

Южно-Уральский государственный университет

На правах рукописи

Самойлова Ольга Владимировна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ Cu–Si–Ni–O**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск
2013

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая химия» ФГБОУ ВПО
«Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Михайлов Геннадий Георгиевич.

Официальные оппоненты: Тюрин Александр Георгиевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «ЧелГУ» (г. Челябинск),
зав. кафедрой физической химии;

Камаев Дмитрий Николаевич,
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВПО «КГУ» (г. Курган),
доцент кафедры физической и
прикладной химии.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения РАН
(г. Екатеринбург).

Защита состоится **18 декабря 2013 г.**, в 11⁰⁰, на заседании диссертационного
совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале
заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Ваш отзыв в 2 экз., заверенных печатью, просим направлять по адресу:
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ),
Ученый совет университета.
e-mail: samoylova_o@mail.ru
тел., факс: (351) 267-91-23, 265-62-05.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО
«ЮУрГУ» (НИУ).

Автореферат разослан «__» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



А.В. Роцин

Общая характеристика работы и ее актуальность.

В основе создания и совершенствования любой химической технологии должен лежать системный подход к решению проблемы. Наибольшие возможности моделирования сложных химических превращений на этапе термодинамического анализа представляют сведения о диаграммах состояния, связывающие условия реализации фазовых и химических превращений с химическим составом изучаемой системы и внешними параметрами. Наибольшую сложность при исследованиях представляет построение высокотемпературных диаграмм состояния с участием жидких металлических, жидких и твердых оксидных фаз, фаз переменного состава. С другой стороны, с практической точки зрения весьма интересны высокотемпературные диаграммы состояния, характеризующие состояние системы в областях сопряжения металлических и неметаллических фаз. Системные сведения о таких фазовых равновесиях между жидкими металлическими и равновесными с ними неметаллическими фазами практически отсутствуют в научной и технологической литературе. Поэтому построение таких диаграмм состояния, которые позволяют связать состав жидкого металла с составами образующихся неметаллических фаз, представляет актуальную научную задачу, решение которой имеет научный и практический интерес.

Цель работы. Выполнить термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Cu–Si–Ni–O с использованием классических методов термодинамического моделирования и особой методики построения диаграмм состояния, позволяющей связать равновесные составы жидкого металла с образующимися неметаллическими фазами. Проверить достоверность полученных результатов экспериментальными исследованиями.

Для достижения цели работы были решены следующие задачи.

1. Путем классического термодинамического моделирования определены координаты линий ликвидус диаграмм состояния оксидных и металлических систем.

2. Систематизированы имеющиеся разрозненные данные по фазовым равновесиям для исследуемых систем и построены диаграммы растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) с целью получения полной картины фазовых равновесий между металлическими расплавами на основе меди и сопряженными неметаллическими фазами.

3. Разработаны методики и проведены экспериментальные исследования для подтверждения адекватности выполненного моделирования.

Научная новизна. 1. На основании анализа диаграмм состояния систем Cu_2O –NiO, Cu_2O – SiO_2 и NiO– SiO_2 впервые построена термодинамическая модель и полная проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния системы Cu_2O – SiO_2 –NiO. 2. Разработана методика синтеза образцов на основе Cu_2O , экспериментально оценены данные о составе точки эвтектики в системе Cu_2O – SiO_2 . 3. Впервые построена поверхность растворимости компонентов (ПРKM) Si, Ni и O в жидкой меди. 4. Теоретически и экспериментально сформулированы условия образования силицидов никеля в жидкой меди.

Практическое значение. 1. Разработанные методы экспериментального исследования высокоагрессивных расплавов, содержащих Cu_2O , могут быть использованы для исследований многокомпонентных оксидных систем (реальных шлаков). 2. Расширенные базы согласованных термодинамических данных и предложенные методы построения поверхностей растворимости компонентов в жидкой меди могут лечь в основу моделирования процессов огневого рафинирования многокомпонентных реальных расплавов, а также быть использованы при проектировании и совершенствовании технологии получения сплавов на основе меди.

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты термодинамического моделирования линий ликвидус систем Cu_2O – NiO , Cu_2O – SiO_2 и NiO – SiO_2 и поверхности ликвидус системы Cu_2O – SiO_2 – NiO .
- Методика получения образцов на основе Cu_2O , экспериментальные данные о составе точки эвтектики в системе Cu_2O – SiO_2 .
- Диаграммы растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) для систем Cu – Ni – O , Cu – Si – O и Cu – Si – Ni – O , а также результаты экспериментальных исследований для этих систем.
- Результаты термодинамического моделирования линий ликвидус для систем Cu – Ni , Cu – Si и Ni – Si , а также изотермических и политермических сечений для системы Cu – Si – Ni . Результаты экспериментального исследования процессов образования силицидов никеля.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 23 статьях, из них 10 – в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 12 научно-технических конференциях (Российских и Международных): XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2008); 62-й научной конференции «Наука ЮУрГУ» (Челябинск, 2010); VIII и X Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов» (Курган, 2006, 2010); XIII и XIV Международных конференциях по жидким и аморфным металлам (LAM-13, LAM-14) (Екатеринбург, 2007; Рим, 2010); XVI, XVII и XIX Международных конференциях по химической термодинамике (Суздаль, 2007; Казань, 2009; Москва, 2013); 9 и 10 Международных научно-технических конференциях «Современные металлические материалы и технологии (СММТ)» (Санкт-Петербург, 2011, 2013); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии (Санкт-Петербург, 2013).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 117 наименований и приложения. Работа содержит 160 страниц, в том числе 74 рисунка и 30 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследования фазовых равновесий в системах Cu – Si – Ni – O .

В *первой главе* обсуждается состояние вопроса о физико-химических аспектах удаления никеля в ходе окислительного рафинирования меди, физико-химические особенности выплавки медноникелевых сплавов, кремнистых бронз, приводятся литературные данные по диаграммам состояния оксидных и металлических систем, составляющих систему Cu–Si–Ni–O. Рассмотрены различные термодинамические теории, позволяющие моделировать свойства оксидных и металлических систем, указывается, что в качестве инструмента для термодинамического анализа металлургических процессов целесообразно строить особого рода диаграммы состояния – поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM).

Вторая глава диссертации посвящена термодинамическому анализу и экспериментальным исследованиям свойств систем Cu₂O–NiO, Cu₂O–SiO₂, NiO–SiO₂, Cu₂O–SiO₂–NiO.

Для термодинамического моделирования линий ликвидус оксидных систем Cu₂O–NiO, Cu₂O–SiO₂, NiO–SiO₂, Cu₂O–SiO₂–NiO использовали теорию субрегулярных ионных растворов.

Результаты расчета линий ликвидус систем Cu₂O–NiO и NiO–SiO₂ хорошо согласуются с литературными данными. Система Cu₂O–NiO представляет собой диаграмму состояния эвтектического типа, координаты точки эвтектики: 4,55 мас. % NiO, $T = 1220$ °С согласно расчетной линии ликвидус; 3,92 мас. % NiO, $T = 1219$ °С согласно экспериментальным данным J.P. Neumann и др. В системе NiO–SiO₂ имеются одна точка эвтектики, а также расслоение оксидного расплава. Положение расчетных линий ликвидус совпадает с экспериментальными данными работы В. Phillips и др. Особо следует отметить существование соединения Ni₂SiO₄, которое в бинарной диаграмме состояния распадается в твердом состоянии (без выхода на линию ликвидус) при температуре $T = 1545$ °С.

Согласно А.С. Бережному и Л.И. Карякину диаграмма состояния системы Cu₂O–SiO₂ в области температур ниже 1200 °С имеет одну точку эвтектики с координатами 8 мас. % SiO₂, 1060 °С; при более высоких температурах и больших концентрациях SiO₂ имеет место купол расслаивания оксидного расплава. По результатам проведенного моделирования точка эвтектики в системе Cu₂O–SiO₂ имеет координаты 11,05 мас. % SiO₂, 1060 °С, и в целом линии ликвидус имеют более крутой угол наклона, чем линии диаграммы состояния по А.С. Бережному и Л.И. Карякину. Следует отметить, что литературные данные для координат точки эвтектики в бинарной системе Cu₂O–SiO₂ разнятся между собой. На возможность более высокого содержания диоксида кремния, чем 8 мас. %, в эвтектике бинарной системы указывают А.М.М. Gadalla и др. При этом они отмечают, что возможно и температура эвтектики должна быть выше, чем 1060 °С. U. Kuxmann и K. Kurre измеряли содержание оксида кремния в сосуществующих оксидном и металлическом расплавах при их насыщении кремнеземом. Согласно полученным данным точка эвтектики соответствует 10,5 мас. % SiO₂ при температуре 1186 °С. Группа авторов под руководством В. Sikora изучали образцы с содержанием диоксида кремния в интервале 0–15 мас. %. Исследование прово-

дилось с использованием высокотемпературного микроскопа в атмосфере воздуха. Согласно этим данным точка эвтектики лежит в интервале 7–8 мас. % SiO_2 при температуре 1035 °С. М.Л. Сорокин и др. приводят результаты расчета по теории ассоциированных растворов. Точка эвтектики согласно предложенному подходу имеет координаты: 8,97 мас. % SiO_2 ; $T = 1084$ °С. Следует отметить, что расчет авторами производился не для всех концентраций SiO_2 , а только для небольшого интервала, и, таким образом, в работе не приводится высокотемпературная область диаграммы состояния. В то время как расчет по теории субрегулярных ионных растворов нашей работы описывает диаграмму состояния системы Cu_2O – SiO_2 целиком.

Полная проекция поверхности ликвидус для диаграммы Cu_2O – SiO_2 – NiO в литературе не приводится. Результаты термодинамического моделирования координат поверхности ликвидус системы Cu_2O – SiO_2 – NiO приведены на рис. 1, из которого следует наличие в этой системе расслаивания в жидкой оксидной фазе (Ж_1 и Ж_2), а также наличие области равновесия соединения Ni_2SiO_4 с оксидным расплавом. На диаграмме отражены изотермические сечения поверхности ликвидус для $T = 1200, 1400$ и 1600 °С. В интервале температур, характерных для медеплавильного производства (1100 – 1300 °С), в равновесии находятся: оксидный расплав (Ж_1), $|\text{Cu}_2\text{O}|$ (до 1242 °С), $|\text{SiO}_2|$, $|\text{NiO}|$ и $|\text{Ni}_2\text{SiO}_4|$. Область равновесия оксидного расплава с никелевым оливином очень мала, но имеет место.

На рис. 2 представлен примыкающий к Cu_2O угол диаграммы в другом масштабе, на котором хорошо видны границы области «оксидный расплав – Ni_2SiO_4 ».

Понижение температуры диссоциации никелевого оливина и равновесие его с оксидным расплавом можно связать с перитектическими реакциями в области 1–2–3, когда из насыщенного оксидного расплава при определенных температурах выпадают кристаллы Ni_2SiO_4 .

Так как для координат точки эвтектики системы Cu_2O – SiO_2 имеются некоторые разногласия между литературными данными, и, в то же время, диаграмма Cu_2O – SiO_2 является одной из базовых для термодинамического моделирования, были проведены экспериментальные исследования для определения содержания диоксида кремния в точке эвтектики.

Для приготовления образцов использовались порошки Cu_2O и SiO_2 чистотой «ос. ч.». Смесь порошков растиралась в агатовой ступке. Далее из полученной смеси прессовались таблетки диаметром 5 мм.

Согласно « p – T » диаграмме для системы Cu – O (данные Н. Amekura, N. Kishimoto; а также справочные данные А.Г. Морачевского) оксид меди Cu_2O при нагреве / охлаждении: на воздухе может окислиться до оксида CuO , а при малых парциальных давлениях кислорода может диссоциировать на медь и кислород. Это создает определенные трудности для синтеза образцов, относящихся к истинно бинарной системе на основе Cu_2O . После предварительных экспериментов синтез оксидных образцов было предложено проводить в капсулах из платиновой фольги. После размещения образцов капсулы должны завариваться.

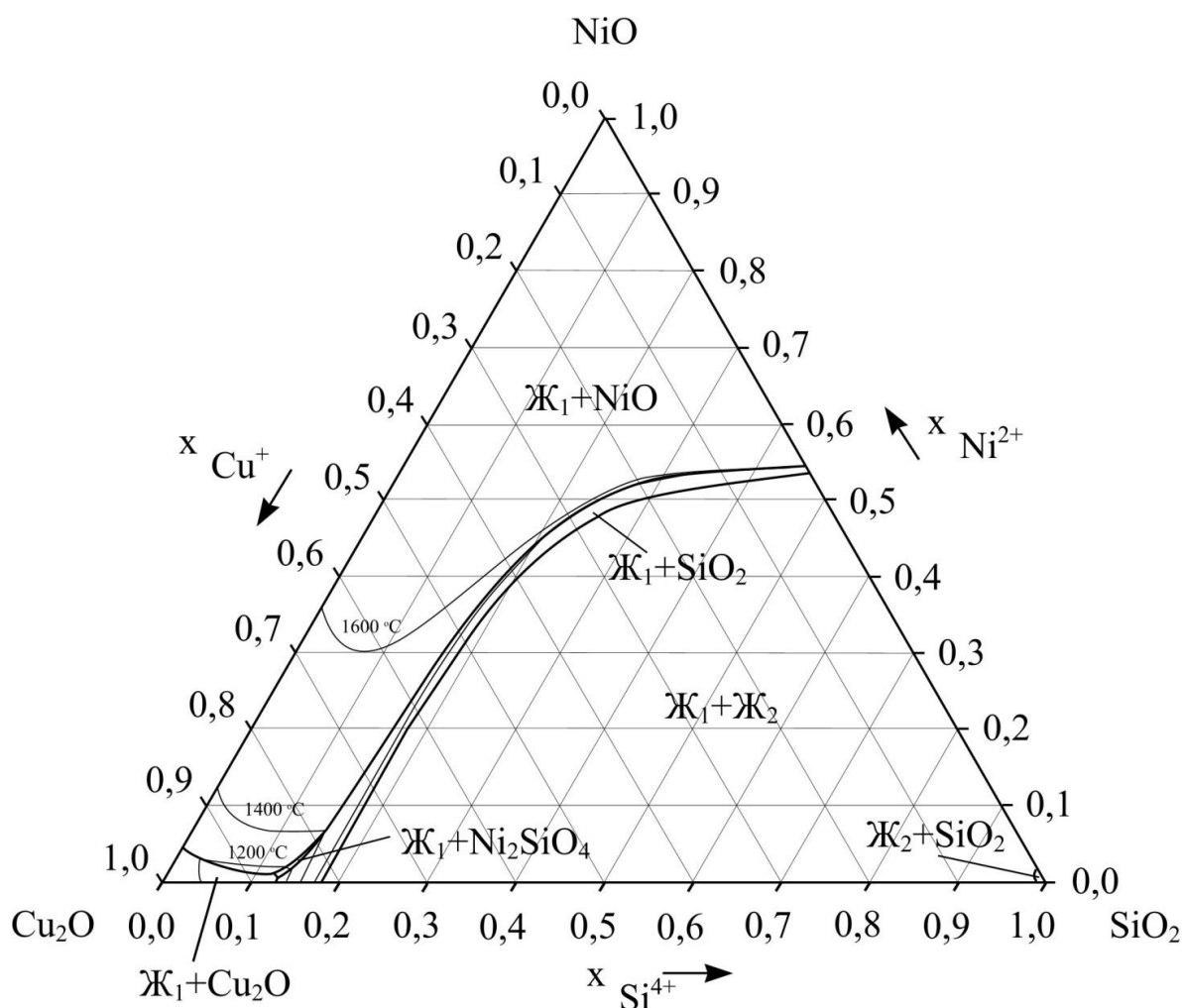


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$

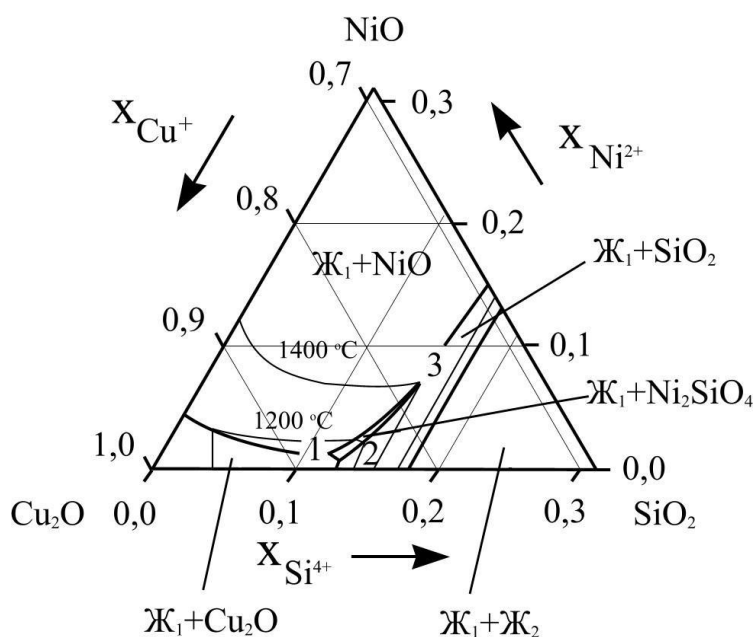


Рис. 2. Примыкающий к Cu_2O угол диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$

Для сплавления образцов была спроектирована и собрана экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.

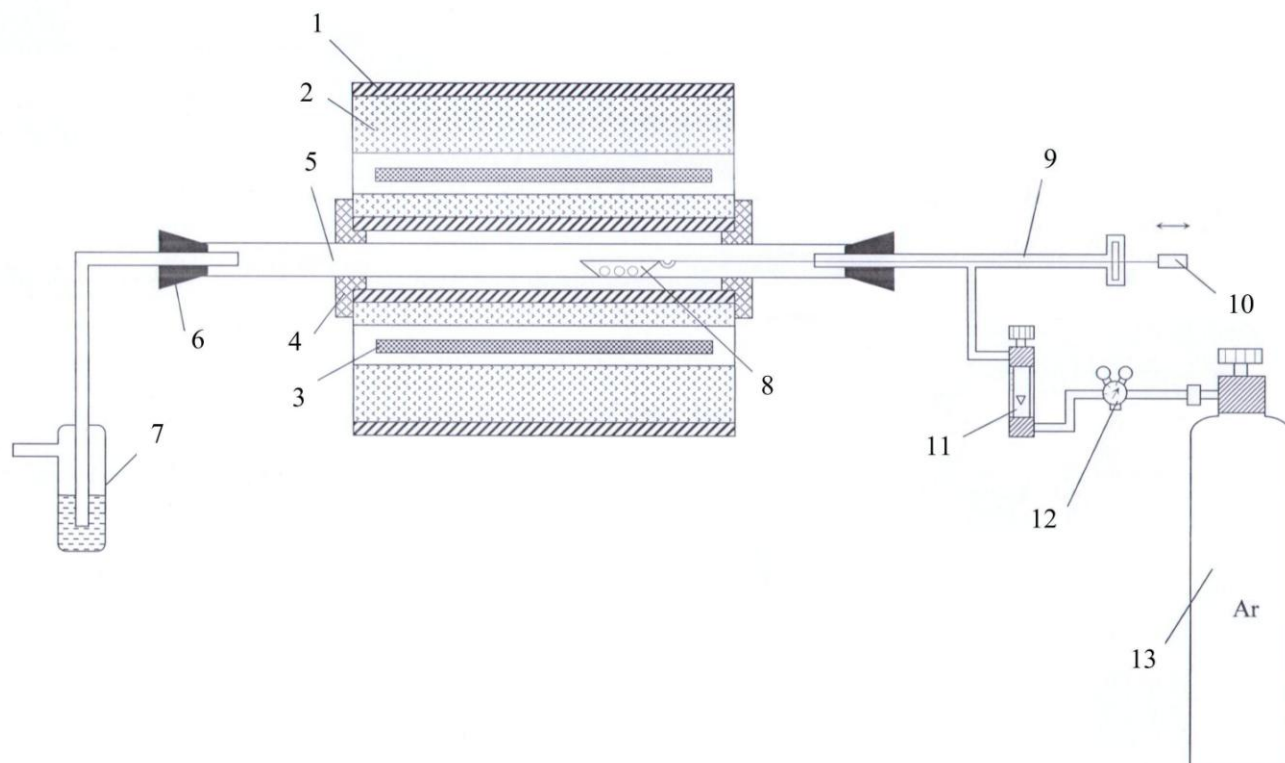


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – металлический корпус печи; 2 – теплоизоляция; 3 – нагреватели из SiC; 4 – теплоизолирующие пробки из пеношамота; 5 – кварцевая трубка в реактивной зоне печи; 6 – пробки; 7 – затвор; 8 – корундовая лодочка с образцами; 9 – кварцевая трубка; 10 – подвижный толкатель; 11 – ротаметр; 12 – редуктор; 13 – баллон с аргонem

Методика эксперимента заключалась в следующем. Из платиновой фольги изготавливались капсулы. Далее в капсулы помещались образцы определенного состава в виде спрессованных из порошков таблеток (массой 1,5 г) и капсулы заваривались. Капсулы с образцами устанавливали в корундовую лодочку, которую помещали в экспериментальную установку вне зоны печи. В установку подавали аргон. Печь нагревали до температуры 1200 °С, лодочку с образцами вводили в «горячую зону» печи и выдерживали в атмосфере аргона в течение 40 мин. Далее лодочку с капсулами вынимали из «горячей зоны» и охлаждали до комнатной температуры в течение получаса в атмосфере аргона.

Капсулы разрезались и из полученных образцов изготавливались шлифы. Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Oxford Instruments» для проведения качественного и количественного рентгеноспектрального микроанализа. Результаты представлены на рис. 4. Полученные образцы для контроля фазового состава после синтеза подвергали также и рентге-

нофазовому анализу. По его результатам можно сказать, что фазы CuO и Cu практически отсутствуют.

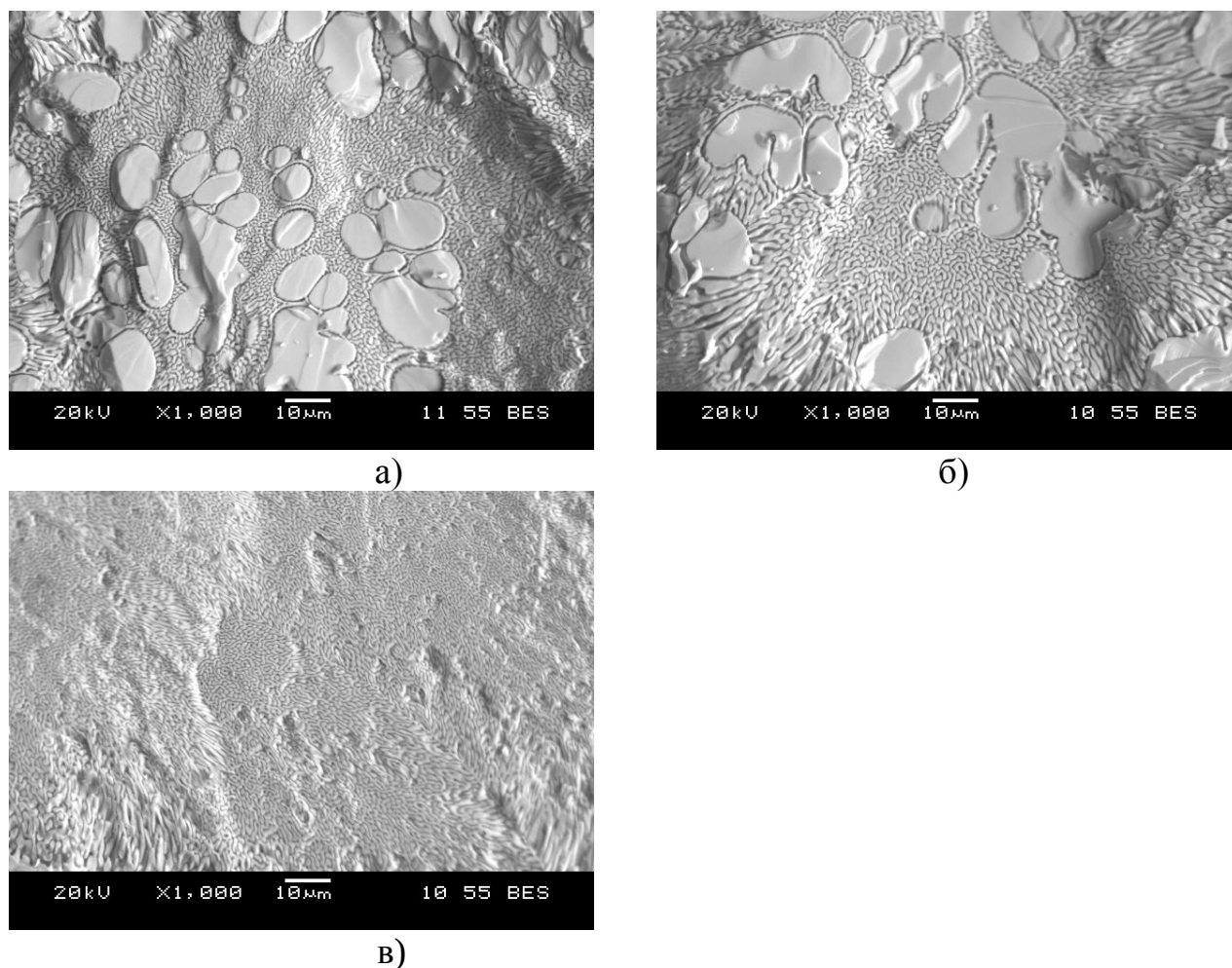


Рис. 4. Фотографии структур образцов, полученные на РЭМ:

а) состава 92 мас. % Cu_2O и 8 мас. % SiO_2 ; б) состава 90 мас. % Cu_2O и 10 мас. % SiO_2 ; в) состава 88,5 мас. % Cu_2O и 11,5 мас. % SiO_2

Для образцов с содержаниями SiO_2 8 и 10 мас. % характерны структурные элементы двух разновидностей: крупные образования и явная эвтектическая составляющая между ними. Причем в образце с 10 мас. % SiO_2 эвтектической составляющей больше, чем в образце с 8 мас. %. По соотношению атомных концентраций элементов, входящих в состав крупных гомогенных образований, можно сделать вывод о том, что они состоят из Cu_2O . Структура образца, содержащего 11,5 мас. % SiO_2 , может быть оценена как эвтектическая, что подтверждает проведенный ранее расчет линии ликвидус.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследований фазовых равновесий в системах Cu-Ni-O , Cu-Si-O , Cu-Si-Ni-O .

При проведении расчетов фазовых равновесий в системах «жидкий металл на основе меди – равновесные оксидные фазы» использовались: 1) для описания ак-

тивностей жидких оксидных фаз – теория субрегулярных ионных растворов с параметрическим обеспечением, полученным во 2 главе диссертации; 2) для получения выражений для коэффициентов активностей компонентов жидкого металла – приближение Вагнера и параметры взаимодействия 1-го порядка. На рис. 5 приведена ПРКМ для системы Cu–Ni–O, на рис. 6 – для системы Cu–Si–O, на рис. 7 – для системы Cu–Si–Ni–O.

При исследовании системы Cu–Ni–O оксиды, равновесные с жидким металлом, определяются на квазибинарном сечении диаграммы состояния этой системы. В соответствии с результатами расчетов главы 2 равновесие с жидким металлом будет описано следующими химическими реакциями:



Прямыми скобками обозначены чистые твердые вещества, круглыми скобками – компоненты оксидного расплава, квадратными скобками – компоненты металлического расплава.

Для реакций (1) – (4) можно записать следующие выражения для констант равновесия:

$$K_{(\text{Cu}_2\text{O})} = \frac{a_{[\text{Cu}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{Cu}_2\text{O})}} = \frac{f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]}{x_{(\text{Cu}^+)}^2 \cdot \gamma_{(\text{Cu}^+)}^2}; \quad (5)$$

$$K_{(\text{NiO})} = \frac{a_{[\text{Ni}]} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{NiO})}} = \frac{f_{[\text{Ni}]} \cdot [\text{Ni}] \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]}{x_{(\text{Ni}^{2+})} \cdot \gamma_{(\text{Ni}^{2+})}}; \quad (6)$$

$$K_{|\text{Cu}_2\text{O}|} = a_{[\text{Cu}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]} = f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]; \quad (7)$$

$$K_{|\text{NiO}|} = a_{[\text{Ni}]} \cdot a_{[\text{O}]} = f_{[\text{Ni}]} \cdot [\text{Ni}] \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]. \quad (8)$$

Коэффициенты $f_{[\text{Ni}]}$ и $f_{[\text{O}]}$ можно выразить через параметры взаимодействия первого порядка:

$$\lg f_{[\text{Ni}]} = e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} \cdot [\text{Ni}, \%] + e_{\text{Ni}}^{\text{O}} \cdot [\text{O}, \%]; \quad (9)$$

$$\lg f_{[\text{O}]} = e_{\text{O}}^{\text{O}} \cdot [\text{O}, \%] + e_{\text{O}}^{\text{Ni}} \cdot [\text{Ni}, \%]. \quad (10)$$

Таким образом, неизвестными величинами являются составы оксидного расплава и жидкого металла, которые определяются в ходе термодинамического моделирования.

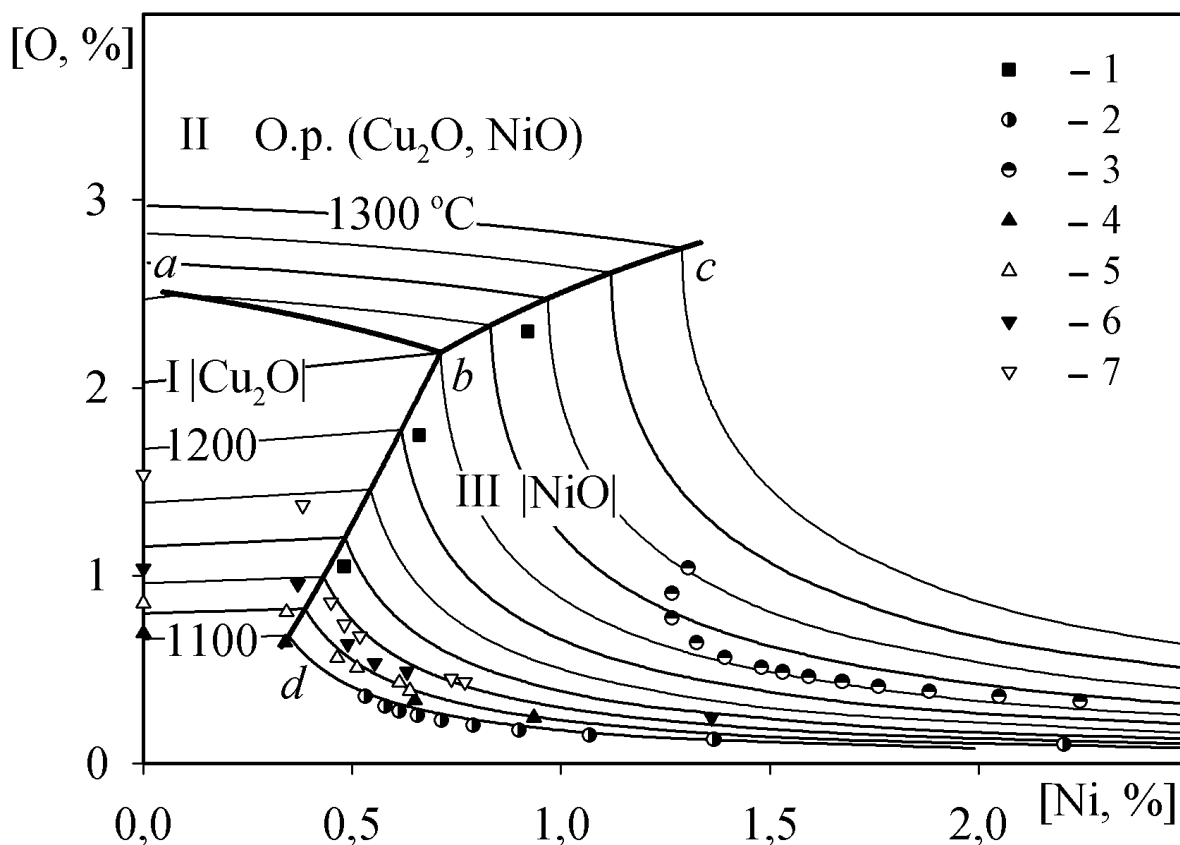


Рис. 5. ПРКМ системы Cu–Ni–O для интервала 1100–1300 °С: 1 – экспериментальные данные работы В.А. Козлова; расчетные данные группы авторов С.Л. Литвинова, Б.П. Бурылева, Л.Ш. Цемехмана: 2 – для 1100 °С; 3 – для 1250 °С; экспериментальные данные В.В. Уточкина: 4 – для 1124 °С; 5 – для 1142 °С; 6 – для 1162 °С; 7 – для 1194 °С

Описать ПРКМ системы Cu–Ni–O (рис. 5) можно следующим образом. В области I на ПРКМ указаны составы металла, находящегося в равновесии с чистым твердым Cu₂O. В области I с увеличением концентрации никеля в металле немного растет концентрация растворенного в меди кислорода. Это связано с тем, что с увеличением концентрации никеля в металле несколько уменьшается коэффициент активности кислорода, так как параметр e_{O}^{Ni} – отрицателен. В области II указаны составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (Cu₂O, NiO). В области III заданы составы металла, находящегося в равновесии с чистым твердым NiO. В области III концентрация растворенного в меди кислорода сильно уменьшается с увеличением содержания никеля в металле. Эту диаграмму можно рассматривать и с точки зрения возможности удаления никеля в ходе огневого рафинирования меди. Из рис. 5 следует, что при 1100 °С минимальная концентрация никеля в меди составляет 0,35 мас. %, а для температуры 1200 °С – 0,62 мас. %, что согласуется с технологическими параметрами рафинирования меди.

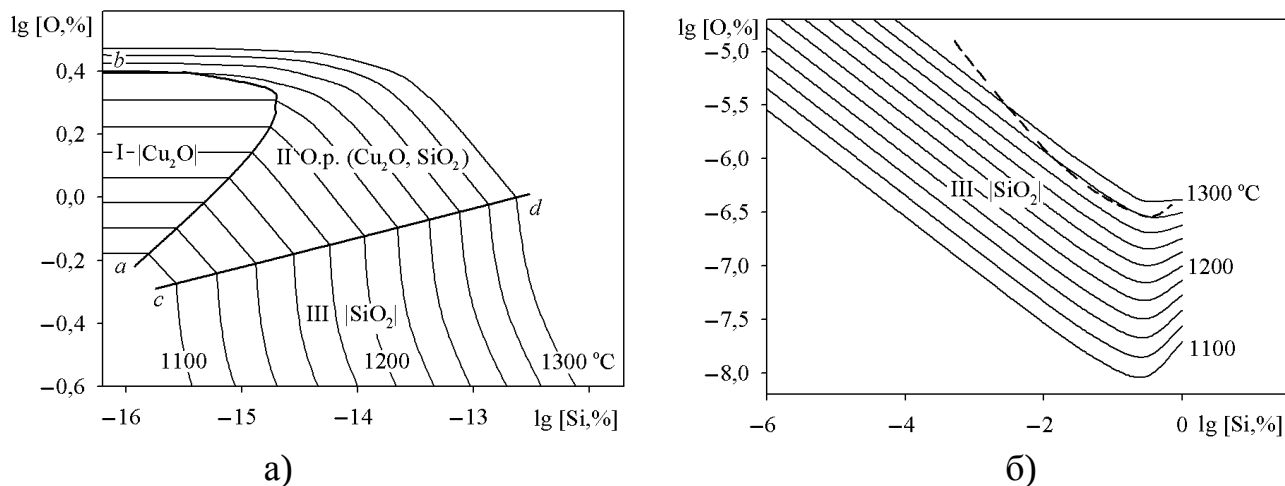


Рис. 6. Фрагменты ПРКМ системы Cu–Si–O (в логарифмических координатах) для интервала 1100–1300 °C:

а) увеличенный фрагмент высококислородной части ПРКМ; б) увеличенный фрагмент низкокислородной части ПРКМ; штриховая линия – данные Б.В. Линчевского для температуры 1250 °C

Аналогичным методом была построена ПРКМ для системы Cu–Si–O (см. рис. 6). В области I указаны составы металла, равновесного с чистым твердым Cu_2O . В области II – составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом. В области III – составы металла, равновесного с чистым твердым SiO_2 . В области III концентрация растворенного в меди кислорода резко уменьшается с увеличением содержания кремния в металле. Таким образом, кремний является сильным раскислителем для меди. Уже при концентрации $[\text{Si}] = 10^{-10}$ мас. % в равновесии с металлом будет находиться чистый твердый диоксид кремния. В области III концентрация растворенного в меди кислорода уменьшается на несколько порядков от $[\text{O}] = \sim 10^{-1}$ до 10^{-8} мас. %. Максимальной раскислительной способности кремний достигает при концентрации в 0,3 мас. %. Дальнейшие добавки кремния не приводят к уменьшению содержания кислорода.

Термодинамический анализ системы Cu–Si–Ni–O проведен для температуры $T = 1200$ °C (см. рис. 7). Область I задает составы металла, равновесного с твердым оксидом меди, область II – составы металла, равновесного с оксидным расплавом (О.р.), область III – составы металла, равновесного с твердым NiO . Область IV соответствует образованию никелевого оливина. Область V, наиболее обширная из всех, демонстрирует составы металла, равновесного с диоксидом кремния. На ПРКМ также нанесены изокислородные сечения для содержаний кислорода в металле $\lg [\text{O}, \%]$ от +0,2 до –1,5. Из рис. 7 следует, что кремний обладает большим сродством к кислороду, чем никель. Следовательно, окисление никеля и удаление его в виде NiO в шлак может начаться только после экстремального понижения содержания кремния в металле. Образование никелевого оливина возможно лишь при очень малых содержаниях кремния в металле и

достаточно больших содержаниях никеля. Образование Cu_2O возможно при очень малых содержаниях кремния, и при содержаниях никеля менее 0,62 мас. %.

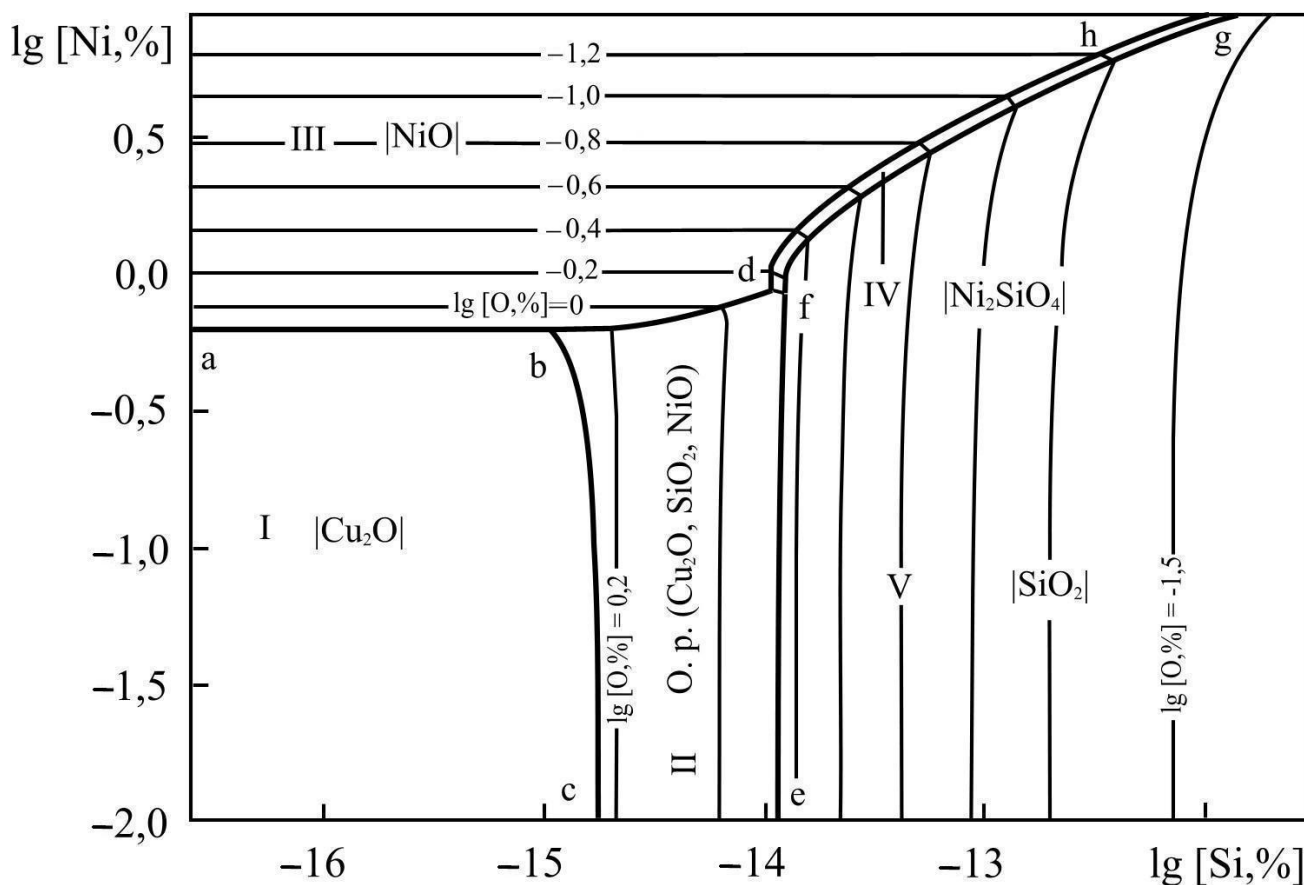


Рис. 7. ПРКМ системы Cu–Si–Ni–O (в логарифмических координатах) для температуры $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Так как система Cu–Ni–O представляет большой интерес для специалистов медеплавильного производства, то для этой системы была поставлена задача экспериментально подтвердить расчет линий ПРКМ. Для проведения эксперимента использовались: медь (чистота 99,99%), никель (чистота 99,99%), Cu_2O (чистота «ос. ч.»). Плавнение металла проводили в атмосфере печи сопротивления с графитовым нагревателем в две стадии: 1) навеску никеля и половину необходимого количества меди расплавляли в алундовом тигле при температуре 1320–1350 $^{\circ}\text{C}$; 2) из оставшейся второй половины навески меди (в виде фольги или трубки) формировали капсулу, в которую помещали навеску Cu_2O . Капсулу с оксидом меди вводили по кварцевой трубке на нитке в полученный медно-никелевый расплав. Одновременно понижали температуру расплава до 1200–1220 $^{\circ}\text{C}$. Расплав выдерживали при этой температуре до тех пор, пока зеркало металла не становилось гладким и спокойным. Охлаждали образцы на воздухе. Полученные образцы разрезались и из них изготавливались шлифы, которые анализировались на растровом электронном микроскопе. Результаты приведены на рис. 8.

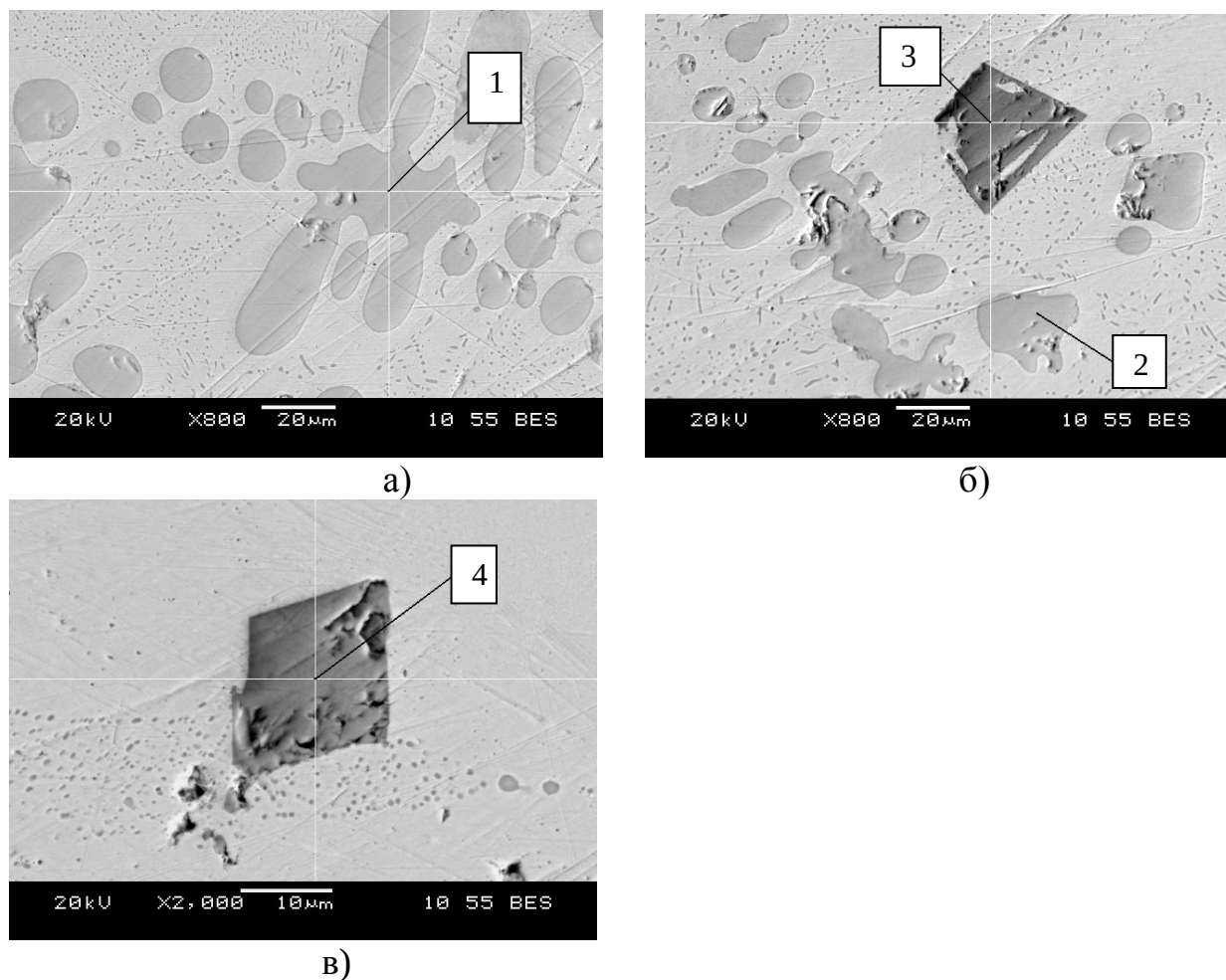


Рис. 8. Фотографии структуры поперечного сечения (шлифов) образцов системы Cu–Ni–O, полученные на РЭМ

На рис. 8а представлена фотография структуры образца, состав которого принадлежит области равновесия “металл – чистый твердый Cu_2O ” на ПРКМ системы Cu–Ni–O, и неметаллические включения соответствуют Cu_2O (точка анализа 1). Наиболее интересна структура образца на рис. 8б, так как на ПРКМ состав образца лежит на линии тройного равновесия “металл – чистый твердый Cu_2O – чистый твердый NiO”. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа в этом образце встречаются два вида неметаллических включений: как округлые неметаллические включения Cu_2O (точка анализа 2), так и четко ограниченные включения NiO (точка анализа 3). Состав образца на рис. 8в принадлежит области равновесия “металл – чистый твердый NiO”, и неметаллические включения (точка анализа 4) представлены NiO. Таким образом, экспериментальные исследования подтверждают проведенный ранее расчет.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию фазовых равновесий в системах Cu–Ni, Ni–Si, Cu–Si, Cu–Si–Ni.

Для расчета диаграммы состояния Cu–Ni использовали теорию совершенных растворов. Для расчета линий ликвидус диаграмм состояния Ni–Si, Cu–Si и для расчета изотермических сечений диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni использовали теорию субрегулярных растворов. Также, используя программное обеспечение «FactSage» (версия 5.4.1), были рассчитаны политермические сечения в интервале температур 700–1200 °С и концентраций кремния от 0 до 8 мас. % для фиксированных содержаний никеля в металле в 2; 1 и 0,5 мас. %. На рис. 9 приведено политермическое сечение для содержания никеля 1 мас. %.

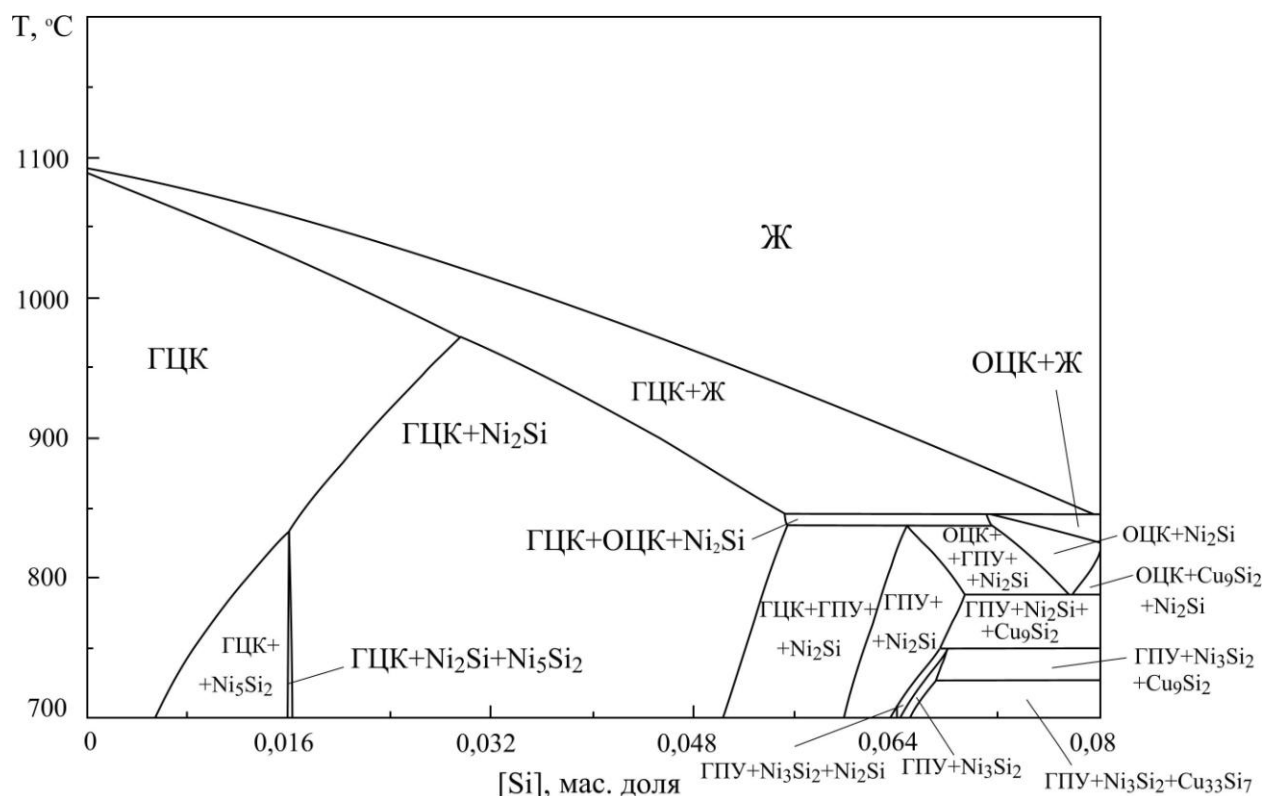


Рис. 9. Результаты моделирования – политермический разрез диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni для концентрации никеля 1 мас. %

Согласно результатам проведенного моделирования на политермических разрезах диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni присутствуют следующие фазы: ГЦК – твердый раствор на основе меди; ОЦК – твердый раствор, на литературной диаграмме состояния системы Cu–Si это нестехиометричная фаза β ; ГПУ – твердый раствор, на литературной диаграмме состояния системы Cu–Si это нестехиометричная фаза κ ; силицид Cu_9Si_2 (нестехиометрический силицид δ с широкой областью гомогенности); силицид $\text{Cu}_{33}\text{Si}_7$ (нестехиометрический силицид γ с узкой областью гомогенности); силицид Ni_5Si_2 (силицид γ); силицид Ni_2Si (силицид δ); силицид Ni_3Si_2 (нестехиометрический силицид ϵ с узкой областью гомогенности).

По результатам расчета можно сделать вывод о том, что никель влияет на растворимость кремния в твердом растворе ГЦК. При одной и той же температуре (например, 700 °С) увеличение содержания никеля влечёт за собой понижение

растворимости кремния. Результаты расчета политермических разрезов также показывают, что при кристаллизации с увеличением содержания кремния для всех трех концентраций никеля сначала образуется твердый раствор ГЦК, затем силициды никеля и только затем при достижении достаточно большой концентрации кремния (примерно 5 мас. %) начинают образовываться фазы на основе силицидов меди.

Для изучения процессов выделения силицидов никеля в расплаве на основе меди и для определения фазовых равновесий медного угла диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni был проведен ряд экспериментальных плавок. Для проведения эксперимента использовались: медь (чистота 99,99%), никель (чистота 99,99%), кремний (чистота 99,99%). Содержание кремния варьировали от 0,1 до 3 мас. %, никеля – от 0,5 до 2 мас. %.

Плавку вели в графитовых тиглях при $T = 1190\text{ }^{\circ}\text{C}$ в печи сопротивления (атмосфера внутри печи восстановительная – CO, CO₂). Расплав выдерживался при этой температуре в течение 15 минут. Далее образцы вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Образцы разрезались и изготавливались шлифы, которые исследовались на растровом электронном микроскопе.

По результатам проведенного исследования установлено, что при содержании кремния 0,1 мас. % при любом содержании никеля в меди силициды не образуются, неметаллические включения представлены в основном SiO₂, что согласуется и с ПРКМ системы Cu–Si–Ni–O. Начиная с 0,7 мас. % [Si], в металле встречаются силициды никеля. Интересен образец состава 1 мас. % [Ni], 3 мас. % [Si] (рис. 10). Очевидно, что по границам зерен твердого раствора на основе меди выпала вторая фаза. По результатам микрорентгеноспектрального анализа эта фаза содержит кремний, никель и достаточно большое количество меди, что указывает на образование в основном силицидов меди.

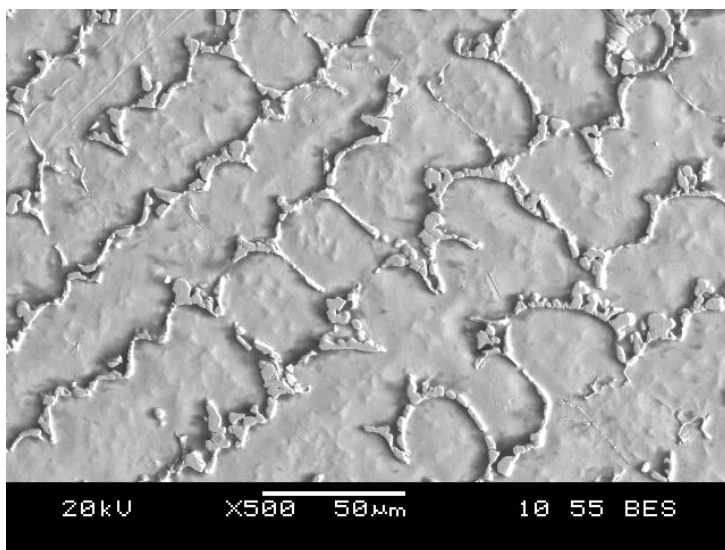


Рис. 10. Фотография структуры шлифа, полученная на РЭМ, после травления: образец состава 1% [Ni], 3% [Si] – включения силицидов при $\times 500$

Для выяснения фазового состава силицидов для этого образца провели рентгенофазовый анализ. Съемку вели на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН-3М. По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что в образце состава 1% [Ni], 3% [Si] по границам зерен выделился силицид меди γ -фаза. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в этом силициде растворяется и некоторое количество никеля. О наличии твердого раствора свидетельствует также некоторое смещение пиков на рентгенограмме.

Из результатов проведенного исследования следует, что рафинирование меди от никеля путем перевода никеля в силицидную фазу не является перспективным. Получается, что анодную медь необходимо легировать кремнием (1-3 мас. %), что вызовет затруднение электролиза и загрязнение шлама кремнеземом.

В **заключении** обобщены данные работы, по результатам которых можно сделать следующие выводы.

1. Сформирована из разрозненных литературных сведений база согласованных термодинамических данных: теплоты и температуры плавления чистых веществ и соединений, константы равновесия процессов перехода чистых веществ и соединений в жидкое состояние для систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$ и $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}$; константы равновесия протекающих в металлическом и оксидном расплавах реакций, параметры взаимодействия первого порядка в металлическом расплаве для системы $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}-\text{O}$.

2. Определена применимость термодинамической модели субрегулярных ионных растворов для оксидных расплавов на основе оксида меди Cu_2O . Проведено термодинамическое моделирование линий ликвидус диаграмм состояния оксидных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ и поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$. Определены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для рассматриваемых систем.

3. Разработана методика экспериментального исследования систем на основе Cu_2O в условиях существования оксидного расплава. Экспериментально определен состав эвтектики в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

4. Рассчитаны координаты поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}-\text{O}$. С помощью построенных диаграмм проанализированы ход и результаты процесса удаления примесей (Ni и Si) из медного расплава при окислительном рафинировании, а также процесса раскисления медного расплава этими элементами. Доказано соответствие между результатами моделирования, полученными в работе, и имеющимися экспериментальными данными (в том числе и с теми, которые также получены при выполнении данной работы) для систем $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}-\text{O}$.

5. Определена применимость термодинамической модели субрегулярных растворов для системы $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}$ в условиях существования металлического расплава. Проведено термодинамическое моделирование линий ликвидус диаграмм

состояния Cu–Ni, Cu–Si, Ni–Si, а также построены на основании полученных результатов изотермические и политермические сечения диаграммы состояния Cu–Si–Ni. Определены энергетические параметры теории субрегулярных растворов для рассматриваемых систем.

6. Экспериментально исследованы процессы взаимодействия Ni с Si в расплаве на основе меди при температурах существования медного расплава. Используя результаты моделирования, а также проделанных экспериментов, построена схема фазовых равновесий для медного угла диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni. Показано, что при концентрациях никеля, соответствующих черновой меди, для образования силицидов никеля необходимо создать концентрацию кремния более чем 2 мас. %. Такие концентрации кремния могут способствовать ухудшению показателей процесса электролитического рафинирования при получении катодной меди.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Статьи в изданиях, которые по решению ВАК включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов:

1. Самойлова, О.В. Изучение результатов процесса образования силицидов никеля в системе Cu–Ni–Si в условиях существования металлического расплава на основе меди / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2007. – № 4. – С. 37–41.

2. Термодинамика процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–O / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10. – № 9 (109). – С. 31–33.

3. 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.

4. Совершенствование параметрической базы, необходимой для термодинамического моделирования огневого рафинирования меди / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 15. – № 34 (210). – С. 35–38.

5. Трофимов, Е.А. Расчет изотермических сечений фазовой диаграммы системы Cu–Si–Ni / Е.А. Трофимов, О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – Вып. 17. – № 36 (253). – С. 7–10.

6. Термодинамический анализ системы Cu–Si–Ni–O / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 3. – С. 12–16.

7. Термодинамическое моделирование линии ликвидус системы Ni–Si / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24 (283). – С. 69–73.

8. Самойлова, О.В. Исследование взаимодействия никеля и кремния в жидкой меди / О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 19. – № 39 (298). – С. 15–18.

9. Разработка методики получения сплавленной керамики на основе Cu_2O / О.В. Самойлова, В.И. Гераскин, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 15–20.

10. Фазовые равновесия, реализующиеся в медном угле диаграммы состояния системы Cu-Si-Ni / О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, С.В. Рябошук // Расплавы. – 2013. – № 5. – С. 59–65.

Другие публикации и тезисы докладов:

1. Самойлова, О.В. Исследование результатов процесса взаимодействия кремния с никелем в медном расплаве / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды VIII Российского семинара / под общ. ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2006. – С. 66–67.

2. Samoylova, O.V. Analysis of interaction processes between silicon, nickel and oxygen in liquid copper melts / O.V. Samoylova, G.G. Mikhailov, E.A. Trofimov // Abstracts of the XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: in 2 Volumes. – Иваново: ОАО «Издательство «Иваново», 2007. – Vol. 1. – P. 248.

3. Samoylova, O.V. Thermodynamic analysis of the elements interaction in liquid copper melts / O.V. Samoylova, G.G. Mikhaylov, E.A. Trofimov // Thirteenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals. Book of Abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 2007. – P. 125.

4. Samoylova, O.V. Thermodynamic analysis of the elements interaction in liquid copper melts / O.V. Samoylova, E.A. Trofimov, G.G. Mikhaylov // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, Part 3. – P. 125.

5. Самойлова, О.В. Изучение фазовых равновесий в системе Cu-Ni-O / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 3: Экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 158–161.

6. Samoylova, O.V. Thermodynamic analysis of interaction processes in the Cu-Ni-Si-O system at the temperature ranging from 1100 to 1300 °C / O.V. Samoylova, G.G. Mikhailov, E.A. Trofimov // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: in 2 Volumes. – Kazan: Innovation Publishing House “Butlerov Heritage” Ltd, 2009. – Vol. 2. – P. 340.

7. Расчет диаграмм состояния бинарных оксидных систем на основе Cu_2O / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов и др. // Наука ЮУрГУ: материалы 62-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – Т. 3. – С. 44–47.

8. Thermodynamic analysis of the Cu-Ni-O and Cu-Si-O systems / G.G. Mikhailov, O.V. Samoylova, E.A. Trofimov, L.A. Makrovets // XIV International

al Conference on Liquid and Amorphous Metals. Book of Abstracts. – Rome, 2010. – P. 165.

9. Термодинамический анализ процесса раскисления меди кремнием / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Л.А. Макровец // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды X Российского семинара / под общ. ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010. – С. 63–65.

10. Физико-химический анализ использования кремния в ходе удаления никеля из черновой меди / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Е.А. Трофимов // Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2011. – С. 165–167.

11. Study of phase equilibria in the Cu–Si–Ni system / O.V. Samoylova, E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov, E.V. Sharlay // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – MITHT Publisher, 2013. – P. 300.

12. Образование ультрадисперсных включений силицида никеля в сплаве на основе меди / О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов и др. // Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2013. – С. 641–643.

13. Особенности исследования фазовой диаграммы системы Cu_2O – SiO_2 с использованием метода ДТА / О.В. Самойлова, М.В. Судариков, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России: сборник трудов. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2013. – С. 197–199.