1956. – Т. XX, № 7. – С. 824–828.

104. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системах $\text{Al}-\text{Na}-\text{Cl}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Cl}$, $\text{Al}-\text{K}-\text{Cl}$ и $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{Cl}$ при температурах 680–840 °С / Е.А. Трофимов // *Металлы.* – 2005. – № 6. – С. 36–44.

105. Ивановский, Л.Е. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л.Е. Ивановский, В.А. Хохлов, Г.Ф. Казанцев. – М. : Наука, 1993. – 251 с.
106. Сандлер, Р.А. Электрометаллургия алюминия и магния / Р.А. Сандлер, А.Х. Ратнер. – Л. : Изд. ЛГИ, 1983. – 95 с.
107. Макаров, Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г.С. Макаров. – М. : Metallurgia, 1983. – 118 с.
108. Альтман, М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М.Б. Альтман. – М. : Metallurgia, 1965. – 127 с.
109. Растворимость и химические потери алюминия в хлоридных расплавах системы $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ / О.А. Лебедев, Б.Ф. Юдин, О.Н. Дроняева, В.Г. Гопиненко // Журнал прикладной химии. – 1987. – № 12. – С. 2629–2635.
110. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом (от AgBr-CsBr до $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Rb}_2\text{WO}_4$): справ. / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина и др. – М. : Metallurgia, 1977. – 416 с.
111. Фазовые диаграммы систем $n\text{NaF-AlF}_3$, содержащих фтористый магний / Н.И. Ануфриева, З.Н. Балашова, В.Б. Моисеева и др. // Производство алюминия и магния : сб. науч. тр. – Л. : ВАМИ, 1979. – № 104. – С. 33–40.
112. Новые данные по тройным диаграммам состояния систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-MgF}_2$ / Н.И. Ануфриева, З.Н. Балашова, Л.С. Баранова, В.Н. Веретинский // Цветные металлы. – 1985. – № 8. – С. 66–71.
113. Береговский, В.И. Metallurgia меди и никеля / В.И. Береговский, Б.Б. Кистяковский. – М. : Metallurgia, 1972. – 456 с.
114. Худяков, И.Ф. Metallurgia меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов / И.Ф. Худяков, С.Э. Кляйн, Н.Г. Агеев. – М. : Metallurgia, 1993. – 510 с.
115. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системах Co-C-O , Co-Si-O , Co-Al-O и Co-C-Si-O при температурах существования жидкого металла / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Metallurgia». – 2006. – № 10 (65). – С. 15–18.
116. Романтеев, Ю.П. Metallurgia тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий : моногр. / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 575 с.
117. Копылов, Н.И. Диаграммы состояния систем в metallurgии тяжелых цветных металлов / Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов. – М. : Metallurgia, 1993. – 302 с.
118. Андреев, В.М. К теории обессеребрявания свинца / В.М. Андреев, Ф.М. Лоскутов // Изв. вузов. Цветная metallurgia. – 1961. – № 2. – С. 58–64.
119. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Pb-Ag-Zn / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова // Изв. вузов. Цветная metallurgia. – 2008. – № 4. – С. 7–10.
120. Трофимов, Е.А. Исследование фазовых равновесий в системе Pb-Cu-S / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова // Тр. XII Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем и их взаимосвязь с кристаллическим состоянием. – Екатеринбург : УрО РАН, 2008. – С. 121–123.
121. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин. – М. : Интернет Инжиниринг, 2002. – 442 с.
122. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1984 году / Редкол.: Белов А.Ф.(гл. ред.) и др. – М. : ВИНТИ, 1986.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица П1.1

Параметры теории субрегулярных ионных растворов

1	2	Q_{1112}	Q_{1122}	Q_{1222}
Cu ₂ O	NiO	26 123	28 429	28 177
Cu ₂ O	SnO ₂	25 823	339 790	22 369
Cu ₂ O	PbO	- 16 788	- 18449	- 5288
Cu ₂ O	SiO ₂	- 38 100	318 000	59 300
Cu ₂ O	MgO	- 19 464	- 5110	- 12 932
Cu ₂ O	Al ₂ O ₃	- 4164	34 179	21 444
Cu ₂ O	Bi ₂ O ₃	- 5661	- 41 812	- 9626
SnO ₂	PbO	7678	18 326	10 888
CoO	SiO ₂	- 91 327	- 333 607	125 566

Таблица П1.2

Использованные константы, характеризующие плавление сложных веществ

Соединение	T_m , °C	ΔH_m , Дж/моль
Cu ₂ O	1242	64 300
FeO	1360	32 200
Fe ₃ O ₄	1540	138 160
SiO ₂ , тридимит	1680	9002
SiO ₂ , кристобалит	1720	7704
Al ₂ O ₃	2050	113 000
CaO	2580	75 400
SnO ₂	1630	47 700
ZnO	1975	54 392
NiO	1957	50 660
CoO	1810	50 240
MgO	2800	77 500
PbO	886	25 540
As ₂ O ₃	585	22 594
Sb ₂ O ₃	929	55 020
Bi ₂ O ₃	824	59 831
CuFeO ₂	1197	73 800
CuAlO ₂	1260	77 000
Cu ₂ S	1129	12 300
CuPO ₃	1240	69 000

Таблица П1.3

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

Номер процесса	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, % масс.	Температурная зависимость, $\lg K$
1	2	3	4
1	$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$- 3140 / T + 2,250$
2	$ \text{Cu}_2\text{O} = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$- 6500 / T + 4,468$
3	$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2 / a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$- 61\,112 / T + 15,422$
4	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$- 67\,016 / T + 17,960$
5	$ \text{CuAlO}_4 = \text{Cu} + [\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}$	$- 36\,876 / T + 11,191$
6	$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{(\text{CaO})}$	$- 23\,670 / T + 5,349$
7	$ \text{CaO} = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]}$	$- 27\,610 / T + 6,730$
8	$(\text{MgO}) = [\text{Mg}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Mg}]} / a_{(\text{MgO})}$	$- 21\,825 / T + 5,778$
9	$ \text{MgO} = [\text{Mg}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Mg}]}$	$- 25\,870 / T + 7,084$
10	$(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]} / a_{(\text{NiO})}$	$- 7156 / T + 5,178$
11	$ \text{NiO} = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]}$	$- 9803 / T + 6,365$
12	$ \text{PbO} = [\text{Pb}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Pb}]} / a_{(\text{PbO})}$	$- 5524 / T + 5,492$
13	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$	$- 37\,713 / T + 10,485$
14	$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]}$	$- 38\,183 / T + 10,726$
15	$(\text{ZnO}) = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]} / a_{(\text{ZnO})}$	$- 11\,491 / T + 5,838$

1	2	3	4
16	$ \text{ZnO} = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]}$	$- 14\,333 / T + 7,102$
17	$(\text{SnO}_2) = [\text{Sn}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Sn}]} / a_{(\text{SnO}_2)}$	$- 19\,288 / T + 10,342$
18	$ \text{SnO}_2 = [\text{Sn}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Sn}]}$	$- 21\,780 / T + 11,652$
19	$ \text{CuFeO}_2 = \text{Cu} + [\text{Fe}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Fe}]}$	$- 22\,562 / T + 10,776$
20	$ \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3[\text{Fe}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Fe}]}^3$	$- 49\,773 / T + 20,984$
21	$(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2[\text{Fe}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{Fe}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 / a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$	$- 33\,158 / T + 14,500$
22	$ \text{FeO} = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]}$	$- 12\,389 / T + 5,084$
23	$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Fe}]} / a_{(\text{FeO})}$	$- 10\,706 / T + 4,054$
24	$(\text{CoO}) = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]} / a_{(\text{CoO})}$	$- 8278 / T + 4,474$
25	$ \text{CoO} = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]}$	$- 10\,903 / T + 5,663$
26	$0,5(\text{As}_2\text{O}_3) = [\text{As}] + 1,5[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^{1,5} a_{[\text{As}]} / a_{(\text{As}_2\text{O}_3)}^{0,5}$	$- 9343 / T + 5,678$
27	$0,5(\text{Sb}_2\text{O}_3) = [\text{Sb}] + 1,5[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^{1,5} a_{[\text{Sb}]} / a_{(\text{Sb}_2\text{O}_3)}^{0,5}$	$- 10\,674 / T + 6,836$
28	$0,5(\text{Bi}_2\text{O}_3) = [\text{Bi}] + 1,5[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^{1,5} a_{[\text{Bi}]} / a_{(\text{Bi}_2\text{O}_3)}^{0,5}$	$- 8419 / T + 7,772$
29	$(\text{Cu}_2\text{S}) = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{S})}$	$- 1924 / T + 1,201$
30	$ \text{Cu}_2\text{S} = 2\text{Cu} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$- 2514 / T + 1,622$
31	$\{\text{SO}_2\} = [\text{S}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{\{\text{SO}_2\}}$	$- 6520 / T + 0,996$
32	$ \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2[\text{Fe}] + [\text{Si}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Si}]} a_{[\text{Fe}]}^2$	$- 64\,854 / T + 21,996$

1	2	3	4
33	$0,5\{O_2\} = [O]$	$K = a_{[O]} / p_{\{O_2\}}^{0,5}$	$4451 / T - 0,336$
34	$0,5\{S_2\} = [S]$	$K = a_{[S]} / p_{\{S_2\}}^{0,5}$	$6247 / T - 0,686$
35	$[Zn] = \{Zn\}$	$K = p_{\{Zn\}} / a_{[Zn]}$	$- 6243 / T + 8,288$
36	$[Pb] = \{Pb\}$	$K = p_{\{Pb\}} / a_{[Pb]}$	$- 9646 / T + 7,276$
37	$[As] = \{As\}$	$K = p_{\{As\}} / a_{[As]}$	$- 6453 / T + 10,202$
38	$[Sb] = \{Sb\}$	$K = p_{\{Sb\}} / a_{[Sb]}$	$- 7587 / T + 6,702$
39	$[Bi] = \{Bi\}$	$K = p_{\{Bi\}} / a_{[Bi]}$	$- 5583 / T + 5,551$
40	$[Ca] = \{Ca\} z$	$K = p_{\{Ca\}} / a_{[Ca]}$	$- 7776 / T + 7,601$
41	$[Mg] = \{Mg\}$	$K = p_{\{Mg\}} / a_{[Mg]}$	$- 6915 / T + 8,471$
42	$(PbO) = \{PbO\}$	$K = p_{\{PbO\}} / a_{(PbO)}$	$- 9071 / T + 10,023$
43	$(As_2O_3) = \{As_2O_3\}$	$K = p_{\{As_2O_3\}} / a_{(As_2O_3)}$	$- 3061 / T + 9,176$
44	$(Sb_2O_3) = \{Sb_2O_3\}$	$K = p_{\{Sb_2O_3\}} / a_{(Sb_2O_3)}$	$- 3712 / T + 7,153$
45	$(CuPO_3) = Cu + [P] + 3[O] z$	$K = a_{[O]}^3 a_{[P]} / a_{(CuPO_3)}$	$- 46 494 / T + 23,443$
46	$ CuPO_3 = Cu + [P] + 3[O]$	$K = a_{[O]}^3 a_{[P]}$	$- 46 952 / T + 23,745$
47	$\{P_4O_{10}\} = 4[P] + 10[O]$	$K = a_{[O]}^{10} a_{[P]}^4 / p_{\{P_4O_{10}\}}$	$- 94 804 / T + 47,742$

Таблица ПЛ.4

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидкой меди

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_O^O	$-630 / T + 0,327$	e_{Sn}^{Pb}	$11,8 / T - 0,00195$
e_{Si}^{Si}	$159 / T$	e_{Pb}^{Sn}	$20,3 / T - 0,00325$
e_{Al}^{Al}	$-891 / T + 0,128$	e_{Fe}^{Ni}	$-50 / T$
e_{Ca}^{Ca}	$880 / T$	e_{Ni}^{Fe}	$-47 / T$
e_{Mg}^{Mg}	$385 / T$	e_{Pb}^{Si}	$19 / T$
e_S^S	$-1154 / T + 0,664$	e_{Si}^{Pb}	$144 / T$
e_{Ni}^{Ni}	$63 / T$	e_{Fe}^{Si}	$31 / T$
e_{Sn}^{Sn}	$-306 / T + 0,19$	e_{Si}^{Fe}	$63 / T$
e_{Pb}^{Pb}	$67,6 / T + 0,0012$	e_{As}^{As}	$-119,5 / T$
e_{Co}^{Co}	$227 / T + 0,018$	e_{Sb}^{Sb}	$123 / T - 0,191$
e_{Zn}^{Zn}	$-926 / T + 0,6$	e_{Bi}^{Bi}	$50,2 / T - 0,022$
e_{Fe}^{Fe}	$-209 / T + 0,138$	e_P^P	$259 / T - 0,0046$
e_O^{Si}	$-3166 / T + 1,725$	e_{Si}^O	$-5540 / T + 3,019$
e_O^{Al}	$-371 / T$	e_{Al}^O	$-626 / T$
e_O^S	$-339 / T$	e_S^O	$-678 / T$
e_O^{Ni}	$-38 / T$	e_{Ni}^O	$-139 / T$
e_O^{Sn}	$-25 / T$	e_{Sn}^O	$-187 / T$
e_O^{Pb}	$-22 / T$	e_{Pb}^O	$-281 / T$
e_O^{Co}	$-300 / T$	e_{Co}^O	$-550 / T$
e_O^{Zn}	$-128 / T$	e_{Zn}^O	$-523 / T$
e_O^{As}	0	e_{As}^O	0
e_O^{Sb}	$-9 / T$	e_{Sb}^O	$-69 / T$
e_O^{Bi}	$-14 / T$	e_{Bi}^O	$-183 / T$
e_S^{Ni}	$-135 / T$	e_{Ni}^S	$-249 / T$
e_O^P	$-177 / T$	e_P^O	$-342 / T$
e_O^{Ca}	$(-90 - 5 \cdot 10^7[Ca]) / T$	e_{Ca}^O	$(-225 - 12,5 \cdot 10^7[Ca]) / T$
e_O^{Mg}	$(-200 - 4 \cdot 10^8[Mg]) / T$	e_{Mg}^O	$(-304 - 6,08 \cdot 10^8[Mg]) / T$
e_{Fe}^{Fe}	$(-50,1 - 368,3[Fe] + 73,7[Fe]^2 - 4,42[Fe]^3) / T$		
e_{Fe}^O	$(-175,3 - 1288,9[Fe] + 257,8[Fe]^2 - 15,47[Fe]^3) / T$		

**Температурные зависимости констант равновесия процессов
взаимодействия газа с конденсированными фазами систем на основе алюминия**

Номер процесса	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мольные доли; p – давление, атм	Температурная зависимость, $\lg K$
1	2	3	4
1	$(\text{AlCl}_3) = \text{Al} + 1,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^{1,5} / a_{\{\text{AlCl}_3\}}$	$- 34\,256 / T + 7,735$
2	$(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = 2\text{Al} + 3\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^3 / a_{\{\text{Al}_2\text{Cl}_6\}}$	$- 72\,378 / T + 17,461$
3	$\{\text{AlCl}_3\} = \text{Al} + 1,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^{1,5} / p_{\{\text{AlCl}_3\}}$	$- 31\,463 / T + 3,551$
4	$\{\text{AlCl}\} = \text{Al} + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{AlCl}\}}$	$- 4047 / T - 3,039$
5	$\text{Al} = \{\text{Al}\}$	$K = p_{\{\text{Al}\}}$	$- 15\,918 / T + 5,721$
6	$[\text{NaCl}] = [\text{Na}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{0,5}$	$- 22\,176 / T + 8,012$
7	$(\text{NaCl}) = [\text{Na}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{NaCl})}$	$- 18\,739 / T + 4,850$
8	$(\text{NaAlCl}_4) = [\text{Na}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^2 / a_{(\text{NaAlCl}_4)}$	$- 57\,446 / T + 13,955$
9	$ \text{KCl} = [\text{K}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{0,5}$	$- 21\,473 / T + 7,034$
10	$(\text{NaAl}_2\text{Cl}_7) = [\text{Na}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{3,5} / a_{(\text{NaAl}_2\text{Cl}_7)}$	$- 92\,029 / T + 21,938$
11	$(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10}) = [\text{Na}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^5 / a_{(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10})}$	$- 126\,612 / T + 29,921$
12	$\{\text{NaAlCl}_4\} = [\text{Na}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^2 / p_{\{\text{NaAlCl}_4\}}$	$- 52\,231 / T + 9,739$
13	$[\text{Na}] = \{\text{Na}\}$	$K = p_{\{\text{Na}\}} / a_{[\text{Na}]}$	$- 6594 / T + 3,236$
14	$(\text{KCl}) = [\text{K}] + \{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{KCl})}$	$- 19\,048 / T + 4,708$

1	2	3	4
15	$(\text{KAlCl}_4) = [\text{K}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^2 / a_{(\text{KAlCl}_4)}$	$- 58\,806 / T + 13,944$
16	$(\text{KAl}_2\text{Cl}_7) = [\text{K}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{3,5} / a_{(\text{KAl}_2\text{Cl}_7)}$	$- 93\,297 / T + 21,902$
17	$(\text{KAl}_3\text{Cl}_{10}) = [\text{K}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^5 / a_{(\text{KAl}_3\text{Cl}_{10})}$	$- 127\,788 / T + 29,860$
18	$\{\text{KAlCl}_4\} = [\text{K}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{\{\text{K}\}} p_{\{\text{Cl}_2\}}^2 / p_{\{\text{KAlCl}_4\}}$	$- 51\,803 / T + 8,447$
19	$[\text{K}] = \{\text{K}\}$	$K = p_{\{\text{K}\}} / a_{[\text{K}]}$	$- 5722 / T + 2,181$
20	$ \text{MgCl}_2 = [\text{Mg}] + \{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}} a_{[\text{Mg}]}$	$- 40\,673 / T + 15,411$
21	$(\text{MgCl}_2) = [\text{Mg}] + \{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}} a_{[\text{Mg}]} / a_{(\text{MgCl}_2)}$	$- 32\,455 / T + 7,085$
22	$(\text{Mg}_{0,5}\text{AlCl}_4) = 0,5[\text{Mg}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^2 a_{[\text{Mg}]}^{0,5} / a_{(\text{Mg}_{0,5}\text{AlCl}_4)}$	$- 54193 / T + 12,988$
23	$(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{Cl}_7) = 0,5[\text{Mg}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^{3,5} a_{[\text{Mg}]}^{0,5} / a_{(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{Cl}_7)}$	$- 88\,449 / T + 20,723$
24	$(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_3\text{Cl}_{10}) = 0,5[\text{Mg}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$K = p_{\{\text{Cl}_2\}}^5 a_{[\text{Mg}]}^{0,5} / a_{(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_3\text{Cl}_{10})}$	$- 122\,705 / T + 28,458$
25	$\{\text{MgAl}_2\text{Cl}_8\} = [\text{Mg}] + 2\text{Al} + 4\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^4 / p_{\{\text{MgAl}_2\text{Cl}_8\}}$	$- 97\,852 / T + 16,394$
26	$\{\text{MgAl}_3\text{Cl}_{11}\} = [\text{Mg}] + 3\text{Al} + 5,5\{\text{Cl}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} p_{\{\text{Cl}_2\}}^{5,5} / p_{\{\text{MgAl}_3\text{Cl}_{11}\}}$	$- 132\,108 / T + 24,129$
27	$[\text{Mg}] = \{\text{Mg}\}$	$K = p_{\{\text{Mg}\}} / a_{[\text{Mg}]}$	$- 5882 / T + 4,166$
28	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 1,5\{\text{O}_2\}$	$K = p_{\{\text{O}_2\}}^{1,5}$	$- 88\,258 / T + 17,250$
29	$\{\text{Al}_2\text{O}_3\} = 2\text{Al} + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}}$	$- 8920 / T - 2,580$
30	$\{\text{Al}_2\text{O}_2\} = 2\text{Al} + \{\text{O}_2\}$	$K = p_{\{\text{O}_2\}} / p_{\{\text{Al}_2\text{O}_2\}}$	$- 24\,596 / T + 1,509$
31	$ \text{AlF}_3 = \text{Al} + 1,5\{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}}^{1,5}$	$- 78821 / T + 13,476$

1	2	3	4
32	$(\text{AlF}_3) = \text{Al} + 1,5\{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}}^{1,5} / a_{(\text{AlF}_3)}$	$- 75\ 123 / T + 11,656$
33	$\{\text{AlF}_3\} = \text{Al} + 1,5\{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}}^{1,5} / p_{\{\text{AlF}_3\}}$	$- 64\ 132 / T + 3,995$
34	$\{\text{AlF}\} = \text{Al} + 0,5\{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{AlF}\}}$	$- 15\ 262 / T - 2,833$
35	$(\text{Na}_2\text{O}) = 2[\text{Na}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]}^2 p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{Na}_2\text{O})}$	$- 16\ 939 / T + 8,326$
36	$\{\text{Na}_2\text{O}\} = 2[\text{Na}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]}^2 p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{Na}_2\text{O}\}}$	$4613 / T + 1,365$
37	$(\text{NaAlO}_2) = [\text{Na}] + \text{Al} + \{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{O}_2\}} / a_{(\text{NaAlO}_2)}$	$- 54\ 110 / T + 11,412$
38	$(\text{K}_2\text{O}) = 2[\text{K}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]}^2 p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{K}_2\text{O})}$	$- 15\ 137 / T + 11,003$
39	$\{\text{K}_2\text{O}\} = 2[\text{K}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]}^2 p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{K}_2\text{O}\}}$	$7704 / T + 3,673$
40	$(\text{KAlO}_2) = [\text{K}] + \text{Al} + \{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{O}_2\}} / a_{(\text{KAlO}_2)}$	$- 54\ 110 / T + 12,935$
41	$(\text{NaF}) = [\text{Na}] + 0,5\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{F}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{NaF})}$	$- 27\ 088 / T + 5,498$
42	$ \text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3[\text{Na}] + \text{Al} + 3\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]}^3 p_{\{\text{F}_2\}}^3$	$- 169\ 557 / T + 33,607$
43	$(\text{Na}_3\text{AlF}_6) = 3[\text{Na}] + \text{Al} + 3\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]}^3 p_{\{\text{F}_2\}}^3 / a_{(\text{Na}_3\text{AlF}_6)}$	$- 164\ 451 / T + 29,245$
44	$(\text{NaAlF}_4) = [\text{Na}] + \text{Al} + 2\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]} p_{\{\text{F}_2\}}^2 / a_{(\text{NaAlF}_4)}$	$- 102\ 613 / T + 13,267$
45	$ \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} = 5[\text{Na}] + 3\text{Al} + 7\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Na}]}^5 p_{\{\text{F}_2\}}^7$	$- 385\ 450 / T + 70,637$
46	$(\text{KF}) = [\text{K}] + 0,5\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]} p_{\{\text{F}_2\}}^{0,5} / a_{(\text{KF})}$	$- 26\ 020 / T + 5,246$
47	$(\text{K}_3\text{AlF}_6) = 3[\text{K}] + \text{Al} + 3\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]}^3 p_{\{\text{F}_2\}}^3 / a_{(\text{K}_3\text{AlF}_6)}$	$- 162\ 906 / T + 29,508$

1	2	3	4
48	$ \text{MgO} = [\text{Mg}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5}$	$- 32\ 687 / T + 6,447$
49	$ \text{MgAl}_2\text{O}_4 = [\text{Mg}] + 2\text{Al} + 2\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} p_{\{\text{O}_2\}}^2$	$- 122\ 803 / T + 23,588$
50	$ \text{MgF}_2 = [\text{Mg}] + \{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}} a_{[\text{Mg}]}$	$- 59\ 998 / T + 10,191$
51	$(\text{MgF}_2) = [\text{Mg}] + \{\text{F}_2\}$	$K = p_{\{\text{F}_2\}} a_{[\text{Mg}]} / a_{(\text{MgF}_2)}$	$- 56\ 931 / T + 8,195$
52	$ \text{Na}_2\text{MgAlF}_7 = 2[\text{Na}] + [\text{Mg}] + \text{Al} + 3,5\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} a_{[\text{Na}]}^2 p_{\{\text{F}_2\}}^{3,5}$	$- 197\ 100 / T + 31,837$
53	$\{\text{F}_2\} = 2\{\text{F}\}$	$K = p_{\{\text{F}\}}^2 / p_{\{\text{F}_2\}}$	$- 6237 / T + 3,949$
54	$\{\text{O}_2\} = 2\{\text{O}\}$	$K = p_{\{\text{O}\}}^2 / p_{\{\text{O}_2\}}$	$- 26\ 421 / T + 6,797$

Таблица П1.6

Параметры взаимодействия в жидком алюминии

ϵ_j^i	Температурная зависимость	ϵ_j^i	Температурная зависимость
ϵ_{Mg}^{Mg}	$-12\,700 / T + 10,025$	$\epsilon_{Na}^{Mg} = \epsilon_{Mg}^{Na}$	$125\,800 / T - 221,3$
ϵ_{Na}^{Na}	$9512\,000 / T - 6627$	$\epsilon_K^{Mg} = \epsilon_{Mg}^K$	$-17\,150 / T - 8,8$
ϵ_K^K	$67\,710\,000 / T - 46\,660$	$\epsilon_{Na}^K = \epsilon_K^{Na}$	$-5846\,190 / T + 3863$

Таблица П1.7

**Температурные зависимости констант равновесия
реакций взаимодействия компонентов кобальтового расплава**

Номер процесса	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, % масс.	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(CoO) = Co + [O]$	$K = a_{[O]} / a_{(CoO)}$	$-6463 / T + 3,37$
2	$ CoO = Co + [O]$	$K = a_{[O]}$	$-9090 / T + 4,56$
3	$(SiO_2) = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]} / a_{(SiO_2)}$	$-36\,181 / T + 13,046$
4	$ SiO_2 = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]}$	$-36\,584 / T + 13,248$
5	$ Al_2O_3 = 2[Al] + 3[O]$	$K = a_{[O]}^3 a_{[Al]}^2$	$-65\,832 / T + 21,942$
6	$ CoAl_2O_4 = Co + 2[Al] + 4[O]$	$K = a_{[O]}^4 a_{[Al]}^2$	$-76\,888 / T + 26,808$
7	$\{CO\} = [C] + [O]$	$K = a_{[O]} a_{[C]} / p_{CO}$	$-4310 / T - 1,576$
8	$\{CO_2\} = [C] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[C]} / p_{CO_2}$	$-15\,693 / T + 3,659$

Таблица П1.8

**Температурные зависимости параметров
взаимодействия компонентов кобальтового расплава**

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_O^O	$-375 / T$	e_{Al}^{Al}	$243 / T$
e_{Si}^{Si}	$369 / T$	e_C^C	$375 / T$
e_O^{Al}	$-1050 / T$	e_{Al}^O	$-1772 / T$
e_O^{Si}	$-386 / T$	e_{Si}^O	$-676 / T$
e_O^C	$-1853 / T$	e_C^O	$-1390 / T$

Таблица П1.9

Температурные зависимости констант равновесия процессов в жидком свинце

Номер процесса	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, % масс.	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$ \text{Ag} = [\text{Ag}]$	$K = a_{[\text{Ag}]}$	$-2422 / T + 4,776$
2	$ \text{AgZn} = [\text{Ag}] + [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} a_{[\text{Zn}]}$	$-3676 / T + 4,764$
3	$ \text{AgZn}_{1,5} = [\text{Ag}] + 1,5[\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} a_{[\text{Zn}]}^{1,5}$	$-4322 / T + 5,219$
4	$ \text{AgZn}_5 = [\text{Ag}] + 5[\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Ag}]} a_{[\text{Zn}]}^5$	$-9940 / T + 12,577$
5	$ \text{Zn} = [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Zn}]}$	$-1838 / T + 2,690$
6	$ \text{Cu} = [\text{Cu}]$	$K = a_{[\text{Cu}]}$	$-1830 / T + 1,830$
7	$ \text{PbS} = \text{Pb} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$-4409 / T + 3,768$
8	$ \text{Cu}_2\text{S} = 2[\text{Cu}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{Cu}]}^2 a_{[\text{S}]}$	$-6891 / T + 5,086$

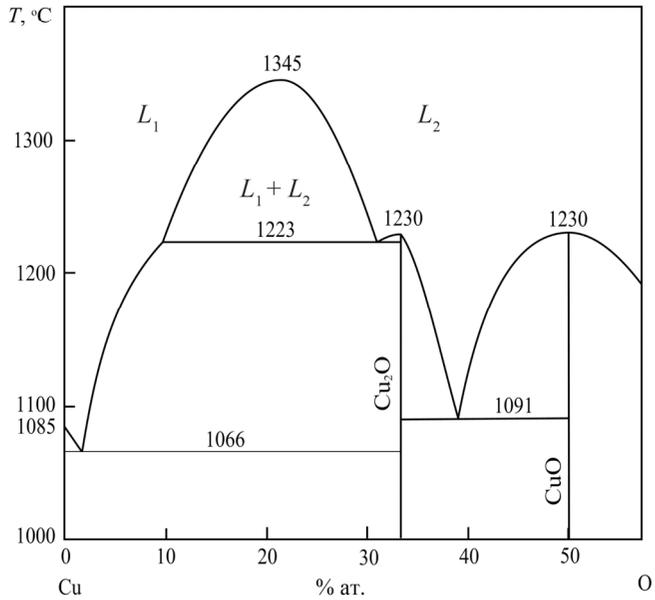
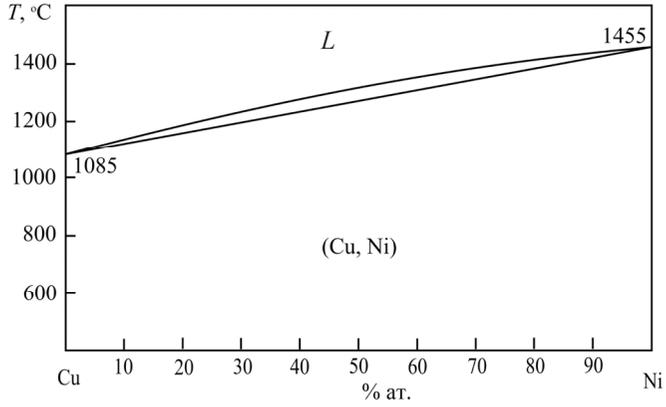
Таблица П1.10

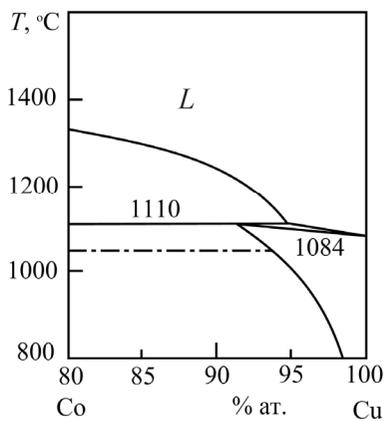
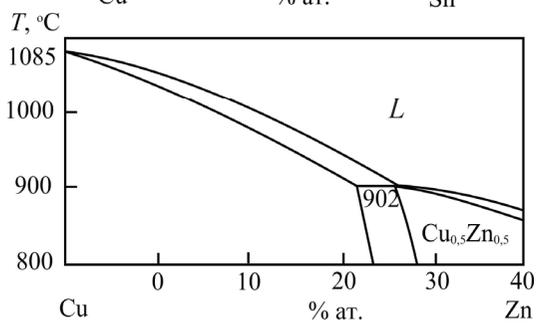
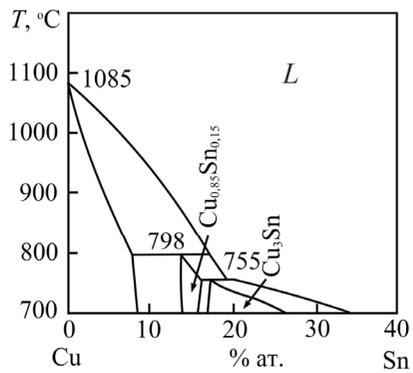
Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидком свинце

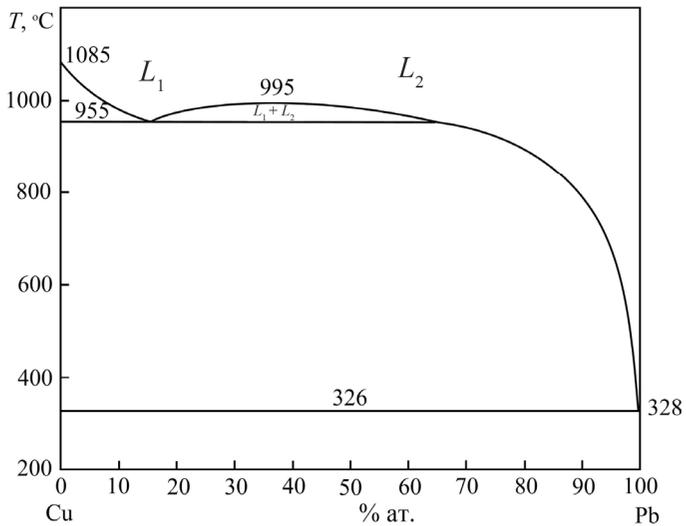
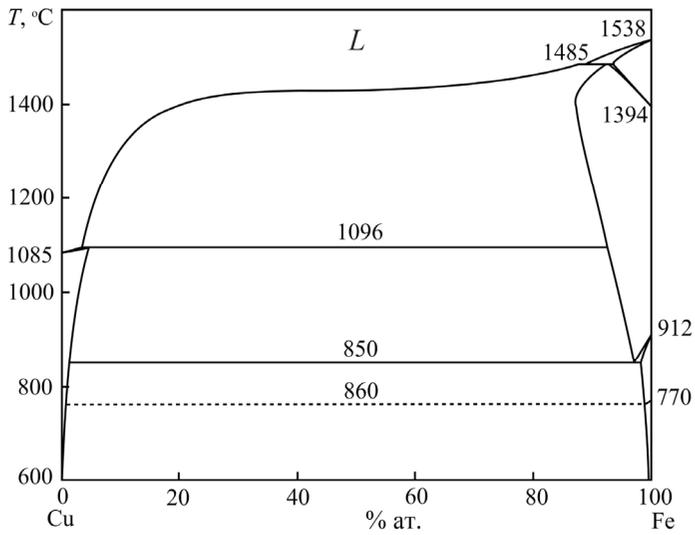
e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
$e_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}$	$-174 / T + 0,128$	$e_{\text{Zn}}^{\text{Ag}}$	$-76 / T + 0,054$
$e_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$	$38 / T + 0,004$	$e_{\text{Ag}}^{\text{Zn}}$	$-128 / T + 0,084$
e_{S}^{S}	$1576 / T - 1,39$	e_{S}^{Cu}	$-1596 / T + 1,265$
$e_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$	$-408 / T + 0,295$	e_{Cu}^{S}	$-3192 / T + 2,530$

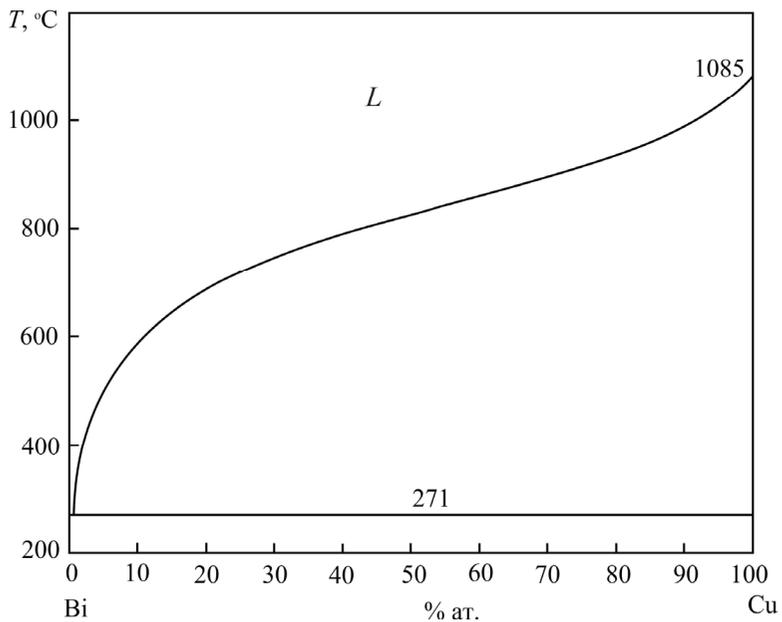
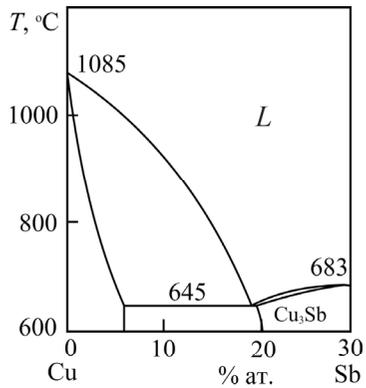
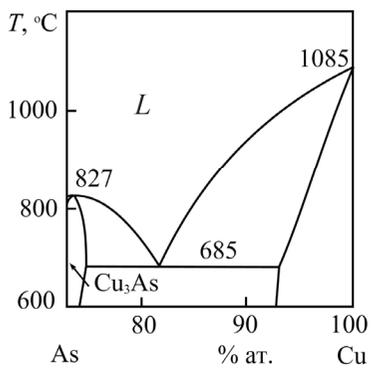
Приложение 2

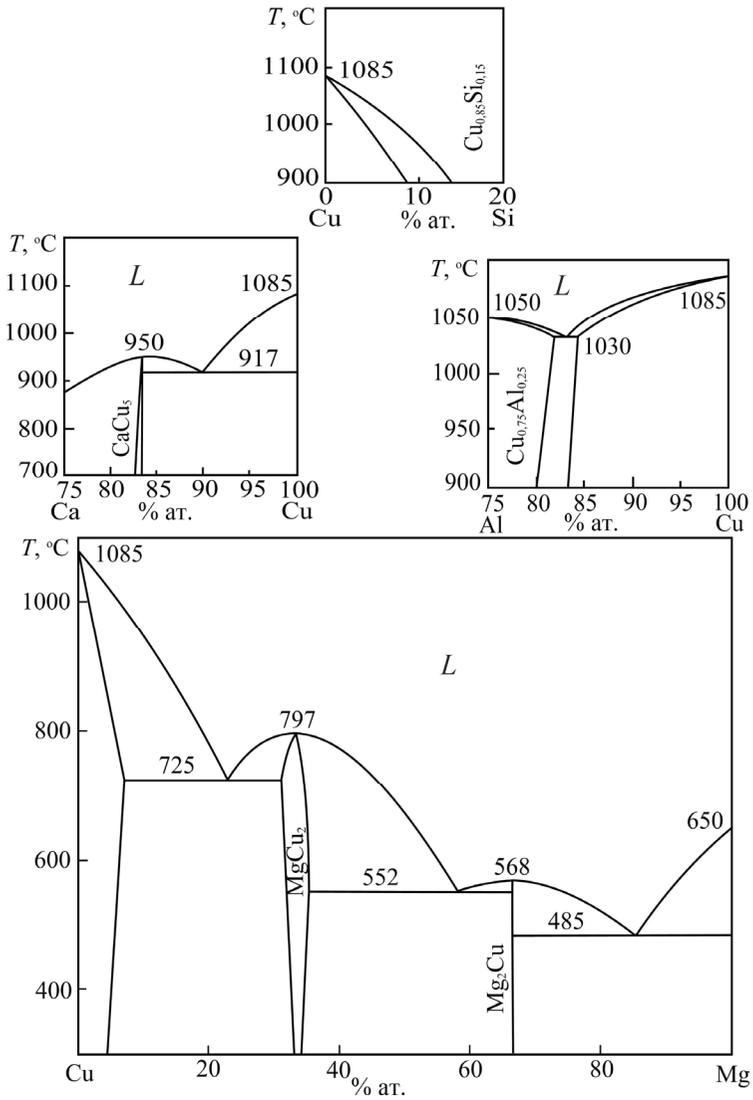
Диаграммы состояния двойных
металлических систем (по данным справочника [34])

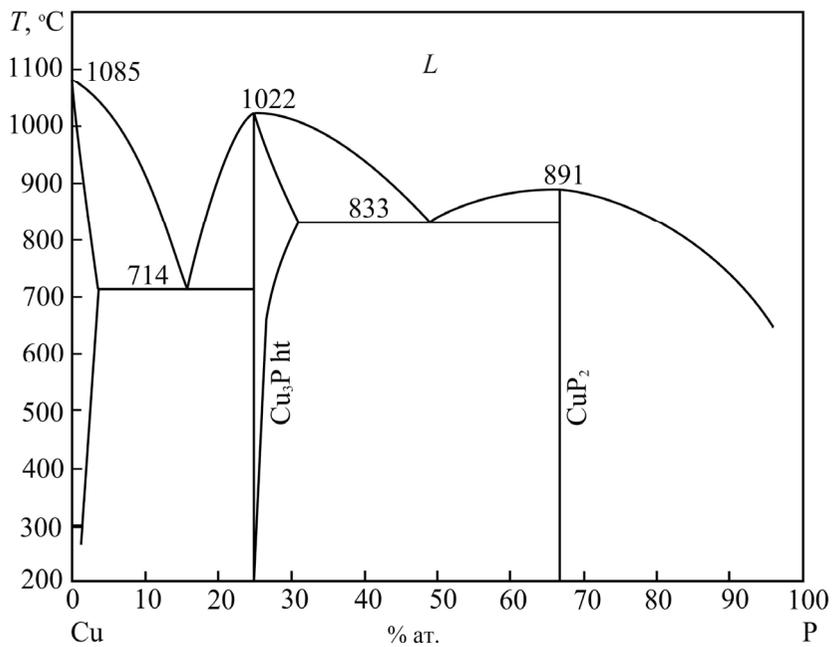
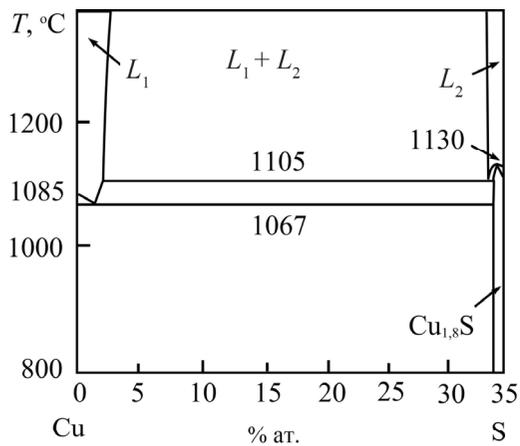


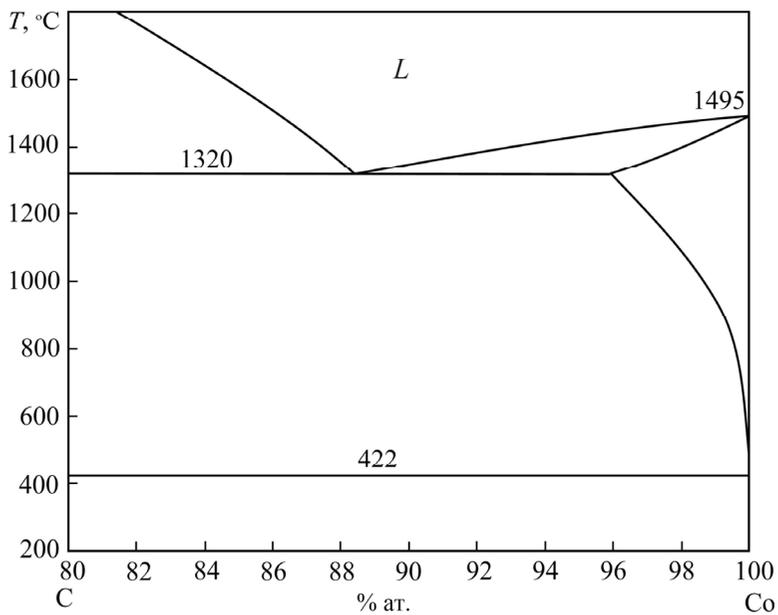
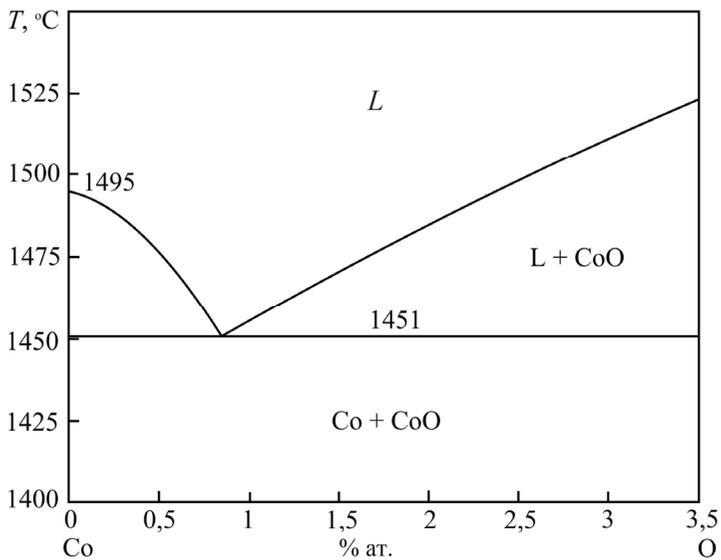


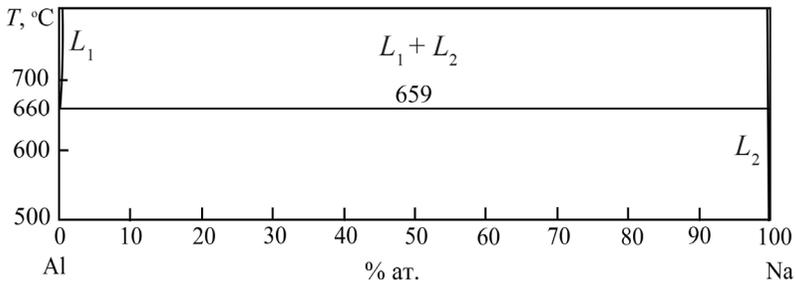
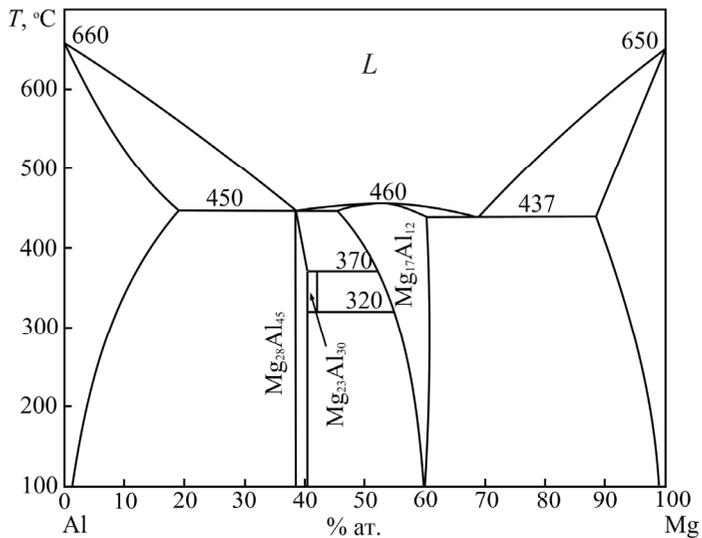
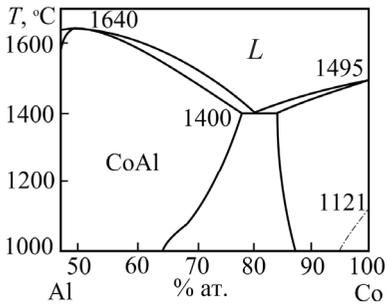
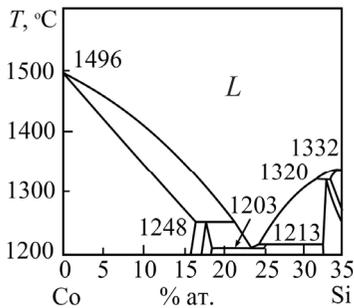


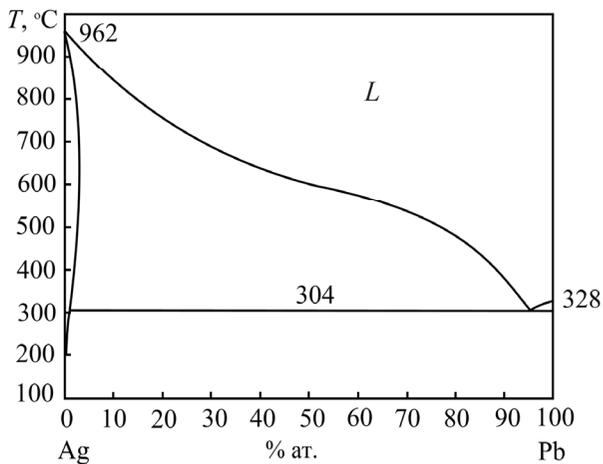
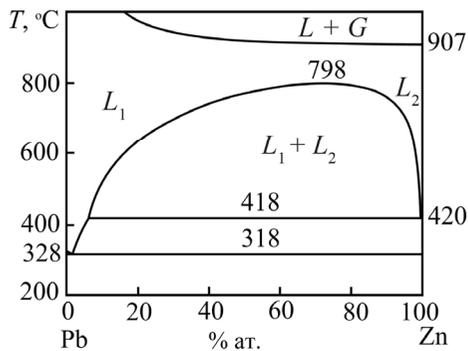
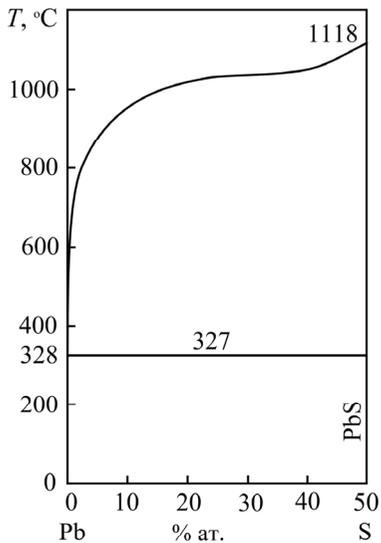












Приложение 3

Текст файла для расчета ПРКМ системы Cu-Ni-O

Тройная точка

$$\begin{array}{lll} \text{ttt} := 1491 & \text{nio} := 0.06765 & \text{ncu} := 0.5 \\ \text{ooo} := 1 & \text{cu2o} := 1 - \text{nio} & \text{nni} := 0.5 \\ \text{hhh} := 0.85 & & \end{array} \quad \begin{pmatrix} \text{Q1112} \\ \text{Q1122} \\ \text{Q1222} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 26123 \\ 28429 \\ 28177 \end{pmatrix}$$

Given

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{-630}{\text{ttt}} + .327 \right) \cdot \text{ooo} + \left(\frac{-38}{\text{ttt}} \right) \cdot \text{hhh} + \log(\text{ooo}) \right] + \left[\left(\frac{63}{\text{ttt}} \right) \cdot \text{hhh} + \left(\frac{-139}{\text{ttt}} + 0 \right) \cdot \text{ooo} + \log(\text{hhh}) \right] \dots = 0 \\ & + \left(\frac{7156}{\text{ttt}} - 5.178 \right) \dots \\ & + \left[-\log(\text{nni}) + \frac{3 \cdot \text{ncu}^2 \cdot \text{nni}^2 \cdot \text{Q1222} + \text{ncu}^2 \cdot \text{nni} \cdot (2 - 3 \cdot \text{nni}) \cdot \text{Q1122} + \text{ncu}^3 \cdot (1 - 3 \cdot \text{nni}) \cdot \text{Q1112}}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot \text{ttt}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-630}{\text{ttt}} + .327 \right) \cdot \text{ooo} + \left(\frac{-38}{\text{ttt}} + 0 \right) \cdot \text{hhh} + \log(\text{ooo}) - \left(\frac{-3140}{\text{ttt}} + 2.250 \right) \dots = 0 \\ & + \left[-2\log(\text{ncu}) + 2 \frac{3 \cdot \text{ncu}^2 \cdot \text{nni}^2 \cdot \text{Q1112} + \text{ncu} \cdot \text{nni}^2 (2 - 3 \cdot \text{ncu}) \cdot \text{Q1122} + \text{nni}^3 (1 - 3\text{ncu}) \cdot \text{Q1222}}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot \text{ttt}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{-630}{\text{ttt}} + .327 \right) \cdot \text{ooo} + \left(\frac{-38}{\text{ttt}} + 0 \right) \cdot \text{hhh} + \log(\text{ooo}) \right] \dots = \frac{-9803}{\text{ttt}} + 6.365 \\ & + \left[\left(\frac{63}{\text{ttt}} \right) \cdot \text{hhh} + \left(\frac{-139}{\text{ttt}} + 0 \right) \cdot \text{ooo} + \log(\text{hhh}) \right] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{-630}{\text{ttt}} + .327 \right) \cdot \text{ooo} + \left(\frac{-38}{\text{ttt}} + 0 \right) \cdot \text{hhh} + \log(\text{ooo}) = \frac{-6500}{\text{ttt}} + 4.468$$

$$\text{cu2o} + \text{nio} = 1$$

$$\text{ncu} + \text{nni} = 1$$

$$\text{ncu} = \frac{2 \cdot \text{cu2o}}{2 \cdot \text{cu2o} + \text{nio}}$$

$$\begin{pmatrix} \text{ttt} \\ \text{ooo} \\ \text{hhh} \\ \text{cu2o} \\ \text{nio} \\ \text{ncu} \\ \text{nni} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{ttt}, \text{ooo}, \text{hhh}, \text{cu2o}, \text{nio}, \text{ncu}, \text{nni})$$

$$\begin{pmatrix} \text{ttt} \\ \text{ooo} \\ \text{hhh} \\ \text{cu2o} \\ \text{nio} \\ \text{ncu} \\ \text{nni} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.49292 \times 10^3 \\ 2.19056 \\ 0.72123 \\ 0.91646 \\ 0.08354 \\ 0.95641 \\ 0.04359 \end{pmatrix}$$

Линия равновесия между двумя твердыми фазами (Cu₂O и NiO)

$$tt := 1348 \quad oo := .1 \quad hh := 10^{(0)}$$

Given

$$\left[\left(\frac{-630}{tt} + .327 \right) \cdot oo + \left(\frac{-38}{tt} \right) \cdot hh + \log(oo) \right] + \left[\left(\frac{63}{tt} \right) \cdot hh + \left(\frac{-139}{tt} \right) \cdot oo + \log(hh) \right] = \frac{-9803}{tt} + 6.365$$

$$\left(\frac{-630}{tt} + .327 \right) \cdot oo + \left(\frac{-38}{tt} \right) \cdot hh + \log(oo) = \frac{-6500}{tt} + 4.468$$

Fricfac(tt) := Find(oo, hh)

$$tt := 1351.. \text{round}(ttt)$$

$$\begin{pmatrix} oo_{tt} \\ hh_{tt} \end{pmatrix} := \text{Fricfac}(tt)$$

Линия равновесия между шлаком и твердым купритом

$$tt1 := 1348 \quad oo1 := .1 \quad hh1 := 10^{(-4)} \quad ncu1 := 0.9787 \quad nni1 := 0.0213$$

Given

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{-630}{tt1} + .327 \right) \cdot oo1 + \left(\frac{-38}{tt1} + 0 \right) \cdot hh1 + \log(oo1) \right] + \left[\left(\frac{63}{tt1} \right) \cdot hh1 + \left(\frac{-139}{tt1} + 0 \right) \cdot oo1 + \log(hh1) \right] \dots = 0 \\ & + \left[\frac{-\log(nni1) + 3 \cdot ncu1^2 \cdot nni1^2 \cdot Q1222 + ncu1^2 \cdot nni1 \cdot (2 - 3 \cdot nni1) \cdot Q1122 + ncu1^3 \cdot (1 - 3 \cdot nni1) \cdot Q1112}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt1} \right] \dots \\ & + \left(\frac{7156}{tt1} - 5.178 \right) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{-630}{tt1} + .327 \right) \cdot oo1 + \left(\frac{-38}{tt1} + 0 \right) \cdot hh1 + \log(oo1) = \frac{-6500}{tt1} + 4.468 \quad ncu1 + nni1 = 1$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-630}{tt1} + .327 \right) \cdot oo1 + \left(\frac{-38}{tt1} + 0 \right) \cdot hh1 + \log(oo1) - \left(\frac{-3140}{tt1} + 2.250 \right) \dots = 0 \\ & + \left[\frac{-2 \log(ncu1) + 2 \left[3 \cdot ncu1^2 \cdot nni1^2 \cdot Q1112 + ncu1 \cdot nni1^2 (2 - 3 \cdot ncu1) \cdot Q1122 + nni1^3 (1 - 3ncu1) \cdot Q1222 \right]}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt1} \right] \end{aligned}$$

Fricfac(tt1) := Find(oo1, hh1, ncu1, nni1)

$$tt1 := \text{round}(ttt).. 1515$$

$$\begin{pmatrix} oo1_{tt1} \\ hh1_{tt1} \\ ncu1_{tt1} \\ nni1_{tt1} \end{pmatrix} := \text{Fricfac}(tt1)$$

Линия равновесия между шлаком и твердым оксидом никеля

$$tt2 := 1491 \quad oo2 := 1 \quad hh2 := 10^{(0)} \quad ncu2 := 0.9 \quad nni2 := 0.1$$

Given

$$\left[\left(\frac{-630}{tt2} + .327 \right) \cdot oo2 + \left(\frac{-38}{tt2} + 0 \right) \cdot hh2 + \log(oo2) \right] + \left[\left(\frac{63}{tt2} \right) \cdot hh2 + \left(\frac{-139}{tt2} + 0 \right) \cdot oo2 + \log(hh2) \right] \dots = 0$$

$$+ \left[-\log(nni2) + \frac{3 \cdot ncu2^2 \cdot nni2^2 \cdot Q1222 + ncu2^2 \cdot nni2 \cdot (2 - 3 \cdot nni2) \cdot Q1122 + ncu2^3 \cdot (1 - 3 \cdot nni2) \cdot Q1112}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt2} \right] \dots$$

$$+ \left(\frac{7156}{tt2} - 5.178 \right)$$

$$\left[\left(\frac{-630}{tt2} + .327 \right) \cdot oo2 + \left(\frac{-38}{tt2} + 0 \right) \cdot hh2 + \log(oo2) \right] \dots = \frac{-9803}{tt2} + 6.365 \quad ncu2 + nni2 = 1$$

$$+ \left[\left(\frac{63}{tt2} \right) \cdot hh2 + \left(\frac{-139}{tt2} + 0 \right) \cdot oo2 + \log(hh2) \right]$$

$$\left(\frac{-630}{tt2} + .327 \right) \cdot oo2 + \left(\frac{-38}{tt2} + 0 \right) \cdot hh2 + \log(oo2) - \left(\frac{-3140}{tt2} + 2.250 \right) \dots = 0$$

$$+ \left[-2 \log(ncu2) + 2 \frac{3 \cdot ncu2^2 \cdot nni2^2 \cdot Q1112 + ncu2 \cdot nni2^2 (2 - 3 \cdot ncu2) \cdot Q1122 + nni2^3 (1 - 3ncu2) \cdot Q1222}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt2} \right]$$

Fricfac(tt2) := Find(oo2, hh2, ncu2, nni2)

$$tt2 := \text{round}(ttt) .. 1600$$

$$\begin{pmatrix} oo2_{tt2} \\ hh2_{tt2} \\ ncu2_{tt2} \\ nni2_{tt2} \end{pmatrix} := \text{Fricfac}(tt2)$$

Изотермы для равновесия с твёрдым оксидом никеля

$$t := 1573 \quad o := .001 \quad h := 3$$

Given

$$\left[\left(\frac{-630}{t} + .327 \right) \cdot o + \left(\frac{-38}{t} \right) \cdot h + \log(o) \right] + \left[\left(\frac{63}{t} \right) \cdot h + \left(\frac{-139}{t} \right) \cdot o + \log(h) \right] = \frac{-9803}{t} + 6.365$$

Fricfac(t, o) := Find(h)

$$i := 1..9$$

$$t_i := 1348 + i \cdot 25$$

$$j := 0..1000$$

$$a_i := \begin{cases} oo2(t_i) & \text{if } t_i < ttt \\ oo2(t_i) & \text{if } t_i > ttt \end{cases}$$

$$o_{i,j} := a_i - 0.01 \cdot j$$

$$h_{i,j} := \text{Fricfac}(t_i, o_{i,j})$$

Изотермы для равновесия с твёрдым купритом

$$t1 := 1373 \quad o1 := .01 \quad h1 := 10^{(-3)}$$

Given

$$\left(\frac{-630}{t1} + .327 \right) \cdot o1 + \left(\frac{-38}{t1} + 0 \right) \cdot h1 + \log(o1) = \frac{-6500}{t1} + 4.468$$

$$\text{Fricfac}(t1, h1) := \text{Find}(o1)$$

$$i := 1..6 \quad t1_i := 1348 + i \cdot 25$$

$$j1 := 0..100 \quad b_i := \begin{cases} hh(t1_i) & \text{if } t1_i < ttt \\ hh1(t1_i) & \text{if } t1_i > ttt \end{cases}$$

$$h1_{i,j1} := b_i - 0.01 \cdot j1$$

$$o1_{i,j1} := \text{Fricfac}(t1_i, h1_{i,j1})$$

Изотермы для равновесия с жидким шлаком

$$t2 := 1448 \quad o2 := .01 \quad h2 := 10^{(-3)} \quad ncu3 := 0.9787 \quad nni3 := 0.0213$$

Given

$$\left[\left(\frac{-630}{t2} + .327 \right) \cdot o2 + \left(\frac{-38}{t2} + 0 \right) \cdot h2 + \log(o2) \right] + \left[\left(\frac{63}{t2} \right) \cdot h2 + \left(\frac{-139}{t2} + 0 \right) \cdot o2 + \log(h2) \right] \dots = 0$$

$$+ \left(\frac{7156}{t2} - 5.178 \right) \dots$$

$$+ \left[-\log(nni3) + \frac{3 \cdot ncu3^2 \cdot nni3^2 \cdot Q1222 + ncu3^2 \cdot nni3 \cdot (2 - 3 \cdot nni3) \cdot Q1122 + ncu3^3 \cdot (1 - 3 \cdot nni3) \cdot Q1112}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot t2} \right]$$

$$\left(\frac{-630}{t2} + .327 \right) \cdot o2 + \left(\frac{-38}{t2} + 0 \right) \cdot h2 + \log(o2) - \left(\frac{-3140}{t2} + 2.250 \right) \dots = 0$$

$$+ \left[-2 \log(ncu3) + 2 \frac{[3 \cdot ncu3^2 \cdot nni3^2 \cdot Q1112 + ncu3 \cdot nni3^2 (2 - 3 \cdot ncu3) \cdot Q1122 + nni3^3 (1 - 3ncu3) \cdot Q1222]}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot t2} \right]$$

$$ncu3 + nni3 = 1$$

$$\text{Fricfac}(t2, h2) := \text{Find}(o2, ncu3, nni3)$$

$$i := 2..5 \quad t2_i := 1448 + i \cdot 25$$

$$d_i := \begin{cases} 0.001 & \text{if } t2_i > 1515 \\ hh1(t2_i) & \text{if } t2_i < 1515 \end{cases}$$

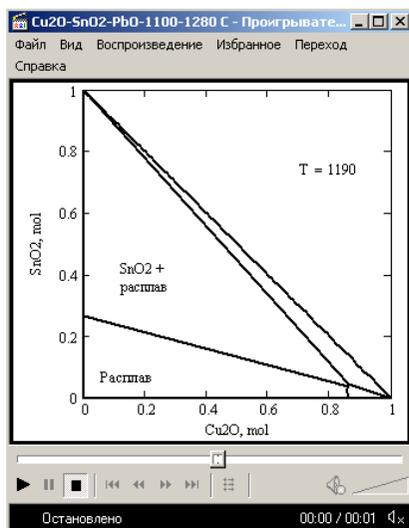
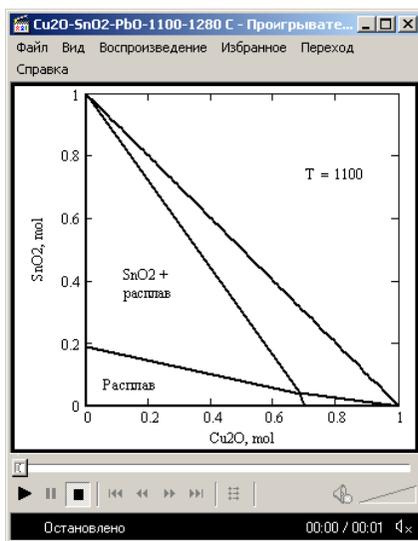
$$j2 := 1..40 \quad f_{i,j2} := \left[\frac{hh2(t2_i) - d_i}{40} \right] \cdot j2$$

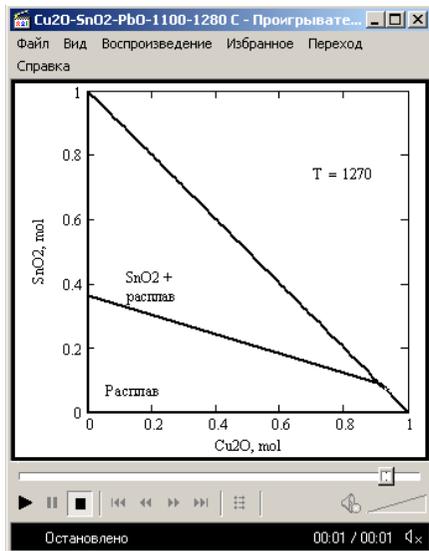
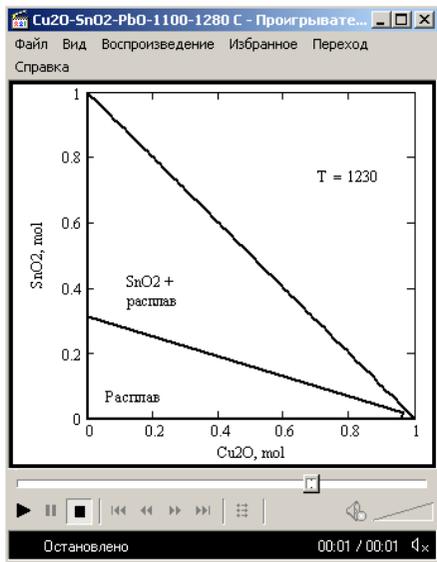
$$h2_{i,j2} := d_i + f_{i,j2}$$

$$\begin{pmatrix} o2_{i,j2} \\ ncu3_{i,j2} \\ nni3_{i,j2} \end{pmatrix} := \text{Fricfac}(t2_i, h2_{i,j2})$$

Приложение 4

Примеры кадров видеоролика (изотермические разрезы диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SnO}_2$ из интервала температур 1100...1280 °С)





Научное издание

Михайлов Геннадий Георгиевич
Трофимов Евгений Алексеевич
Сидоренко Александр Юрьевич

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ЖИДКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Монография

Редактор *И.Е. Оратовская*

Компьютерная верстка *А.С. Анциферова*

Подписано в печать 11.06.14	Бумага офсетная	
Формат 60 × 90 ¹ / ₁₆	Печать офсетная	Уч.-изд. л. 9,88
Рег. № 000	Тираж 150 экз.	Заказ

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (499) 236-76-17, тел./факс (499) 236-76-35