

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)

На правах рукописи



ТРОФИМОВ Евгений Алексеевич

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ**

Специальность 02.00.04 — Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант —
заслуженный деятель науки
Российской Федерации,
доктор технических наук,
профессор Г.Г. Михайлов

Челябинск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1. Термодинамическое моделирование процессов, протекающих в системах “жидкий металл – сопряженные сложные фазы”	10
1.1. Этапы развития моделирования высокотемпературных процессов с участием жидких металлов	10
1.2. Современное состояние термодинамического моделирования высокотемпературных процессов цветной металлургии	13
1.3. Диаграммы фазовых равновесий в цветной металлургии	15
1.4. Анализ данных промышленных плавов пирометаллургического рафинирования меди	19
1.5. Поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ)	23
1.6. Основные результаты и выводы	34
2. Термодинамический анализ системы Me–R–X (на примере Cu–Ni–O)	35
2.1. Термодинамика бинарных разрезов системы Cu–Ni–O	35
2.1.1. Система Cu–O	35
2.1.2. Система Cu–Ni	45
2.1.3. Система Ni–O	47
2.2. Анализ системы Cu–Ni–O	48
2.3. Параметрическое обеспечение расчёта ПРКМ системы Cu–Ni–O	67
2.4. Алгоритм расчёта ПРКМ	72
2.5. Экспериментальные исследования системы Cu–Ni–O	77
2.6. Основные результаты и выводы	82
3. Термодинамика систем, включающих расплав меди	85
3.1. Системы, включающие элементы, образующие тугоплавкие оксиды	85
3.1.1. Система Cu–Sn–O	85
3.1.2. Система Cu–Zn–O	93
3.1.3. Система Cu–Co–O	97
3.1.4. Система Cu–Fe–O	102
3.2. Системы, включающие элементы, образующие легкоплавкие оксиды	111
3.2.1. Система Cu–Pb–O	111
3.2.2. Система Cu–Pb–Sn–O	118
3.2.3. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O	124
3.2.4. Системы Cu–As–O, Cu–Sb–O и Cu–Bi–O	132
3.3. Системы, включающие элементы с большим сродством к кислороду	143

3.3.1. Система Cu–Si–O	145
3.3.2. Система Cu–Fe–Si–O	152
3.3.3. Системы Cu–Mg–O и Cu–Ca–O	155
3.3.4. Система Cu–Al–O	160
3.4. Системы с участием серы	166
3.4.1. Система Cu–S–O	166
3.4.2. Система Cu–Ni–S–O	179
3.5. Системы с участием фосфора	184
3.5.1. Система Cu–P–O	184
3.5.2. Системы Cu–Zn–P–O и Cu–Pb–P–O	187
3.6. Основные результаты и выводы	191
4. Термодинамика систем, включающих расплавы кобальта и никеля	193
4.1. Системы, включающие расплав кобальта	193
4.1.1. Системы Co–Si–O и Co–Al–O	196
4.1.2. Системы Co–C–O и Co–Si–C–O	197
4.2. Системы, включающие расплав никеля	199
4.2.1. Системы Ni–C–O, Ni–Ca–O, Ni–Al–O, Ni–Ca–C–O и Ni–Al–C–O	199
4.2.2. Системы Ni–Si–O и Ni–Si–C–O	205
4.2.3. Экспериментальное исследование систем Ni–R–O	211
4.2.4. Экспериментальное исследование систем Ni–R–Bi	217
4.2.5. Совершенствование технологии выплавки и термообработки жаропрочных никелевых сплавов	222
4.3. Основные результаты и выводы	224
5. Термодинамика систем, включающих расплавы алюминия	226
5.1. Термодинамика двойных систем с участием алюминия	228
5.2. Системы с кислородом	232
5.2.1. Система Al–Mg–O	232
5.2.2. Система Al–Mg–Na–O	236
5.2.3. Система Al–Mg–Na–K–O	236
5.3. Системы с хлором	238
5.3.1. Система Al–Na–Cl	240
5.3.2. Системы Al–K–Cl и Al–Mg–Cl	245
5.4. Системы с фтором	246
5.4.1. Системы Al–Na–F и Al–Mg–F	248
5.4.2. Система Al–Na–Mg–F	249

5.5. Основные результаты и выводы	252
6. Термодинамика систем, включающих расплавы легкоплавких тяжёлых металлов	253
6.1. Системы, включающие расплав свинца	253
6.1.1. Системы Pb–Ag–Zn и Pb–Au–Zn	253
6.1.2. Система Pb–Cu–S	262
6.1.3. Системы Pb–Zn–O и Pb–Sb–O	266
6.2. Системы, включающие расплав висмута	275
6.2.1. Результаты изучения системы Bi–Ag–Zn	275
6.2.2. Результаты изучения систем Bi–Pb–O и Bi–Sn–O	281
6.2.3. Результаты изучения систем Bi–Pb–S и Bi–Cu–S	285
6.3. Система Sn–Al–Sb	288
6.4. Основные результаты и выводы	293
Заключение	294
Список литературы	298
Приложение 1. Значения использованных термодинамических параметров	341
Приложение 2. Текст файла для расчета ПРКМ системы Cu–Ni–O	352
Приложение 3. Методика экспериментального исследования результатов процесса взаимодействия компонентов металлического расплава (на примере системы Cu–Sn–O)	357
Приложение 4. Примеры кадров видеоролика (изотермические разрезы диаграммы состояния системы Cu ₂ O–PbO–SnO ₂ из интервала температур 1100–1280 °C)	364

Введение

Изучение и теоретический анализ диаграмм состояния играет большую роль в современном материаловедении, а также в металлургии, в технологии керамических материалов, в различных отраслях химической промышленности. Анализ хода развития такого рода технологий показывает, что данные, полученные в ходе исследования диаграмм фазовых равновесий, являются фундаментом при разработке новых и совершенствовании существующих высокотемпературных технологических процессов.

Для современного состояния металлургии (и, в частности, цветной металлургии) характерны всё более высокие требования, предъявляемые к оптимизации технологических режимов. Такие требования делают необходимыми всё более широкие исследования фазовых равновесий многокомпонентных (четырёх и более) систем. Помимо расширения числа компонентов исследуемых систем и расширения границ внешних параметров всё большее значение приобретает совершенствование методик термодинамического анализа высокотемпературных систем, совершенствование методов представления результатов проведённого анализа, совершенствование методов обобщения постоянно нарастающего массива разнородных экспериментальных результатов, полученных в ходе исследования высокотемпературных систем [1–4].

За рубежом наибольшие успехи современного этапа термодинамического моделирования, направленного на построение фазовых диаграмм, связаны с работами довольно больших, зачастую международных коллективов, объединённых вокруг создания и совершенствования интегрированных программных продуктов (Thermo-Calc, MTDATA, FactSage и др.) и баз данных (SGTE, NIST и пр.). Можно назвать давно и активно работающих исследователей: М. Hillert, А. Dinsdale, А. Pelton, Zh. Du, Н. Ohtani, Bo Sundman, G. Cacciamani, а также многих других. Большое количество работ такого рода в последние годы публикуется исследователями из КНР. Прогресс в термодинамическом моделировании и построении диаграмм состояния металлических систем в нашей стране в последние десятилетия связан с работами А.Г. Морачевского (СПбГПУ), Г.К. Моисеева (ИМЕТ УрО РАН), А.Л. Удовского (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова), Г.Ф. Воронина (МГУ), Ю.В. Левинского (МИТХТ им. М. В. Ломоносова), Б.Г. Трусова (МГТУ им. Н.Э. Баумана). Большая работа по развитию методик термодинамического описания высокотемпературных технологических, в том числе и металлургических, процессов проводится сотрудниками СФУ (В.М. Денисов, В.П. Жереб, Н.В. Белоусова), МИСиС (К.В. Григорович, А.Я. Стомахин, Г.И. Котельников), ЦНИИчермет им. И.П.Бардина (А.И. Зайцев), Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (В.А. Бычинский), ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (В.Я. Дашевский), СПбГПУ (А.А. Казаков), ЧелГУ (А.Г. Тюрин). Исследованию

фазовых равновесий в сложных высокотемпературных системах посвящены, в частности, работы сотрудников ИМЕТ УрО РАН (Э.А. Пастухов, С.А. Истомин и др.) и ИХТТ УрО РАН (В.Г. Бамбуров, С.П. Яценко и др).

При этом исследование различных аспектов взаимодействия “жидкий металл – сопряжённые сложные фазы (шлак, штейн, твёрдые халькогениды и галогениды, интерметаллические соединения)” не теряет актуальности.

Исследования фазовых равновесий, реализующихся в системах на основе железа, по очевидным причинам продвинулись существенно дальше исследований систем на основе других металлов. К настоящему времени накоплен значительный объем материала по термодинамике реакций взаимодействия расплавов различных металлов, традиционно относимых к группе цветных, с неметаллическими и интерметаллическими фазами. Однако, несмотря на важность информации по термодинамике гетерогенных взаимодействий в металлических расплавах, попытки полноценной систематизации значительного объема накопленной информации о такого рода взаимодействиях предпринимаются только в последние годы.

Авторы работ, посвященных исследованию этой области, часто ограничиваются расчетом равновесных концентраций элементов в жидком металле, находящемся в равновесии с одной равновесной фазой. В процессе расчёта принимаются допущения, которые в значительной степени ограничивают как область корректного использования метода, так и область применимости результатов расчета.

Многие работы в этой области посвящены экспериментальному изучению конкретных металлургических систем или обобщению экспериментальных данных о таких системах с получением эмпирических зависимостей, применимых в узкой области термодинамических условий.

При всём этом детальное исследование термодинамики фазовых равновесий в системах «неметаллические фазы – жидкий металл» для большинства металлов до настоящего времени не проводилось. Информация о термодинамических характеристиках неметаллических расплавов, сопряженных с металлическими расплавами, характерными для цветной металлургии, фрагментарна, а имеющаяся в литературе информация о характеристиках реакций взаимодействия примесных элементов в различных металлических расплавах с образованием сложных фаз недостаточно полна, а иногда и противоречива.

Подход, развитию и исследованию возможностей которого, применительно к системам, включающим расплавы цветных металлов, посвящена настоящая работа – метод обобщения и систематизации термодинамических данных о реакциях взаимодействия между элементами, растворенными в жидком металле, посредством построения фазовых диаграмм особого типа –

поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ), связывающих состав жидкого металла с составом равновесных сложных (неметаллических и интерметаллических) фаз. Знание координат ПРКМ позволяет решать задачи рационального раскисления выплавляемого металла, определения составов комплексных сплавов для легирования и рафинирования металла, позволяет устанавливать пределы рафинирующего действия технологических добавок и последовательность чередования неметаллических фаз при изменении состава металла и температуры, предсказывать этапы восстановления металлов из рудных материалов и т.п. [5–7].

В процессе построения ПРКМ проводится обобщение, анализ и согласование больших объёмов разнородной информации

- о термодинамических константах индивидуальных веществ;
- об активностях компонентов металлических и неметаллических расплавов сложного состава;
- о диаграммах состояния металлических, оксидных, галогенидных, сульфидных систем;
- о составе неметаллических и интерметаллических включений, обнаруживаемых в составе металлических сплавов;
- о константах равновесия химических реакций между компонентами металлических расплавов с образованием сложных веществ;
- о производственной практике пирометаллургических процессов индустрии различных металлов.

Такая работа позволяет получать результаты не только полезные с точки зрения практики, но и интересные с точки зрения фундаментальной науки.

Практическая актуальность работ такого рода связана, в частности с тем, что современное состояние цветной металлургии характеризуется вовлечением в переработку бедного, сложного по составу сырья, к полноте и комплексности использования которого предъявляются всё более высокие требования сырья. Показательным примером может служить пирометаллургия меди – металла, лежащего в основе большинства систем, о которых пойдёт речь в настоящей работе.

Идёт 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”, “Оуткумпу”, плавка Ванюкова и др. [8]) – результативность этих процессов: состав черновой меди, степень извлечения полезных элементов из сырья, возможность дальнейшего использования отходов и энергетический баланс плавки в

значительной степени определяется термодинамическими особенностями взаимодействия металла со штейном, шлаком, футеровкой и газом [9–14].

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

Известно, что с целью увеличения глубины рафинирования медного расплава процесс рафинирования полезно проводить при возможно более низких температурах, не намного превышающих температуру плавления меди. При этом, однако, происходит гетерогенизация медеафинировочного шлака – выделение из его состава частиц твёрдых веществ, которые резко увеличивают вязкость шлака, что способствует большим потерям меди со шлаком в ходе его скачивания. Кроме того, выделение продуктов рафинирования в виде твёрдых частиц препятствует удалению этих веществ из объёма металла.

Особый интерес в этой области представляет изучение взаимного влияния различных элементов, растворённых в медном расплаве, на состав продуктов их окисления, и, как результат – на состав неметаллических включений в анодной меди [15], а также на состав медеафинировочных шлаков. 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 сложными веществами. 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 раскисления, 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 с целью получения бескислородных её 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, плавленные фториды; дегазация обработкой хлористыми солями; процесс введения в медь легирующих элементов [16]; электрошлаковый переплав меди и её сплавов [17], в ходе которого медь очищается как от неметаллических (оксидных, углеродистых и сульфидных) включений, так и от вредных микропримесей – во всех этих случаях термодинамическое моделирование (в частности, предлагаемый метод построения ПРКМ) необходимо для разработки технологических решений, направленных на снижение потерь меди, других полезных элементов и реагентов, на увеличение срока службы оборудования (футеровки печей, например), на экономию энергоресурсов и повышение качества производимого металла.

В связи со всем вышесказанным, представляется актуальной поставленная в предлагаемой работе задача систематизации обширного, накопленного в этой области материала, в частности, посредством построения ПРКМ ряда практически значимых систем.

Для анализа фазовых равновесий в системах, включающих расплавы цветных металлов, этот метод ранее систематически не использовался. Разнообразие состава таких систем, разнообразие условий их существования и значительные различия химических свойств металлов-основ металлического расплава обуславливают необходимость существенного развития как расчётных методик, так и методик визуализации результатов расчёта, а также необходимость существенного расширения информационных баз данных, используемых для термодинамического моделирования фазовых равновесий, реализующихся в такого рода системах.

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

Отдельные части работы были выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект АВИЦП РНП № 2.1.2/375, ГК № 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, 11-08-12046-офи-м-2011, 13-08-00545-а и 13-03-00534-а).

Автор выражает признательность инженеру кафедры физической химии Самойловой Ольге Владимировне за помощь в процессе исследования экспериментальных образцов металла методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Глубокую благодарность автор выражает научному консультанту, доктору технических наук, профессору Михайлову Геннадию Георгиевичу за критический и конструктивный анализ проделанной автором работы.

ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМАХ “ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – СОПРЯЖЕННЫЕ СЛОЖНЫЕ ФАЗЫ”

Инновационное развитие металлургического производства на протяжении последних десятилетий неразрывно связано с прогрессом в области моделирования технологических процессов. Это направление зародилось и развивается на стыке различных дисциплин: физической химии, материаловедения и математического моделирования. Работы по моделированию металлургических процессов можно условно разделить на группы: термодинамические, теплофизические, кинетические, гидро- и аэродинамические. Количество работ, посвящённых вопросам термодинамического моделирования, постоянно растёт. Объектами такого моделирования являются все основные пирометаллургические процессы, в том числе и такие как плавка, конвертирование и огневое рафинирование.

1.1. Этапы развития моделирования высокотемпературных процессов с участием жидких металлов

Исторически первым подходом к описанию сущности металлургических процессов стал рецептурный метод. С точки зрения моделирования сущность рецептурного метода состоит в использовании предположения об инвариантности пропорций и соотношений в рекомендациях о приготовлении шихты или при описании распределения компонентов между продуктами плавки. Т.е. подразумевается наличие только линейных взаимосвязей между массами или содержаниями компонентов. Примером таких рецептов может быть, например, применяемое вплоть до 60-х годов XX века "правило одной сотой": содержание меди в шлаке составляет одну сотую от ее содержания в штейне [18]. Множество примеров применения такого подхода содержится, например, в работе Агриколы "О горном деле и металлургии" (1556 г.) [19].

Недостатки рецептурного подхода стали очевидны к концу XIX века – времени интенсивного развития как физической химии, так и пирометаллургических технологий.

Активный интерес в этот период проявляется к распределению металлов между продуктами металлургического процесса. Процесс и результаты распределения изучались многими исследователями, однако сколько-нибудь законченную теорию, объясняющую наблюдаемые закономерности и уравнения, описывающие распределение элементов, в то время никто предложить не смог [18].

Среди работ этого периода необходимо отметить труды В. А. Ванюкова [20] – одного из основателей отечественной научной школы теоретической пирометаллургии. Работы Ванюкова цитировались почти всеми отечественными и зарубежными учеными, работавшими в этой

области. Они заложили фундамент научного анализа пирометаллургических процессов получения цветных металлов.

Период, который условно можно ограничить рамками 1910–60-х годов, характерен интенсивным исследованием промышленных процессов и разработкой большого количества регрессионных моделей, описывающих поведение компонентов различных металлургических расплавов. При этом отечественная школа (В.А. Ванюков, А.Н. Вольский [21], В.Я. Мостович, Х.К. Аветисян, Ф.М. Лоскутов и др.) предлагает в основном модели, полученные при обработке данных промышленной эксплуатации [18].

В этот же период интенсивно развивается и новое для теории пирометаллургических процессов направление – анализ диаграмм состояния металлических, штейновых и шлаковых систем. В частности, в этот период были обобщены данные экспериментальных исследований о системе Cu–Fe–S, являющейся основой штейновых расплавов производства меди и подробно исследованы состав и структура фаз штейна. К этому же периоду относится детальное исследование фазовых равновесий в тройных оксидных системах FeO–SiO₂–CaO, FeO–Fe₂O₃–CaO и FeO–Fe₂O₃–SiO₂ [18]. Следует, однако, отметить, что данное направление развивалось изолированно от других, в основном по пути накопления экспериментального материала, и практически никак не было связано с проблемой описания и моделирования пирометаллургических процессов.

Недостатки такого подхода стали осознаваться к середине 1950-х годов, результатом чего явились первые попытки использования физико-химического метода моделирования процессов.

Этот период характеризуется [18] особенно интенсивным развитием теории металлургии черных металлов. Именно к этому периоду относится появление классических зарубежных работ К. Вагнера, Д.Ф. Эллиота, М. Глейзера, В. Рамакришны, Е.Т. Туркдогана, Л.С. Даркена, а также работ советских исследователей (А.М. Самарин, О.А. Есин, П.В. Гельд и др), послуживших основой современной теории процессов чёрной металлургии [22–24]. В области моделирования пирометаллургии цветных металлов аналогичные процессы начались несколько позже. Их развитие в СССР связано с формированием московской (А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев [25]) и ленинградской (С.Е. Вайсбурд, Л.Ш. Цемехман, В.Л. Хейфец и др.) научных школ. За рубежом пирометаллургическим моделированием занимаются школы Н.Н. Kellogg, J.M. Toguri, A. Yazawa.

Идея, положенная в основу физико-химического подхода, заключалась в использовании регрессионных уравнений для описания активностей, или коэффициентов активностей компонентов металлических, штейновых и шлаковых расплавов. В отличие от чисто регрессионного подхода, физико-химический позволил описать часть зависимостей, опираясь на строгие термодинамические закономерности. При этом описание другой части оставалось

по-прежнему чисто регрессионным [18]. Примером использования этого подхода может служить модель оксидной растворимости меди в шлаках при их контакте с чистой металлической медью, построенная в работе [26].

При построении модели принималось, что растворимость меди в шлаке определяется равновесием реакции



а зависимость растворимости меди описывалась так:

$$x_{\text{CuO}_{0,5}} = K_p P_{\text{O}_2}^{0,25} \gamma_{\text{CuO}_{0,5}}, \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{CuO}_{0,5}} = & -2,84 - 2,858 \cdot x_{\text{FeO}} - 1,517 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 6,54 \cdot x_{\text{CaO}} + \\ & + 2,27 \cdot x_{\text{AlO}_{1,5}} - 7,21 \cdot 10^{-2} \cdot \lg P_{\text{O}_2} + 3,95 \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned} \quad (1.3)$$

где K_p – константа равновесия реакции, P_{O_2} – парциальное давление кислорода, $\gamma_{\text{CuO}_{0,5}}$ – коэффициент активности оксида меди в шлаке, x_i – мольные доли компонента в шлаке.

Для построения данной модели использованы результаты 111 экспериментов 11 авторов. Этот массив данных обработан на ЭВМ. Согласно авторам, модель адекватно, с уровнем значимости 0,95 описывает экспериментальные данные. В продолжение этой работы теми же авторами построена эмпирическая модель активностей компонентов в штейно-шлаковых системах, позволяющая рассчитать согласованную систему активностей, исходя из содержания меди в штейне, температуры и давления сернистого газа [27].

В описанной модели уравнение (1.2) является термодинамическим, а (1.3) – регрессионным. Таким образом, сама модель является компромиссом между упрощенной регрессией и строгим термодинамическим подходом [18].

Подобный подход был достаточно распространён в 1960–80-х годах. Помимо моделирования отдельных показателей различных пиromеталлургических процессов были предложены и "большие" модели, состоящие из нескольких сотен уравнений подобного типа, описывающие процессы выплавки различных металлов и их сплавов.

При этом ограниченность такого компромиссного подхода стала осознаваться уже в начале 1960-х годов. Согласно [18] анализ линейной зависимости коэффициента активности от состава вагнеровского типа показал, что она нарушает ограничения, которые накладывает термодинамика на вид подобных уравнений. Уравнения, подобные (1.3), противоречат предельным законам – Генри или Рауля – и могут быть использованы лишь при малой (в идеале – бесконечно малой) концентрации растворенных веществ. Если попытаться применить уравнение (1.3) для расчета коэффициента активности оксида меди в двойных системах при

бесконечном разбавлении, то получится, что это значение одинаково для систем разной природы.

Кроме того, такие регрессионные зависимости нельзя использовать для расчета активностей других компонентов путем их (зависимостей) интегрирования по Гиббсу–Дюгему [18].

В ходе попыток поиска выхода из создавшегося положения было создано достаточно большое количество моделей, существенная часть которых направлена на модификацию модели Вагнера, чтобы она стала термодинамически непротиворечивой и позволяла бы использовать те параметры моделей, которые были найдены ранее [18]. Работы по созданию и совершенствованию расчётных методик, опирающихся на различные модельные представления о строении фаз переменного состава (подходы, связанные с представлением о регулярных/субрегулярных/квазирегулярных растворах; теория ассоциированных растворов; использование полиномов Редлиха–Кистера совместно с подрешёточной моделью и пр.) не потеряли актуальности до настоящего времени и ведутся как за рубежом, так и в нашей стране (примером работ такого рода могут служить работы А.Г. Тюрин [28–31]).

1.2. Современное состояние термодинамического моделирования высокотемпературных процессов цветной металлургии

Общая схема использования термодинамического моделирования для анализа пирометаллургических процессов основана на предположении о достижении равновесия между продуктами плавки [18]. Было показано, что термодинамическое моделирование может успешно применяться для систем, “в которых время пребывания веществ существенно больше времени, необходимого для достижения состояния равновесия. Это условие выполняется для печей с высокой степенью интенсивности, таких, как плавка во взвешенном состоянии, конвертирование в конвертере системы Пирс–Смит, фьюмингование и процесс Ванюкова, а также для печей с большим временем пребывания, например для отражательной и электроплавки. Под равновесным состоянием в таких процессах понимается не классическое определение для закрытых систем, а равновесие в локальной области: после того как небольшая порция входных потоков достигает равновесия в этой локальной области, образующиеся равновесные фазы (штейн, шлак и газ) смешиваются в объеме печи. При этом для непрерывных процессов плавки во взвешенном состоянии и процесса Ванюкова достигается стационарное состояние, а для периодических процессов составы расплавов постоянно изменяются во времени.

Термодинамическая модель пирометаллургического процесса с математической точки зрения представляет собой систему нелинейных уравнений, которую можно условно разделить на три основных блока. Первый блок представляет собой линейные уравнения баланса

элементов. Такие уравнения составляются для всех элементов, присутствующих в фазах переменного состава, например в штейне, шлаке и газе, и в индивидуальных конденсированных фазах. Во втором блоке записываются уравнения, определяющие условия процесса, например, задается температура, состав расплава или расход флюсов. Третий блок представляет собой уравнения распределения компонентов. Именно в этом блоке используются термодинамические модели ассоциированных расплавов. Полученная система нелинейных уравнений решается с использованием ЭВМ” [18].

Примером многочисленных попыток моделирования такого рода может служить работа [32], авторами которой разработана модель, позволяющая рассчитать массу каждой из расплавленных фаз (черновая медь, штейн, шлак) в реакторе процесса Норанда в зависимости от состава штейна. Модель позволяет рассчитать общее распределение элементов-примесей и их концентрации во всех продуктах процесса (черновой меди, штейне, шлаке, газах). Для каждой совокупности контролируемых параметров процесса (таких как состав сырья, температура, степень обогащения дутья кислородом, состав шлака и содержание меди в штейне) прогнозируется распределение 10 элементов.

Другим примером является разработанная исследователями из КНР (Pengfu и Zhang) компьютерная модель поведения примесных элементов (21 элемент) в процессах взвешенной плавки, процессов Митсубиси и Норанда, реализуемых при выплавке меди [33, 34]. Результаты расчетов, полученные авторами, сопоставлены с результатами производственных процессов на заводах КНР, Канады и Японии. Соответствие расчетных и фактических данных позволило авторам рекомендовать использовать модель для оптимизации технологии плавки медных концентратов.

Другой группой исследователей из КНР [35, 36] проведено математическое моделирование распределения As, Sb, и Bi между пылями, шлаками и штейном при плавке медных концентратов во взвешенном состоянии.

Примером моделирования плавки свинцового сырья может служить работа А.С. Багаева [37]. Автором создана модель, включающая в себя уравнения для описания фазовых превращений, реализующихся в ходе окислительной плавки свинецсодержащего сырья. Рассмотрена возможность протекания в системе 38 химических реакций. Модель позволяет отражать взаимосвязь основных входных и выходных параметров процесса плавки.

Для применения такого рода моделей требуется обобщение достаточно обширного экспериментального материала по двойным, тройным и многокомпонентным системам.

Вообще, современный этап развития термодинамического моделирования металлургических процессов характеризуется как постоянным совершенствованием алгоритмов моделирования, совершенствованием программных средств моделирования, так и пополнением

баз термодинамических данных, используемых в процессе моделирования [38]. В последние десятилетия наиболее популярным подходом, используемым для расчёта фазовых диаграмм, стал CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [39].

Нередко такие работы проводятся параллельно большими устойчивыми группами исследователей (часто – в рамках международного сотрудничества) и приводят к созданию программных комплексов, ориентированных на моделирование возможно более широкого круга процессов. Такие программные комплексы включают в себя как расчётные модули, так и базы критически проанализированных термодинамических данных. Наиболее известными распространяемыми на коммерческой основе программными продуктами такого рода на сегодняшний день являются Thermo-Calc [40], MTDATA [41], HSC Chemistry, ChemSage, FACT и объединяющий два последних продукта – FactSage [42, 43]. Число работ, выполненных при помощи этих инструментов, постоянно растёт, о чём свидетельствует соответствующий рост числа публикаций по данной тематике. При этом существует достаточно большое количество других хорошо зарекомендовавших себя программ для расчёта фазовых равновесий, которые используются или могут быть использованы для моделирования пирометаллургических процессов цветной металлургии (АСТРА и ТЕРА [44, 45], EQS4WIN, программные продукты компаний CompuTherm LLC, Кинтех и пр.).

Последние годы большое развитие получили электронные базы термодинамических данных. Помимо баз, входящих в состав комплексных программных продуктов, основные из которых перечислены выше, существуют независимые от алгоритмов применения базы. К их числу относятся, например MALT2 [46], базы SGTE [47] и NIST, IVTANTERMO и др. Некоторые из них формируются и распространяются как коммерческий продукт, свободный доступ к другим возможен через Internet [48]. Основными преимуществами электронного представления термодинамических данных являются оперативность их публикации, возможность быстрой коррекции данных при появлении новой информации, а также возможность диалога между составителем базы данных и пользователем, его оперативность и высокая скорость.

1.3. Диаграммы фазовых равновесий в цветной металлургии

Осуществление химических процессов зависит от кинетических характеристик протекающих реакций. Однако возможности осуществления таких процессов определяются их термодинамическими особенностями, в частности фазовыми равновесиями, реализующимися между компонентами металлургической системы. Фазовые равновесия в металлургических процессах подчинены правилу фаз Гиббса и могут быть описаны фазовыми диаграммами состояния. Полученные в ходе анализа диаграмм состояния металлургических систем данные

помогают выбрать оптимальные температурные и концентрационные режимы металлургических процессов [49].

Методически построение фазовых диаграмм состояния металлургических систем мало отличается от методов, разработанных и применяемых в физической химии для построения диаграмм состояния систем других типов. Основополагающим руководством по методам построения диаграмм состояния различных систем в отечественной литературе можно считать работу [50]. Позднее, более подробному рассмотрению некоторых отдельных вопросов построения диаграмм состояния систем были посвящены работы [51–54].

В ходе применения классических методик [49–54] для построения диаграмм состояния для металлургических систем, характеризующих свойства и составы продуктов реальных технологических процессов, необходимо учитывать реальные условия моделируемого процесса: относительность компонентного состава; разграничения или объединения компонентов в группы в зависимости от роли, которую они выполняют в процессе; поэтапное рассмотрение фазового состояния в зависимости от последовательности протекания процесса с разбиением на частные подсистемы и определение функционального характера этих подсистем [54–56].

В последние десятилетия все большее внимание уделяется исследованиям по расчету и построению диаграмм состояния систем с применением ЭВМ [57–61]. Такой метод используется при построении диаграмм состояния металлических, а также солевых систем, для соединений которых имеются надежные справочные данные об их физических и физико-химических свойствах и образовании которых с достаточной степенью точности можно запрограммировать. Некоторые из рассмотренных ранее программных продуктов позволяют рассчитывать координаты фазовых диаграмм металлических, оксидных, солевых систем, включающих два, три и большее число компонентов. К числу таких программ относятся, например Thermo-Calc, FactSage, Pandat [62] и WinPhaD (последние две – продукты компании CompuTherm LLC), а также PhDi и TernAPI, разработанные сотрудниками лаборатории химической термодинамики МГУ [63]. Однако до настоящего времени для большинства сложных металлургических систем удовлетворительный расчет фазовых равновесий по термодинамическим данным остается проблематичным из-за отсутствия или ограниченной применимости имеющихся данных для многих образующихся в таких системах соединений и растворов. В этом случае единственным надежным источником получения необходимых данных о фазовом состоянии металлургической системы является экспериментальное исследование.

Исследование диаграмм состояния систем связано с использованием современных методов физико-химического анализа таких, как дифференциально-термический [64–66], микроскопический [67], рентгенофазовый, рентгеноструктурный [68, 69]. Особое значение для

исследования фазовых равновесий в металлических системах, в том числе и для построения диаграмм состояния, имеют электрохимические методы [70]. Для получения дополнительной информации могут использоваться также другие методы (к примеру, методы определения плотности, вязкости, визуально-политермический [71]).

Для современного состояния металлургии (и, в частности, цветной металлургии) характерно вовлечение в переработку бедного, сложного по составу сырья. Всё более высокие требования предъявляются к полноте и комплексности использования сырья, к оптимизации технологических режимов. Такие требования делают необходимыми широкие исследования фазовых равновесий многокомпонентных (четырёх и более) систем. Разработка новых процессов выплавки цветных металлов основывается главным образом на изучении физико-химических превращений, протекающих в твердых шихтах и расплавах, определяющих в основном режим и показатели процессов.

Поэтому работы, посвящённые экспериментальному и теоретическому исследованию высокотемпературных фазовых равновесий в сложных системах, экспериментальному и расчётному построению диаграмм состояния металлических, оксидных, сульфидных и пр. систем, включающих расплавы, не теряют актуальности на протяжении многих десятилетий [54, 57, 72–79 и мн. др.].

В настоящее время широко применяются два типа диаграмм состояния. Это p – T – x -диаграммы и диаграммы парциальных давлений. Термодинамические основы их построения принципиально не различаются, поскольку в основе построения диаграмм состояния любых типов лежит принцип термодинамического равновесия Гиббса.

В монографии [80] авторами (Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов) впервые в отечественной литературе предпринята попытка обобщения в единое целое работ, посвящённых изучению диаграмм состояния (p – T – x и диаграмм парциальных давлений) двойных и многокомпонентных систем, при этом систематизировав их в соответствии с пирометаллургическими процессами производства и рафинирования тяжелых металлов. Диаграммы фазового состояния систем описываются и анализируются в контексте рассмотрения конкретных металлургических процессов или их отдельных стадий.

Сырьем для получения тяжелых металлов, как правило, являются руды, в которых полезные компоненты находятся в составе сульфидных, оксидных, сульфатных или карбонатных минералов. Пустая порода представлена в основном силикатными и карбонатными горными породами.

В ходе переработки руд и рудных концентратов: агломерации, обжига, плавки с флюсующими добавками (кварцевый песок, известняк, сода и т.д.) – образуются продукты сложного состава. Изменения, происходящие с этими продуктами при изменении

технологических режимов (температуры, концентрационных параметров, общего давления, парциального давления отдельных летучих компонентов) могут быть описаны диаграммами состав – свойство многокомпонентных систем (p – T – x), в качестве компонентов которых выступают базовые соединения перерабатываемых шихт и концентратов.

Учитывая всё это, можно согласиться с авторами [80] в том, что: “состояние и свойства перерабатываемого продукта на том или ином этапе технологического процесса с достаточным приближением вполне корректно могут быть описаны диаграммами состояния отдельных видов систем: сульфидными, сульфидно-оксидными, оксисиликатными, металлическими и т.д. Такой взгляд на технологический процесс, как на ряд последовательно сменяемых друг друга физико-химических преобразований в системах в режимах изменения заданных параметров процесса был заложен еще в самом начале развития цветной металлургии” [80, с. 6].

Авторами [80] на конкретных примерах показано, как составы продуктов металлургических переделов: расплавов чернового металла, штейнов, шпейз, шлаков, распределенных по плотностям в ванне промышленного агрегата, и зависимость их фазовых состояний и свойств от температурного и концентрационного факторов могут быть адекватно описаны диаграммами состояния локальных систем, характеризующих равновесия, плавкость и другие свойства этих расплавов, а также распределение компонентов и равновесие между образующимися расплавами данной сложной системы.

Во второй половине XX века возрос интерес к такой разновидности диаграмм состояния, как диаграммы парциальных давлений [81].

Этот метод разработан для описания равновесия “твердые фазы – газ” в двух-, трех- и четырехкомпонентных системах. Кроме того, этот метод может использоваться для описания равновесий в системах “твердые фазы – жидкость – пар”. Диаграммы парциальных давлений являются одним из способов отображения равновесий с участием газовой фазы и находят применение для описания пирометаллургических процессов.

Использование диаграмм парциальных давлений для исследования процессов обжига руд некоторых металлов связано с работами Н.Н. Kellogg [82, 83]. Исследованию посредством этого метода некоторых систем “металл – халькоген – кислород” были посвящены работы отечественных исследователей [84–86]. Говоря об обзорах, посвящённых применению метода диаграмм парциальных давлений, нельзя обойти вниманием монографию Р.М. Гаррелса и Ч.П. Крайста [87], в ряде глав которой освещаются вопросы применения диаграмм такого типа в геохимии, а также упоминавшуюся выше монографию А.С. Пашинкина с соавторами [81].

Выделяют различные разновидности диаграмм парциальных давлений. Диаграммы, отображающие процессы окислительного обжига, хлорирования и т.п., обычно не содержат полей газовой фазы. Такие поля представлены на диаграммах парциальных давлений другого

типа. Диаграммы, включающие такие поля, разработаны W. van Gool [88] и Kellogg [89]. Можно продемонстрировать связь диаграмм парциальных давлений такого типа, p - T - x - и p - T - x - y -диаграмм [81].

Согласно авторам [81]: “метод диаграмм парциальных давлений позволяет вычислить возможные с позиций термодинамики пределы варьирования состава парогазовой смеси и температуры процесса, не вызывающие изменения фазового состава осаждаемого продукта.

Использование диаграмм парциальных давлений позволяет решить также ряд чисто химических вопросов и вопросов термодинамики химических реакций: термической устойчивости бинарных и более сложных соединений, реакций обмена с участием газовой фазы, определения равновесного и неравновесного характера химических реакций. Использование диаграмм парциальных давлений позволяет описать перечисленные типы превращений на строгом термодинамическом уровне.” [81, с. 6].

Особенности диаграмм парциальных давлений позволяют рассматривать системы с различным числом компонентов в одной и той же системе координат парциальных давлений, что позволяет наглядно представлять область устойчивости той или иной конденсированной фазы в зависимости от состава газовой фазы.

Авторами [81] отмечается, что способ представления гетерогенных равновесий с помощью диаграмм парциальных давлений в отличие от p - T - x -диаграмм менее информативен, поскольку не позволяет представлять равновесия без участия газообразной фазы. При этом, однако, такие диаграммы имеют преимущество при рассмотрении равновесий в системах, для которых управляемое давление газообразных веществ играет в ходе осуществления процесса решающую роль.

Таким образом, диаграммы парциальных давлений могут служить примером (наиболее известным, но не единственным) особой разновидности диаграмм состояния, которая, несмотря на определённую ограниченность области возможного применения, может с большим успехом применяться для анализа целого класса систем.

1.4. Анализ данных промышленных плавов пиromеталлургического рафинирования меди

С целью изучения возможности использования для анализа фазовых равновесий, реализующихся в процессе пиromеталлургического рафинирования меди, производственных данных о составе анодной меди, получающейся в процессе рафинирования, проведён корреляционный анализ такого рода данных за январь-февраль 2002 года, предоставленных сотрудниками Кыштымского медеелектролитного завода. В общей сложности использованы результаты 308 определений составов анодов. Определялось содержание в них кислорода

(металлографически, по ГОСТ 13938.13-93, и потому с невысокой точностью), а также никеля, свинца, сурьмы, мышьяка и висмута.

Наиболее интересно было бы проследить связь между содержанием кислорода и других примесных элементов. Однако анализ осложняет то обстоятельство, что предоставленные нам данные относились к уже раскисленной меди и, следовательно, связь между оставшимся в меди кислородом и содержанием других элементов если и будет прослеживаться, то заведомо будет носить сложный характер.

При этом раскисление не должно было значимо сказаться на содержании других элементов в меди, поэтому некоторые выводы можно сделать и по тому, насколько коррелируют между собой остаточные содержания окисляемых примесей меди. Содержания, например, свинца и мышьяка должны коррелировать с содержанием кислорода до раскисления. И хотя после раскисления содержание кислорода изменилось, концентрации свинца и мышьяка должны коррелировать друг с другом.

Целесообразно также проанализировать не только связь между концентрациями примесей, но и между логарифмами концентраций, поскольку если растворимость элементов ограничивается химической реакцией между ними, зависимость между логарифмами их концентраций может носить близкий к линейному характер.

Рассчитанные коэффициенты корреляции представлены в таблицах 1.1 и 1.2. Диаграммы рассеяния по некоторым парам элементов представлены на рисунках 1.1 – 1.7.

Таблица 1.1.

Коэффициенты корреляции между концентрациями (мас. %) различных примесей в меди анодов КМЭЗ

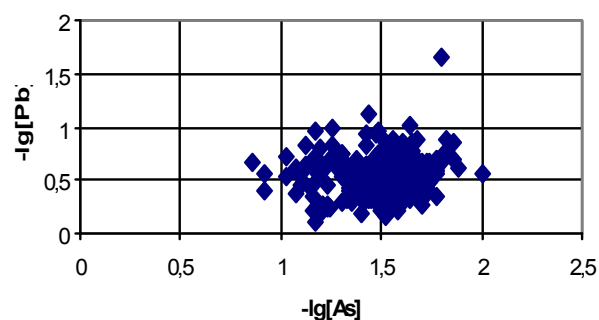
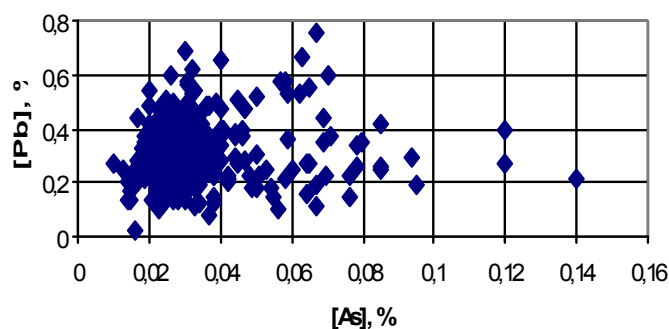
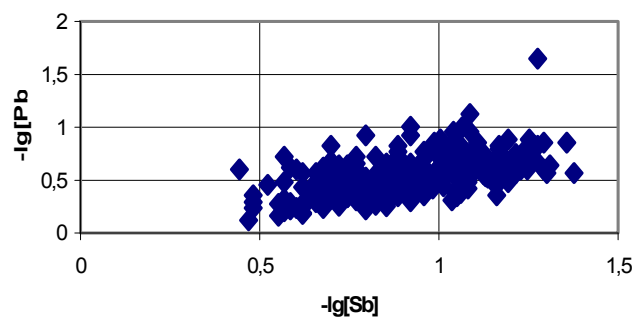
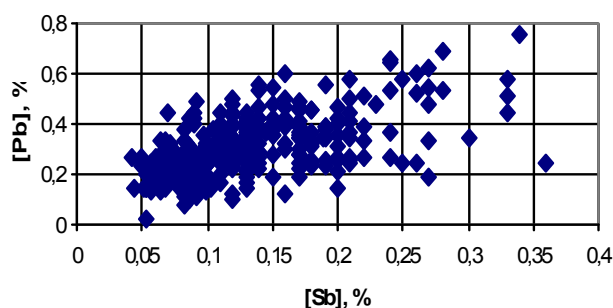
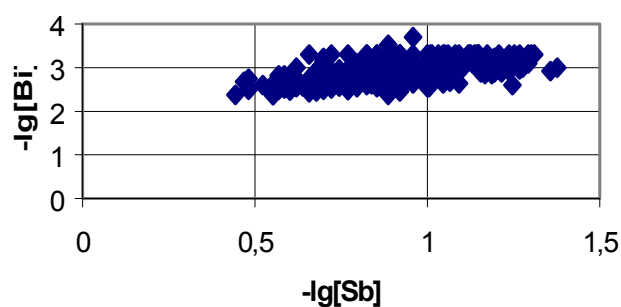
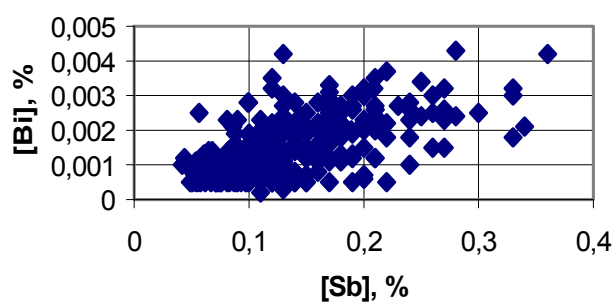
	[Ni]	[Pb]	[As]	[Sb]	[Bi]	[O]
[Ni]	1	–	–	–	–	–
[Pb]	0,235949	1	–	–	–	–
[As]	0,092362	0,074381	1	–	–	–
[Sb]	0,10662	0,568983	0,328722	1	–	–
[Bi]	–0,23486	0,268785	0,263981	0,602867	1	–
[O]	–0,23392	–0,12065	–0,00686	–0,0486	0,021349	1

Первое, что бросается в глаза при рассмотрении данных таблиц и рисунков – большой разброс точек относительно линии и соответственно достаточно малые коэффициенты корреляции. Ни в одной паре не наблюдается высокой или очень высокой корреляции.

Таблица 1.2.

Коэффициенты корреляции между десятичными логарифмами концентраций различных примесей в меди анодов КМЭЗ

	$\lg[\text{Ni}]$	$\lg[\text{Pb}]$	$\lg[\text{As}]$	$\lg[\text{Sb}]$	$\lg[\text{Bi}]$	$\lg[\text{O}]$
$\lg[\text{Ni}]$	1	—	—	—	—	—
$\lg[\text{Pb}]$	0,244866	1	—	—	—	—
$\lg[\text{As}]$	0,129381	0,103946	1	—	—	—
$\lg[\text{Sb}]$	0,182457	0,542759	0,462083	1	—	—
$\lg[\text{Bi}]$	$-0,24163$	0,200574	0,340899	0,550193	1	—
$\lg[\text{O}]$	$-0,24262$	$-0,12588$	$-0,00973$	$-0,03566$	0,080646	1

Рис. 1.1. Диаграммы рассеяния [As, % мас.]–[Pb, % мас.] и $\lg[\text{As}]$ – $\lg[\text{Pb}]$ Рис. 1.2. Диаграммы рассеяния [Sb, % мас.]–[Pb, % мас.] и $\lg[\text{Sb}]$ – $\lg[\text{Pb}]$ Рис. 1.3. Диаграммы рассеяния [Sb, % мас.]–[Bi, % мас.] и $\lg[\text{Sb}]$ – $\lg[\text{Bi}]$

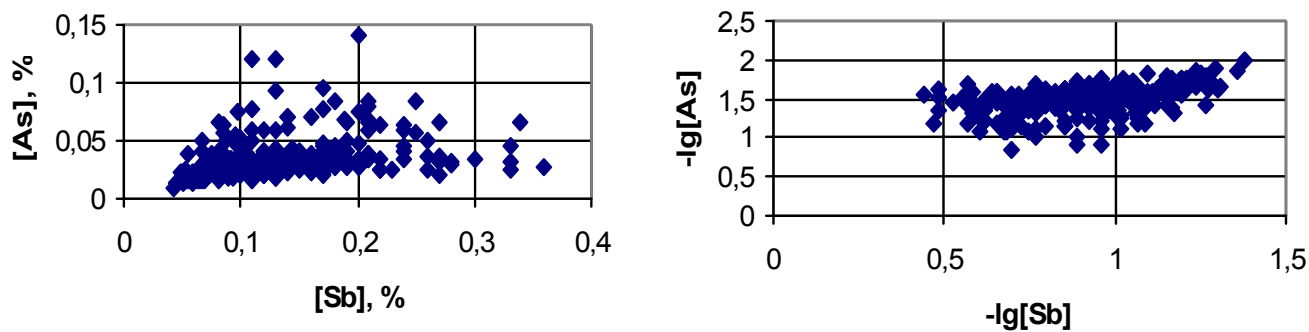


Рис. 1.4. Диаграммы рассеяния [Sb, % мас.]–[As, % мас.] и lg[Sb]–lg[As]

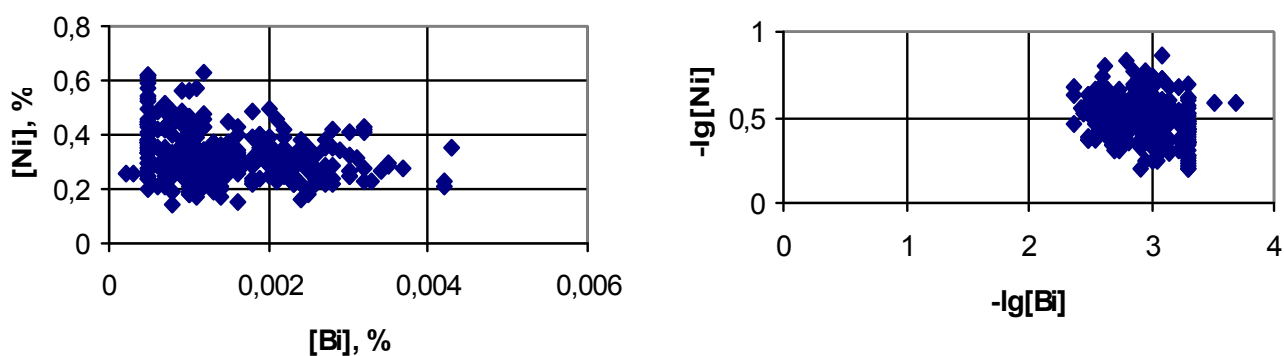


Рис. 1.5. Диаграммы рассеяния [Bi, % мас.]–[Ni, % мас.] и lg[Bi]–lg[Ni]

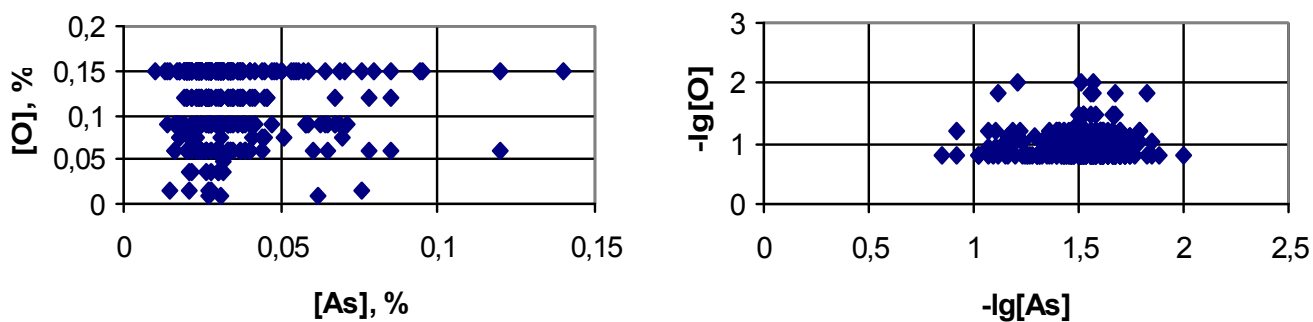


Рис. 1.6. Диаграммы рассеяния [As, % мас.]–[O, % мас.] и lg[As]–lg[O]

Средняя корреляция наблюдается в парах [Sb]–[Pb] и lg[Sb]–lg[Pb], а также [Sb]–[Bi] и lg[Sb]–lg[Bi]. При этом корреляция между [Bi] и [Pb] слабая, а между lg[Bi] и lg[Pb] – на границе слабой и очень слабой.

Также слабая положительная корреляция обнаруживается в парах [Ni]–[Pb], [As]–[Sb] и [As]–[Bi], и, соответственно в парах логарифмов концентраций соответствующих элементов.

Слабая отрицательная корреляция наблюдается в парах [Ni]–[Bi] и [Ni]–[O].

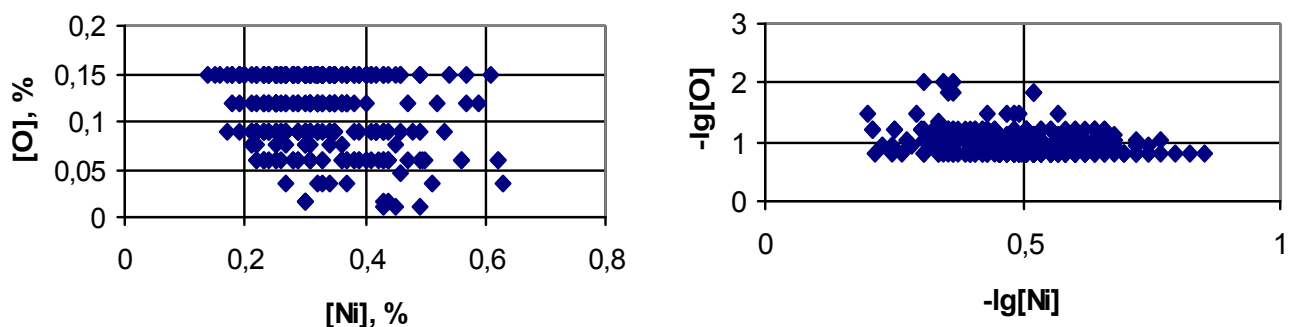


Рис. 1.7. Диаграммы рассеяния $[Ni, \% \text{ мас.}] - [O, \% \text{ мас.}]$ и $\lg[Ni] - \lg[O]$

Между парами $[Pb] - [O]$, а также между парами $\lg[Ni] - \lg[As]$, $\lg[Ni] - \lg[Sb]$, $\lg[Ni] - \lg[As]$ и $\lg[Pb] - \lg[O]$ наблюдается очень слабая (и в последнем случае отрицательная) корреляция.

В прочих случаях коэффициент корреляции отличается от нуля не значимо.

Сопоставление данных таблиц 1.1 и 1.2 позволяет обнаружить, что коэффициенты корреляции между логарифмами концентраций, как правило, несколько выше, чем между самими концентрациями. Это можно рассматривать как свидетельство влияния химических реакций на концентрации компонентов металлического расплава.

Подводя итог проделанному анализу можно сказать, что неполнота данных анализа промышленных плавок (скудные сведения о составе медерафинировочного шлака, в котором определяют только общее содержание меди и содержание драгоценных металлов, а также отсутствие полноценных данных о составе меди, прошедшей огневое рафинирование до её раскисления) и большой разброс имеющихся данных препятствуют использованию промышленных данных для анализа реализующихся фазовых равновесий.

1.5. Поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM)

Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии компонентов металлического расплава с образованием различных соединений, нерастворимых в металле, как правило, относятся к процессам образования индивидуальных веществ.

Однако при протекании реальных процессов взаимодействия такого рода зачастую образуются соединения трёх и более элементов, а также неметаллические расплавы переменного состава.

Особенно многообразен фазовый состав продуктов взаимодействия технологических добавок к сплавам сложного состава. Помимо качественного состава сплавов на состав продуктов взаимодействия определяющее влияние оказывают концентрации каждого из компонентов сплава. Количественная термодинамическая информация о влиянии различных

факторов на состав продуктов взаимодействия компонентов металлических расплавов для широких интервалов изменения характеристик этих факторов зачастую отсутствуют. Между тем, такая информация может представлять большой интерес, например для определения рационального состава комплексных раскислителей стали.

К настоящему времени накоплен большой теоретический и экспериментальный материал по раскислению стали и различным аспектам проблемы неметаллических включений. Однако работы, в которых рассмотрено раскисление стали, как правило, посвящены либо анализу взаимодействия отдельных компонентов стали с кислородом, либо обсуждению конечных результатов комплексного влияния раскислителей на неметаллические включения в многокомпонентных сплавах. Работы, посвящённые дифференцированному рассмотрению процессов взаимодействия кислорода с компонентами сложной по составу стали, в связи с трудностями экспериментального и теоретического характера в литературе редки.

В ходе решения именно этой задачи Г.Г. Михайлов [5, 6] разработал метод исследования систем с участием жидких металлов с помощью построения и анализа особых диаграмм состояния, устанавливающих связь между составом металла и равновесных неметаллических фаз.

Применительно к системам, существующим при реализации процессов раскисления стали, совокупность кривых раскислительной способности, показывающих предельные концентрации кислорода и элемента раскислителя в жидком железе и построенных для различных температур, образует в пространстве поверхность, на которой задан состав металла, находящегося в равновесии с различными оксидными фазами, т.е. металла, насыщенного кислородом и компонентом раскислителя. Эту поверхность Г.Г. Михайлов назвал поверхностью растворимости кислорода (или, в общем случае – компонентов) в металле (ПРKM).

Под этой поверхностью в стороне железного угла находится гомогенный жидкий металл, между ПРKM и сопряженными оксидами находится область, в которой в равновесии с жидким металлом, состав которого задан на ПРKM, находятся оксидные фазы, состав которых задан на диаграмме состояния соответствующих оксидных систем.

Примером диаграмм такого типа могут служить проекции ПРKM систем Fe–Mn–O и Fe–Si–O на плоскости составов этих систем, а также изотермы их раскислительной способности, представленные на рис. 1.8 и 1.9 [5].

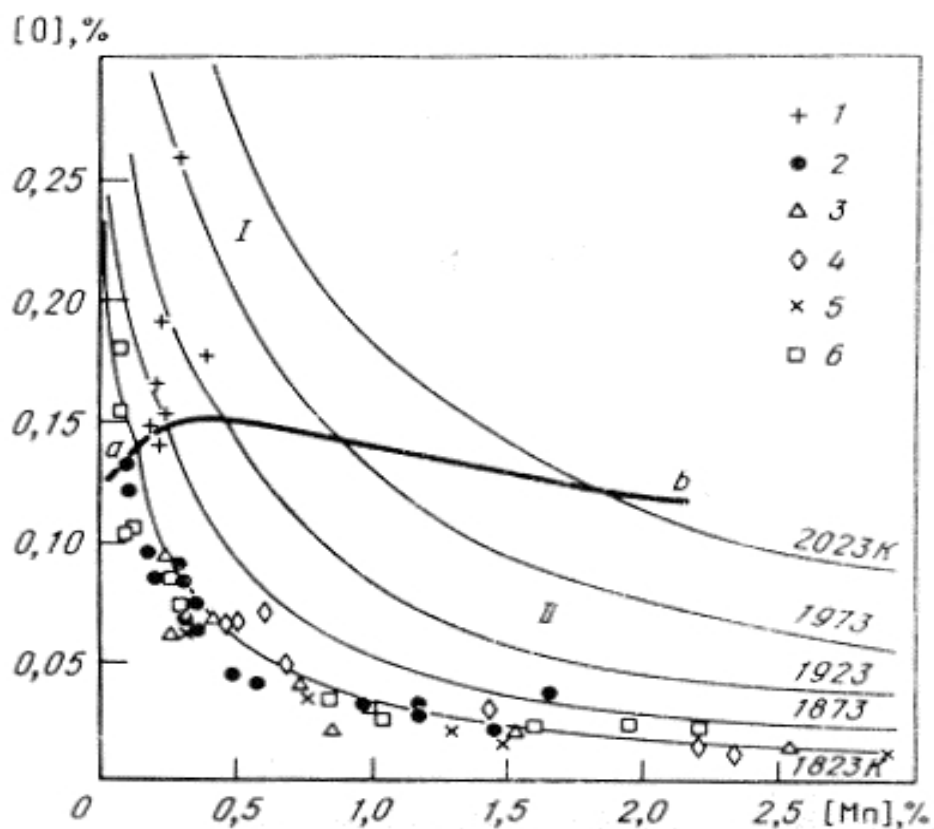


Рис. 1.8. ПРКМ
системы Fe-Mn-O
согласно
Г.Г. Михайлову [5]

На линии $a-b$ (рис. 1.8) показаны составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким и твердым растворами оксидов железа и марганца. В области I определены составы металлического расплава, находящегося в равновесии с оксидными расплавами, а в области II – составы металла, находящегося в равновесии с твердыми растворами оксидов. На этом рисунке приведены также результаты экспериментальных исследований различных авторов.

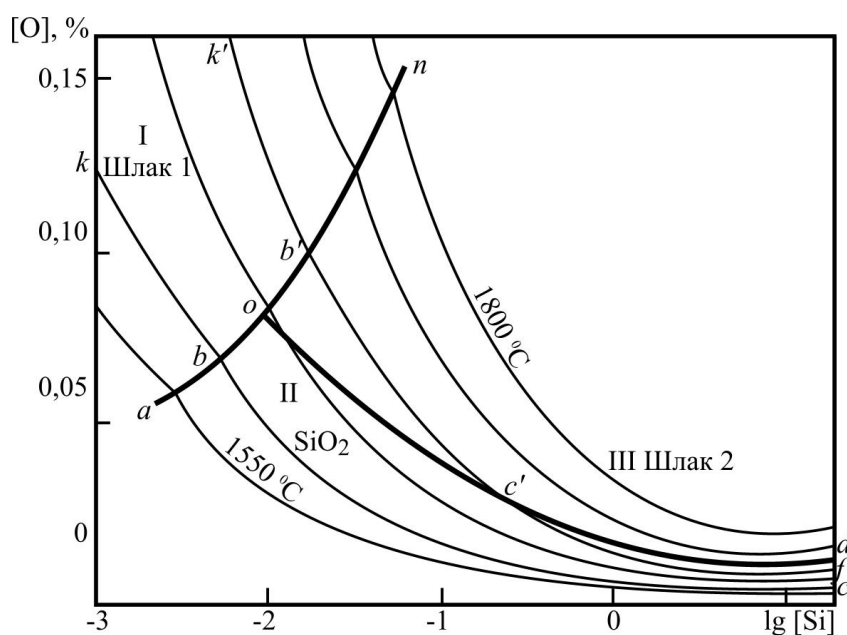


Рис. 1.9. ПРКМ системы
Fe-Si-O согласно
Г.Г. Михайлову [5]

Несколько более сложная картина фазовых равновесий наблюдается в системе Fe–Si–O (рис. 1.9 [5]). В точке *o* на этой диаграмме задан состав металла, находящегося в равновесии с кристобалитом и двумя жидкими шлаками. На линии *ao* заданы составы металла, равновесного с твердым кремнеземом и жидким шлаком 1. На линии *on* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1 и жидким шлаком 2. На линии *ob* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 2 и кремнеземом. В области I заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, в области II с твердым кремнеземом, в области III – с жидким шлаком 2. Интересно проследить за структурой изотермы раскислительной способности кремния. При 1600°C на линии *kb* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, на линии *bc* – составы металла, равновесного с твердым кремнеземом. При 1700°C на участке *k'b'* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, на участке *b'c'* – с жидким шлаком 2 и на участке *c'f'* – с твердым кристобалитом. “Из рис. видно, что при 1600 °C жидкие оксидные включения могут находиться в равновесии с металлом при незначительных концентрациях кремния (до 0,01 %).” [5, с.26, 27].

Фиксируя температуру или концентрации некоторых компонентов металлического расплава можно представлять на плоскости ПРKM более сложных (четырёх-, пятиэлементных и т.д.) систем.

Изотермы раскисления железных расплавов и ранее в некоторых случаях изображались на графиках, отражающих вещества, которые образуются в системе в ходе раскисления (примеры, заимствованные из книги И.С. Куликова [90], представлены на рис. 1.10).

Однако именно в работах Г.Г. Михайлова использование диаграмм состояния такого типа впервые нашло полноценное теоретическое обоснование. Впервые, используя данный подход, проведены обобщение и систематизация литературных данных в виде диаграмм состояния, связывающих состав жидкого металла с составом равновесных неметаллических фаз, что позволило с единых термодинамических позиций рассмотреть многообразие процессов взаимодействия компонентов в сложных металлургических системах (металл – шлак – газ – твердые фазы), обоснованно выбрать составы лигатур для комплексного раскисления и модифицирования неметаллических включений в стали.

Вопрос о том, можно ли считать ПРKM особым видом диаграмм состояния, необходимо рассмотреть более подробно. Является ли ПРKM диаграммой состояния? И в чём проявляется особенность ПРKM как вида диаграмм состояния?

Можно показать, как в ходе эквивалентных преобразований ПРKM легко могут быть приведены к традиционному виду p – T – x диаграмм многокомпонентных систем в той их области, которая графически демонстрирует интересные для нас равновесия жидкого металла с сопряжёнными с ним фазами. Результаты использования различных методик численного

расчёта координат ПРКМ без труда могут быть представлены в виде традиционных p - T - x диаграмм многокомпонентных систем. Однако в этом случае они существенно теряют в наглядности, и их использование для анализа технологических процессов (прежде всего пирометаллургических, но не только) будет затруднено.

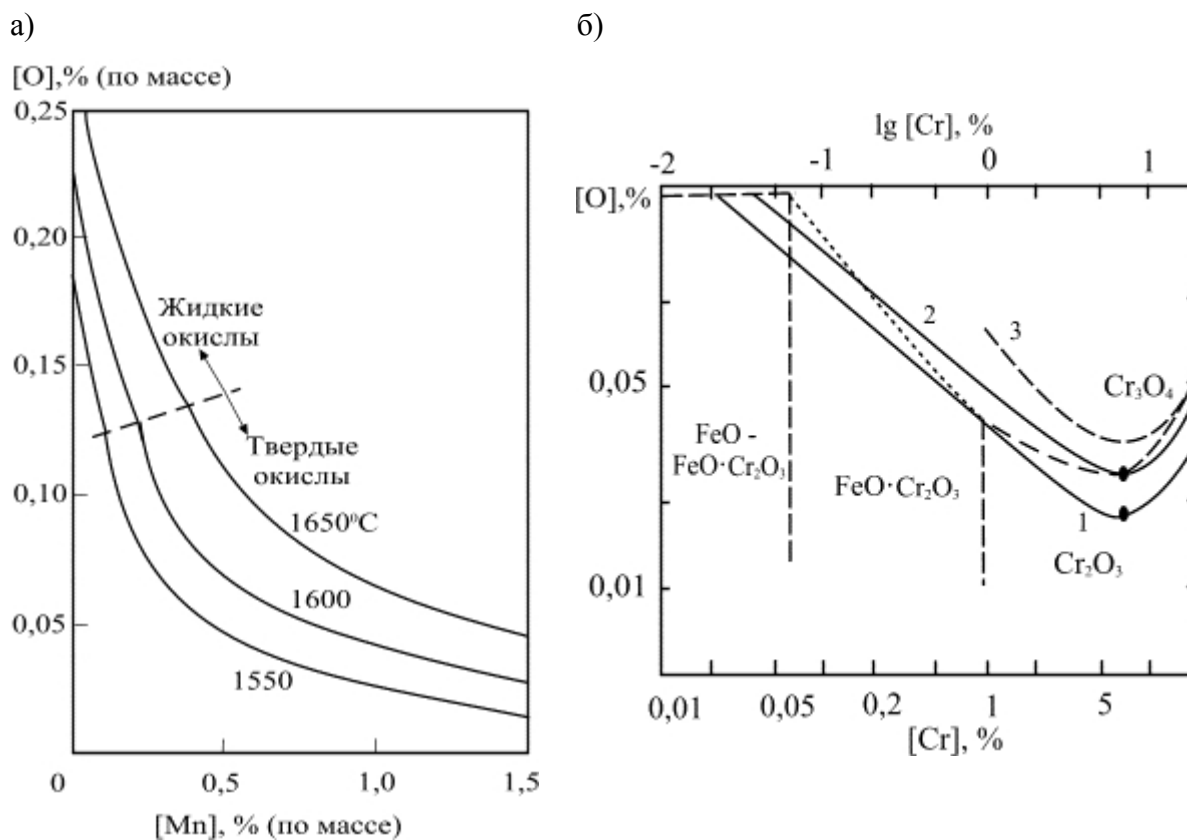


Рис. 1.10. Диаграммы из книги И.С. Куликова [90].

а – Содержания кислорода и марганца в железе в равновесии с жидкими или твёрдыми растворами FeO-MnO .

б – Изотермы кислорода в железе в зависимости от концентрации хрома при 1600 °C

Ключевой особенностью ПРКМ как вида диаграмм состояния является специфическое поле, на которое проецируется многомерный рисунок многокомпонентной диаграммы. К подобного рода особым разновидностям диаграмм состояния относятся и упоминавшиеся выше диаграммы парциальных давлений (при построении которых диаграмма проецируется на поле составов газообразной составляющей системы), а также общеизвестные поверхности солидуса и ликвидуса.

Специфичность используемого подхода к построению диаграмм состояния – ПРКМ в том, что для удобства восприятия и использования результатов работы используется не очень широко распространённая форма графического представления фазовой диаграммы – проекция диаграммы состояния (её части, включающей металлический расплав и сопряжённые с ним

фазы) на плоскость составов металлического расплава как части сложной многофазной системы.

Особого внимания заслуживает вопрос о выполнении правила фаз Гиббса при построении ПРКМ.

Правило определяет соотношение между числом фаз (Φ), независимых компонентов (K , число входящих в систему индивидуальных веществ за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества), внешних переменных (Π) и числом степеней свободы или вариантности (C) термодинамической системы, находящейся в равновесии, и может быть записано следующим образом:

$$C = K + \Pi - \Phi. \quad (1.4)$$

Если в системе существуют две переменные (температура и давление), одинаковые для всех фаз, правило будет выглядеть следующим образом:

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (1.5)$$

В случае, когда давление в системе фиксировано, правило фаз Гиббса запишется как:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (1.6)$$

Также правило фаз может быть фактически сведено к уравнению (1.6) в случае, когда принимается допущение, что систему составляют только конденсированные фазы.

Наконец, подобное (1.6) выражение получается, когда существование газовой фазы не только не исключается, но и предполагается как обязательное. При этом принимается, что состав газовой фазы однозначно задаётся составом конденсированных фаз. Для парциального давления каждого компонента в составе газа можно написать уравнение его испарения или образования из компонентов конденсированных фаз и, таким образом, число независимых компонентов (K) не увеличивается. Если наличие газовой фазы, удовлетворяющей этому условию, обязательно, число фаз, которые могут исчезать или появляться в системе в зависимости от условий:

$$\Phi' = \Phi - 1.$$

Выражение (1.5) может быть записано как

$$C = K + 2 - (\Phi' + 1).$$

и мы получаем подобное выражению (1.6) выражение:

$$C = K + 1 - \Phi' \quad (1.7)$$

где Φ' – число конденсированных фаз в системе.

Если в системе фиксированы температура и давление (или все фазы конденсированы, или наличие газовой фазы обязательно), количество степеней свободы связано с количествами фаз и компонентов таким образом:

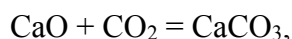
$$C = K - \Phi. \quad (1.8)$$

Зачастую в ходе анализа многокомпонентных систем выбор независимых компонентов и определение их числа не является строго однозначной процедурой, хотя и не вполне произволен. В системах с участием металлического расплава, в рамках которого в атомарной форме присутствуют атомы всех имеющихся в наличии элементов, в качестве независимых компонентов удобно использовать элементы-компоненты металлического расплава.

Действительно, в соответствии с определением, число независимых компонентов равно числу индивидуальных веществ, слагающих систему, за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества. Если в составе металлического расплава присутствуют все элементы, которые имеются в наличии в системе, то для любого сложного соединения вне металлического расплава может быть записано уравнение химической реакции образования этого соединения из компонентов металла. И, следовательно, все сложные соединения, сколько бы их в системе ни было, мы можем априори исключить из числа независимых компонентов.

Все простые вещества, находящиеся вне металлического расплава мы также можем исключить из числа независимых компонентов, поскольку для каждого из них мы можем записать подобное уравнению химической реакции уравнение процесса перехода атомов между простым веществом и металлическим расплавом (уравнение растворения индивидуального простого вещества в металле).

Необходимо оговорить, что приравнивание числа независимых компонентов к числу элементов, атомы которых присутствуют в системе, справедливо далеко не для каждой системы. Если мы рассматриваем систему, в которой присутствуют CaO , CO_2 и CaCO_3 , и реализуется равновесие



то в условиях практического отсутствия в этой системе реагирующих между собой простых веществ, металлического расплава сложного состава или газовой смеси, компоненты которой реагировали бы между собой, в этой системе насчитывается два независимых компонента (хотя вещества, слагающие систему, состоят из атомов трёх разных элементов).

Наличие металлического расплава, включающего в себя все элементы системы, радикально упрощает расчёт числа независимых компонентов.

Для системы, металлический расплав которой включает три элемента ($K = 3$) и появлением/исчезновением газовой фазы в которой можно пренебречь, на диаграмме ПРКМ возможны три варианта:

1) точка ($C = 0$) равновесия металлического расплава с тремя сложными конденсированными фазами ($\Phi = 1 + 3 = 4$). Уравнение (1.6) или (1.7) в этом случае выполняется, при этом имея следующий вид: $0 = 3 + 1 - 4$;

2) линия ($C = 1$) сосуществования металлического расплава с двумя сопряжёнными с ним фазами ($\Phi = 1 + 2 = 3$). Уравнения (1.6) или (1.7) имеют следующий вид: $1 = 3 + 1 - 3$;

3) область ($C = 2$) сосуществования металлического расплава с ещё одной конденсированной фазой ($\Phi = 1 + 1 = 2$). Уравнения (1.6) или (1.7) имеют следующий вид: $2 = 3 + 1 - 2$.

Если рассматривается система, металлический расплав которой включает четыре элемента ($K = 4$) и давление в которой фиксировано, в системе появляется дополнительное измерение и поэтому корректное графическое отражение картины реализующихся фазовых равновесий на плоскости требует фиксирования температуры (и в этом случае диаграмма сведётся к своему изотермическому сечению) либо фиксирования концентрации одного из компонентов (сечение постоянной концентрации одного из компонентов).

В первом случае правило фаз принимает вид уравнения (1.8). Во втором, необходимо учитывать, что число компонентов (K) в формуле правила фаз фактически демонстрирует число внутренних переменных в системе, т.е. число компонентов, концентрация которых в системе меняется. И, фиксируя концентрацию одного из компонентов в системе, приходим к следующему виду уравнения правила фаз:

$$C = (K - 1) + 1 - \Phi. \quad (1.9)$$

При этом для корректного следования правилу фаз в таком виде необходимо фиксировать концентрацию компонента в системе в целом. Однако с точки зрения трудностей процедуры расчёта, а также потребностей дальнейшего использования диаграмм удобно фиксировать концентрацию компонента лишь в металлическом расплаве. Такой подход эквивалентен фиксированию концентрации в системе в целом, если компонент, о котором идёт речь, присутствует только в металлической фазе. Т.е., если в состав сопряжённых с расплавом фаз этот компонент (химический элемент) не входит.

Это условие должно выполняться, по крайней мере, в той области концентраций исследуемой системы, для которой строится данная ПРКМ.

В качестве приближения в некоторых случаях может быть допустим подход, в соответствии с которым количества сопряжённых с металлическим расплавом фаз бесконечно малы в сравнении с количеством расплава (подобная ситуация реализуется, например, в случае образования небольших количеств неметаллических включений в металлическом расплаве). В этом случае концентрации компонента в системе и в металлическом расплаве будут практически равны.

При использовании такого приближения необходимо помнить о границах его оправданного и допустимого применения.

Как обстоит дело с соблюдением правила фаз в системе, состоящей из 4 элементов, демонстрирует таблица 1.3.

В общем случае, если принять, что давление газа не влияет на реализующиеся в системе равновесия, и если количество элементов, составляющих систему, больше трёх, отображение диаграммы на плоскости требует фиксирования концентраций числа компонентов, равного n для системы из $(n+3)$ элементов или фиксирования концентраций $(n-1)$ компонентов и температуры.

Таблица 1.3.

Расчёт вариантности сечений четырёхкомпонентной системы

	Изотермическое сечение	Сечение постоянной концентрации одного из компонентов
Вид правила фаз Гиббса	$C = K - \Phi$	$C = (K - 1) + 1 - \Phi$
Точка невариантного равновесия	$0 = 4 - (1 + 3)$	$0 = (4 - 1) + 1 - (1 + 3)$
Линия моновариантного равновесия	$1 = 4 - (1 + 2)$	$1 = (4 - 1) + 1 - (1 + 2)$
Область (поле) бивариантного равновесия	$2 = 4 - (1 + 1)$	$2 = (4 - 1) + 1 - (1 + 1)$

Знание координат ПРКМ не только позволяет решать задачи рационального раскисления, но и позволяет обоснованно определять составы комплексных сплавов для рафинирования и легирования, устанавливать пределы рафинирующего действия технологических добавок и последовательность чередования неметаллических фаз при изменении состава металла или температуры.

К настоящему времени диаграммы ПРКМ построены практически для всех систем, которые могут представлять интерес для анализа различных процессов производства стали. Аналогичного систематического исследования систем, включающих расплавы на основе цветных металлов, до настоящего времени проведено не было.

Несмотря на это, историю попыток применения данного подхода к анализу систем с участием различных цветных металлов можно проследить, начиная с середины XX века. Диаграммы, которые можно назвать поверхностями растворимости компонентов в металле, были в разное время построены для систем на основе свинца, алюминия, кобальта и никеля.

Скажем, диаграммы для систем на основе свинца, приведённые в книге [80], именуются авторами “свинцовый угол диаграммы состояния системы ...”. Примером такого рода диаграмм может служить диаграмма, представленная на рис. 1.11.

Изображённая на этом рисунке диаграмма системы Pb–Cu–Sn содержит изотермы, характеризующие совместную растворимость элементов примесей (меди и олова) в металлическом расплаве на основе свинца (I). Помимо этого, на диаграмме обозначены политермические границы, разделяющие области составов металла, находящегося в равновесии

с различными, сопряжёнными с жидким металлом, фазами (металлической медью и интерметаллическими соединениями – δ и ε -фазами). Т.е. диаграмма содержит основные элементы, характерные для ПРКМ. Аналогичные диаграммы, построенные ранее для других систем на основе свинца (Pb–Ag–Zn и Pb–Cu–S), будут рассмотрены в рамках главы 6.

Подобные диаграммы для систем, включающих расплав алюминия, содержащиеся, например, в справочнике [91], называются авторами “поверхности ликвидуса системы...” (примеры на рис. 1.12 и 1.13), в справочнике [92] принципиально такие же диаграммы носят название “проекция поверхностей ликвидуса системы”, а в обзоре [93] автор статьи называет такие диаграммы (для системы Fe–Al–Ti–O) “inclusion diagram...”, т.е. “диаграмма включений”.

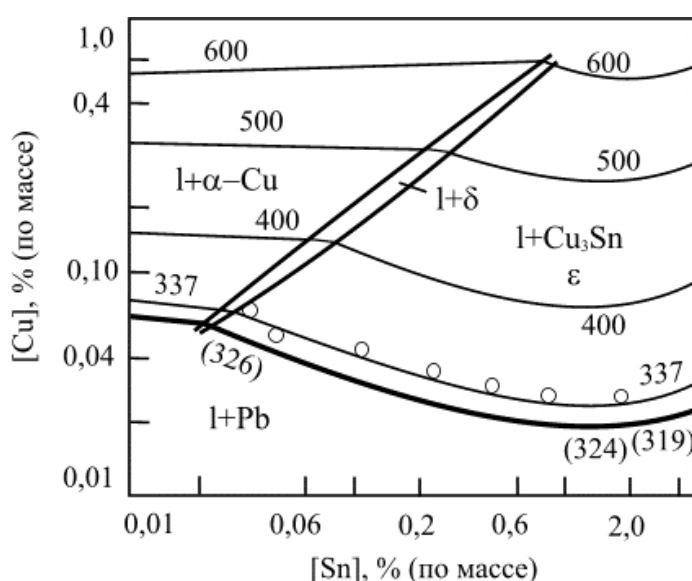


Рис. 1.11. Свинцовый угол диаграммы состояния системы Pb–Cu–Sn [80]

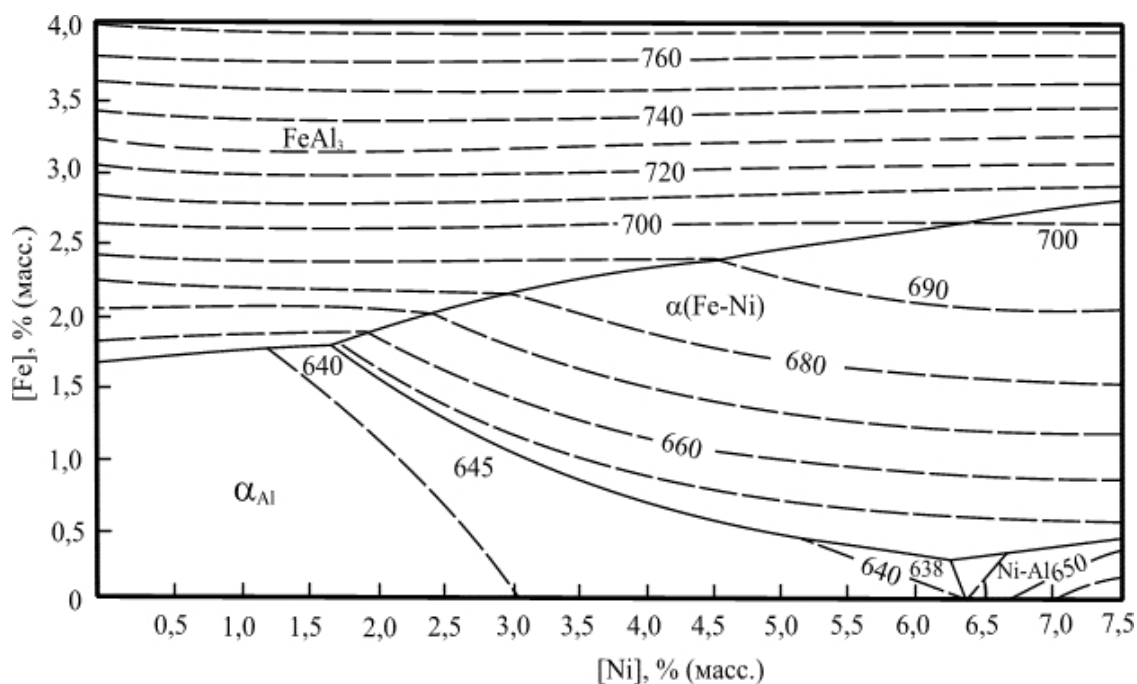


Рис. 1.12. Поверхность ликвидуса системы Al–Fe–Ni [91]

Диаграммы данного типа для двух систем на основе расплава кобальта, построенные в работе Белова и Новохатского [94], о которых ещё пойдёт речь в главе 4, названы просто: “диаграмма раскисления кобальта (алюминием или кремнием)”.

Наконец, говоря о применении методики построения ПРКМ для систем, включающих расплавы цветных металлов, нельзя не указать на работу [95], авторами которой исследованы фазовые равновесия в системе Ni–Cr–Ti–Al–O при температуре 1600°C (рис. 1.14).

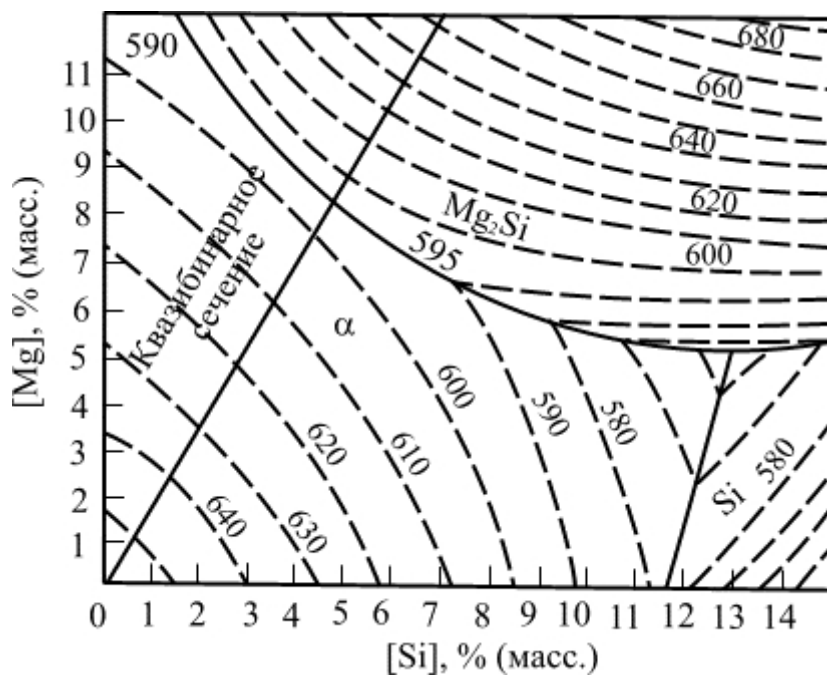


Рис. 1.13. Поверхность ликвидуса системы Al–Si–Mg [91]

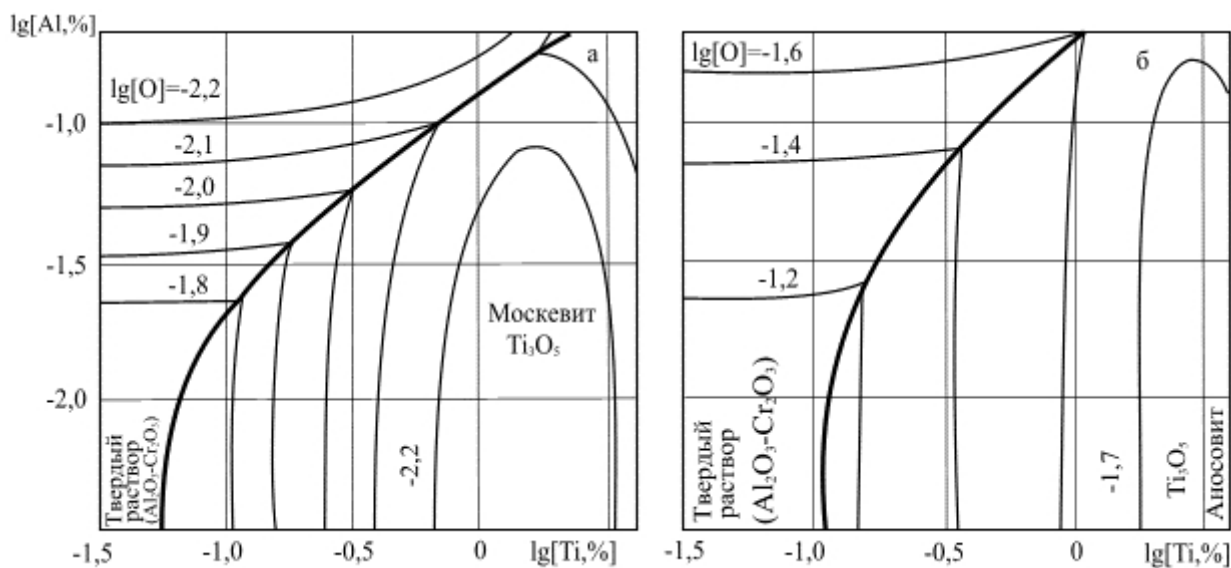


Рис. 1.14. ПРКМ системы Ni–Cr–Ti–Al–O при 1600 °C [95]

1.6. Основные результаты и выводы

Метод построения ПРКМ проанализирован в контексте исследований термодинамических особенностей пирометаллургических процессов цветной металлургии, а также в контексте современного уровня развития методов и приёмов термодинамического моделирования. Показана связь ПРКМ с диаграммами состояния других типов. Продемонстрирована корректность и целесообразность использования метода анализа высокотемпературных систем посредством построения ПРКМ. Вместе с тем показано, что расширение области применения данного метода для систем, включающих расплавы цветных металлов, требует решения сложных задач, относящихся к совершенствованию методик расчёта термодинамических характеристик исследуемых систем, к пополнению параметрической базы таких расчётов, методам и формам представления результатов расчётов, использованию результатов расчётов для анализа разнообразных технологических процессов, а также к методам экспериментальной проверки результатов расчёта.

Цель последующих работ сформулирована следующим образом – систематическое описание термодинамики гетерогенных химических реакций с участием компонентов металлических расплавов, построение фазовых диаграмм систем, включающих металлические расплавы, и установление закономерностей в чередовании фаз, сопряжённых с металлическими расплавами. В связи с этим были поставлены следующие задачи.

1. Обобщение и систематизация информации по термодинамике реакций взаимодействия компонентов различных металлических расплавов с образованием сопряжённых (как правило, сложных) фаз.

2. Разработка и развитие методов расчёта основных термодинамических параметров процессов взаимодействия “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы” для различных металлов.

3. Подбор и оптимизация значений термодинамических характеристик процессов взаимодействия в системах “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы”.

4. Разработка диаграмм состояния жидких металлов, равновесных с образующимися сопряжёнными фазами. Развитие приёмов визуализации результатов расчёта.

5. Разработка методик экспериментальной проверки результатов расчёта в исследуемых системах с учётом особенностей каждой системы. Проведение экспериментальной проверки рассчитанных диаграмм. Получение дополнительных данных по фазовым равновесиям, реализующимся в исследуемых системах.

6. Термодинамический анализ ряда технологических процессов, связанных с существованием металлических расплавов, при помощи построенных диаграмм.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Me–R–X (НА ПРИМЕРЕ Cu–Ni–O)

2.1. Термодинамика бинарных разрезов системы Cu–Ni–O

2.1.1. Система Cu–O

Информация по системе Cu–O лежит в основе анализа пирометаллургических процессов производства меди и её сплавов, в связи с чем её исследования начались еще в начале XX века [96].

Было обнаружено, что в этой системе присутствуют два конгруэнтно плавящихся оксида (Cu_2O и CuO). Уже результаты ранних исследований диаграммы состояния Cu–O позволили обнаружить широкую область расслаивания жидких расплавов кислорода в меди и оксида меди, однако авторы этих исследований считали, что купол расслаивания замыкается при температурах выше 1400°C (данные Kohlmeyer E.J. и Sprenger K.V., 1948; Osterwald J., 1968).

Развитие метода ЭДС способствовало проведению более подробного исследования этой системы с 70-х годов XX века и до настоящего времени (Gerlach J., Osterwald J., Stichel W., 1968; Santandler N.H., Kubaschewski O., 1975; Kayahara Y. с соавторами, 1981, и, наконец, Neumann J.P., Zhong T., Chang Y.A.). Результаты исследований 70-80-х годов XX века были обобщены, например, в работе R.A. Schmid [97].

Исследования системы в условиях преобладания в системе меди позволили подробно изучить предельную растворимость кислорода в медном расплаве. Большинство авторов сходятся во мнении, что растворимость кислорода в чистой меди при 1200°C составляет величину порядка 1,5 % мас.

В справочнике [98] приводится полученная по данным о положении кривой ликвидуса диаграммы состояния зависимость концентрации кислорода в расплаве меди от температуры:

$$\lg [\% \text{O}]_{\max} = -10\,090/T + 7,17.$$

Согласно [99] растворимость кислорода в меди при температурах $865\text{--}1216^\circ\text{C}$ описывается уравнением:

$$\lg [\% \text{O}]_{\max} = -9260/T + 6,55,$$

а для $T=1083\text{--}1233^\circ\text{C}$ уравнением [90]

$$\lg [\% \text{O}]_{\max} = -6500/T + 4,468.$$

Величина предельной растворимости кислорода в медном расплаве определяется термодинамической возможностью образования самостоятельной оксидной фазы. Экспериментально определённое значение энтальпии растворения кислорода в расплаве меди составляет относительно небольшую величину. Например, по данным, цитируемым в [10],

$\Delta H_p = 77,7$ кДж/моль. Поэтому предельная растворимость кислорода в меди, находящейся в равновесии с твердым Cu_2O выше, чем, например, для расплавов железа (0,23 % мас.), никеля (0,64 % мас.) при 1327 °С, для которых значения ΔH_p соответственно равны 180,9 и 97,27 кДж/моль [10].

Авторы [10] считают дискуссионным вопрос о форме существования кислорода в медном расплаве. О.А. Есин и П.В. Гельд [100] утверждают, что газы при их растворении в металлах диссоциируют на атомы и образуют в расплаве структурные группировки с частицами металла (в системе Cu-O это должны быть оксидные группировки). Результаты экспериментов указывают на то, что растворенные элементы входят в структурные комплексы металла в виде отдельных атомов.

Если давление кислорода достаточно низко и концентрация его в медном расплаве невысока, выполняется (рис. 2.1) закон Сиверта:

$$S_{[\text{O}]} = K P^{1/2} \text{O}_2,$$

где: S – равновесная концентрация кислорода в расплаве; K – коэффициент пропорциональности.

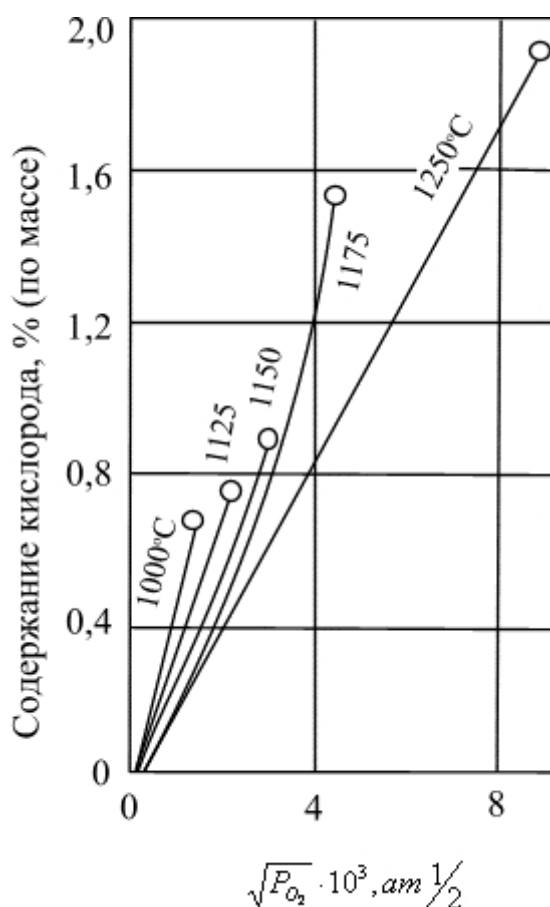
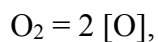


Рис. 2.1. Влияние давления и температуры на растворимость кислорода в жидкой меди по данным, приведённым в работе [10]

Это свидетельствует в пользу мнения, что ассимиляция кислорода расплавом меди протекает по схеме:



и кислород растворяется в атомарной форме.

Процесс растворения кислорода в меди по такой реакции характеризуется изменением свободной энергии, определяемой по формуле:

$$\Delta G^\circ = -RT \lg (\gamma_{\text{O}}[\text{O}] / P^{1/2} \text{O}_2).$$

Экспериментальные значения $\Delta G^\circ_{\text{O}}$, полученные для разбавленных растворов кислорода (1% ат.) по данным, цитируемым [10], описываются уравнением:

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -159,0 + 0,02 T, \text{ кДж/моль},$$

В книге В.М. Чурсина [16] приводятся следующие данные различных авторов о температурных зависимостях значений энергии Гиббса, определенных по экспериментальным данным для разбавленных растворов кислорода в меди (1 ат. %), кДж/моль:

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -158,26 + 0,0277T (1083-1233 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ (K. Sano и H. Sakao);}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -146,6 + 0,018T (1110-1420 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ (W. Fischer и W. Ackermann);}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -166,0 + 0,0198T (1083-1233 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ (M.M.A. El-Naggar и N.A.D. Parlee);}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -182,0 + 0,0467T (1083-1233 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ (T.C. Wilder).}$$

По данным Б.А. Пичугина и самого В.М. Чурсина, величина $\Delta G^\circ_{\text{O}}$, полученная методом э.д.с., практически совпадает с приведёнными выше данными и соответствует:

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = -159,0 + 0,02T \text{ кДж/моль}.$$

В работах [97, 101] приводится большое число графических температурных зависимостей $\Delta G^\circ_{\text{O}}$, определённых по данным различных исследователей.

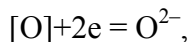
Для реакции взаимодействия меди с кислородом



авторы [10] указывают на существование при $T > 1229^\circ\text{C}$ следующей зависимости:

$$\Delta G^\circ_{\text{O}} = 69720 - 48,98 T, \text{ Дж}$$

Авторы работы [10] считают, что если предположить ионизацию атомарного кислорода после его растворения в металле:



становится возможно его существование в расплаве меди в форме аниона.

Считают, что сравнительно низкие значения $\Delta G^\circ_{\text{O}}$ в расчете на одну связь кислорода с медью и высокие абсолютные значения параметров взаимодействия примесей с растворенным кислородом свидетельствуют в пользу предположения о слабой связи меди с кислородом. Поэтому, делают вывод авторы [10], растворение кислорода в меди вероятнее всего происходит в форме аниона O^{2-} .

Согласно мнению Чурсина В. М. [16], кислород в медном расплаве находится в виде комплексов из связанных ионов Cu^+ и O^{2-} , которые непрочны связаны с окружающими их

ионами меди. Предполагается [16] следующий механизм образования Cu_2O . При низких концентрациях растворенного кислорода в расплаве меди связи внутри таких группировок не являются насыщенными, однако в процессе увеличения концентрации кислорода связи локализуются и при достижении определенной концентрации насыщаются, в результате чего и образуется химическое соединение Cu_2O . Таким образом, при достижении предельной растворимости кислорода в медном расплаве Cu_2O выделяется в самостоятельную фазу. По мнению авторов [10] о тенденции к локализации связей в рамках предлагаемого механизма может свидетельствовать цитируемое ими мнение Б.М. Лепинских [102] о росте локальной электронной плотности вокруг атома кислорода в жидких металлах в результате переноса электрона с атома металла на атом неметалла.

Авторы работы [101], анализируя результаты ряда авторов, приходят к выводу о том, что кислород находится в медных расплавах в виде аниона со среднестатистическим зарядом -1 . Поэтому в расплаве $\text{Cu}-\text{O}$, при концентрации кислорода близкой к насыщению, наличие участков объема со структурными единицами, соответствующими формуле Cu_2O , представляется авторам [101] наиболее вероятным.

Известно, что на окислительной стадии рафинирования меди содержание кислорода в металле может достигать 0,9% мас. Для таких высоких концентраций по данным авторов работы [103] наблюдается заметное отклонение от закона Генри.

В рамках этой работы изучалась активность кислорода в жидкой меди. Установлено, что в расплаве чистой меди поведение растворённого кислорода характеризуется отрицательным отклонением от закона Генри (рис. 2.2). При этом коэффициент активности кислорода уменьшается с увеличением концентрации кислорода и понижением температуры расплава.

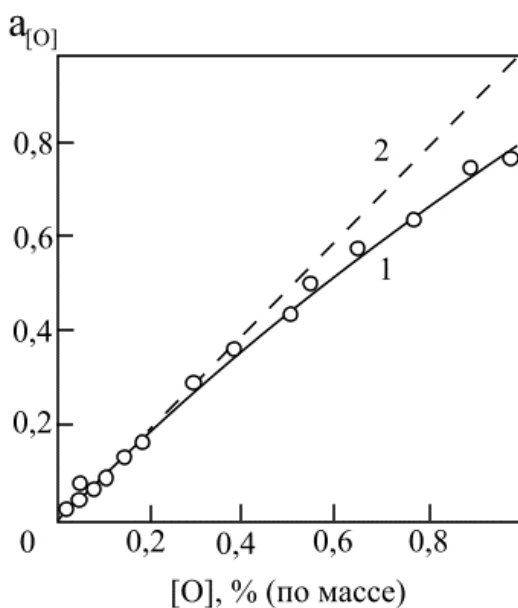


Рис. 2.2. Зависимость между концентрацией и активностью кислорода в жидкой меди по данным работы [103]. 1 – экспериментальные данные, 1200°C; 2 – зависимость согласно закону Генри

В соответствии с полученными экспериментальными результатами можно записать следующее выражение для параметра взаимодействия первого порядка:

$$\epsilon_{\text{O}}^{\text{O}} = -630/T + 0,327.$$

Один из авторов этой работы, в своей книге [16] утверждает, что для концентраций кислорода 0,1–0,2 мас. %, (которые типичны для нераскисленной меди при её выплавке в промышленных печах), можно принять коэффициент активности кислорода практически равным единице. Существенные отрицательные отклонения от закона Генри наблюдаются при концентрациях кислорода 0,5 мас. % и выше, а при повышении концентрации до близких к предельному содержанию кислорода коэффициент активности значительно меньше единицы.

Результаты работы [103] лежат в русле результатов достаточно большого числа аналогичных работ. Так, расчетные значения γ_{O} и параметра самовзаимодействия кислорода в меди $\epsilon_{\text{O}}^{\text{O}}$, полученные в ходе обработки экспериментальных данных T. Du и Y. Sun, для однопроцентного раствора соответственно равны 0,12 и –4,98 для $T=1200^{\circ}\text{C}$, 0,10 и –5,35 для 1100°C [10]. Для расчета коэффициента активности кислорода при бесконечном разбавлении раствора и температурах 1070–1500 °C этими авторами предлагается использовать уравнение:

$$\lg \gamma_{\text{O}} = -8913/T + 4,52.$$

Авторы работы [104], используя промышленный датчик окисленности ДОС-11 и электролитическую медь марки ос.ч. чистотой 99,999 мас. %, определили величины a_{O} и γ_{O} , значения которых для некоторых концентраций кислорода в меди, заимствованные из работы [10], представлены в табл. 2.1.

Для насыщенных растворов кислорода (1,19–3,49 [O] мас. %, 1150–1250 °C), авторами [105] получена температурная зависимость активности кислорода и параметра его самовлияния в жидкой меди, находящейся в равновесии с твердым Cu_2O :

$$\lg \gamma_{\text{O}} = -4220/T + 2,753$$

$$\epsilon_{\text{O}}^{\text{O}} = -1834/T + 1,042.$$

Таблица 2.1.

Активность и коэффициент активности кислорода в зависимости от содержания кислорода [O], мас. % в жидкой меди при 1200 °C [10]

[O], мас. %	x_{O}	a_{O}	γ_{O}
0,416	$5,274 \cdot 10^{-3}$	$0,5708 \cdot 10^{-3}$	0,090
0,560	$2,186 \cdot 10^{-2}$	$0,2012 \cdot 10^{-2}$	0,092
0,607	$2,868 \cdot 10^{-2}$	$0,1860 \cdot 10^{-2}$	0,079
0,737	$2,861 \cdot 10^{-2}$	$0,2356 \cdot 10^{-2}$	0,082
0,846	$3,277 \cdot 10^{-2}$	$0,2549 \cdot 10^{-2}$	0,078
0,919	$3,552 \cdot 10^{-2}$	$0,2983 \cdot 10^{-2}$	0,084

Говоря о скорости распространения кислорода в медном расплаве можно сослаться на наблюдения [16, 106] процесса окислительного рафинирования меди, согласно которым при вдувании воздуха в медь, кислород, абсорбирующийся металлом в месте подвода воздуха, в течение считанных секунд распространяется по всей ванне. На этот процесс, кроме диффузии, влияет и интенсивность механического перемешивания, но, как отмечается в работе [107], роль диффузии весьма велика.

Автор [16] приводит данные К.Е. Oberg и др. о температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода в меди для интервала температур 1100–1350 °С (метод э.д.с.):

$$D_O^{Cu} = 6,9 \cdot 10^{-3} \exp(-12900/RT) \text{ см}^2/\text{с} \text{ (1373–1623 K)}.$$

Наряду с большим количеством экспериментальных исследований системы Cu–O (помимо перечисленных работ стоит упомянуть ещё работы [108–120], в рамках которых исследовались различные аспекты взаимодействия медного расплава с кислородом) неоднократно предпринимались и попытки термодинамического моделирования этой системы. Так R.A. Schmid [97] для анализа системы Cu–O использовал модель растворов с уравнениями четвёртого порядка. В качестве компонентов расплава приняты: Cu, Cu₂O и O. В ходе моделирования автор рассчитал 14 эмпирических коэффициентов. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных продемонстрировало их хорошее совпадение во всем интервале температур и концентраций, вплоть до CuO.

Впрочем, критическое рассмотрение проделанной Schmid работы, выполненное авторами [101], позволило им придти к заключению, что область монотектики (T = 1220°C) модель Schmid описывает неудовлетворительно. Кроме того, согласно [101], модель обладает рядом особенностей, которые не позволяют использовать ее напрямую для моделирования реальных шлаковых расплавов. Указывается например на то, что для практических расчетов достаточно описать только часть диаграммы Cu–O до 33,3 ат. % кислорода, поскольку правее этой точки парциальное давление кислорода становится выше 1 атм, что не реализуется ни в одном промышленном процессе. Поэтому, согласно [101], с практической точки зрения определение значений параметров взаимодействия Cu₂O–O и Cu₂O представляется нецелесообразным.

Авторами [101] (М.Л. Сорокиным с соавторами) для построения диаграммы состояния систем Cu–Cu₂O применён подход, связанный с использованием модели ассоциированных растворов совместно с модифицированными уравнениями Маргулеса четвёртого порядка. Последний подход позволил удовлетворительно описать систему Cu–Cu₂O. Результаты расчета, сопоставленные с экспериментальными данными ряда авторов, представлены на рисунках. Помимо диаграммы состояния исследованной системы авторы рассчитали активности компонентов (Cu, Cu₂O и CuO) в жидкой меди как выше, так и ниже области расслаивания (рис.

2.3). Отмечено, что характер изменения активностей сохраняется по обе стороны границы расслаивания.

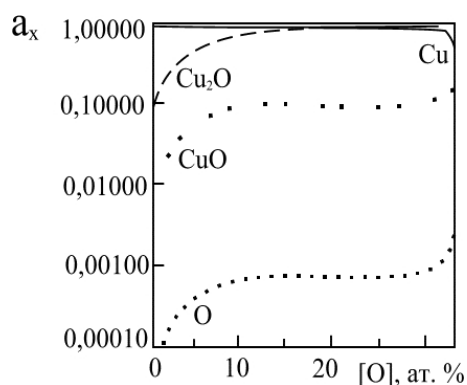


Рис. 2.3. Зависимость активности компонентов расплава от его состава при 1369 °C

Для широкого интервала концентраций кислорода и температуры рассчитаны изотермы парциального давления кислорода (рис. 2.4), включающие экспериментальные значения [103]. Построенная авторами модель позволила им также рассчитать p - T диаграмму системы Cu–O (рис. 2.5).

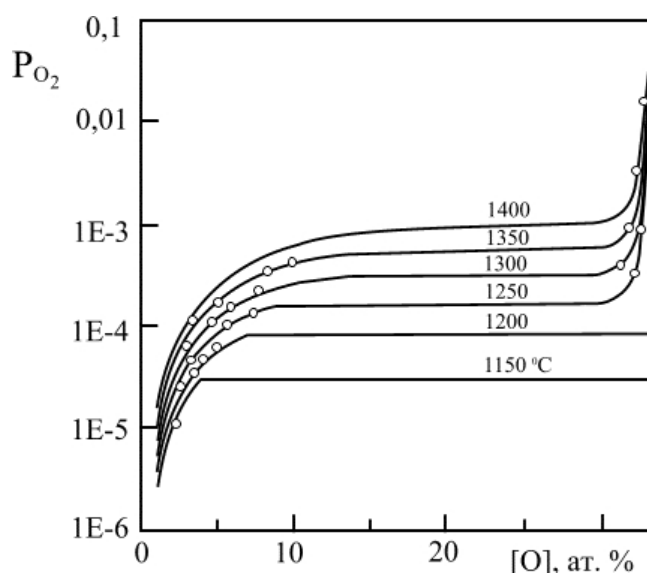


Рис. 2.4. Зависимости парциального давления кислорода от его концентрации в расплаве для различных температур [101]

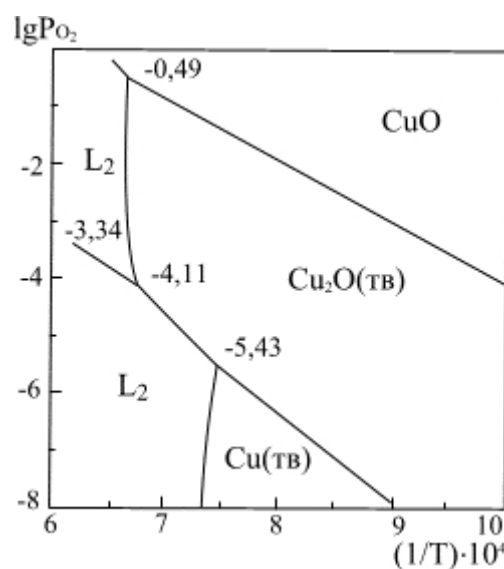


Рис. 2.5. p - T диаграмма системы Cu–O [101]. L_1 и L_2 – расплавы с повышенным и пониженным содержанием кислорода соответственно

В рамках подхода CALPHAD были выполнены и другие исследования [121, 122].

D. Shishin и S. Decterov в 2012 г. опубликовали работу [123], частью которой стало построение диаграммы фазовых равновесий в системе Cu–O. Для моделирования концентрационных зависимостей ΔG конденсированных фаз переменного состава использовано квазихимическое приближение.

Интересные исследования в области термодинамического моделирования системы Cu–O проведены Г.К. Моисеевым и Н.А. Ватолиным [124, 125]. В частности, эти авторы, используя данные ИВТАНТЕРМО, применяя программный комплекс АСТРА 4, построили p–T диаграммы систем CuO + O₂ (рис. 2.6) и CuO + Ag. При этом авторы рассматривали возможность существования таких необычных оксидов, как Cu₂O₃, Cu₃O₂, Cu₄O₃ [124, 126]. Однако представления о существовании таких соединений не являются сколько-нибудь распространёнными в научной литературе, поэтому в ходе настоящей работы возможность их существования не учитывалась.

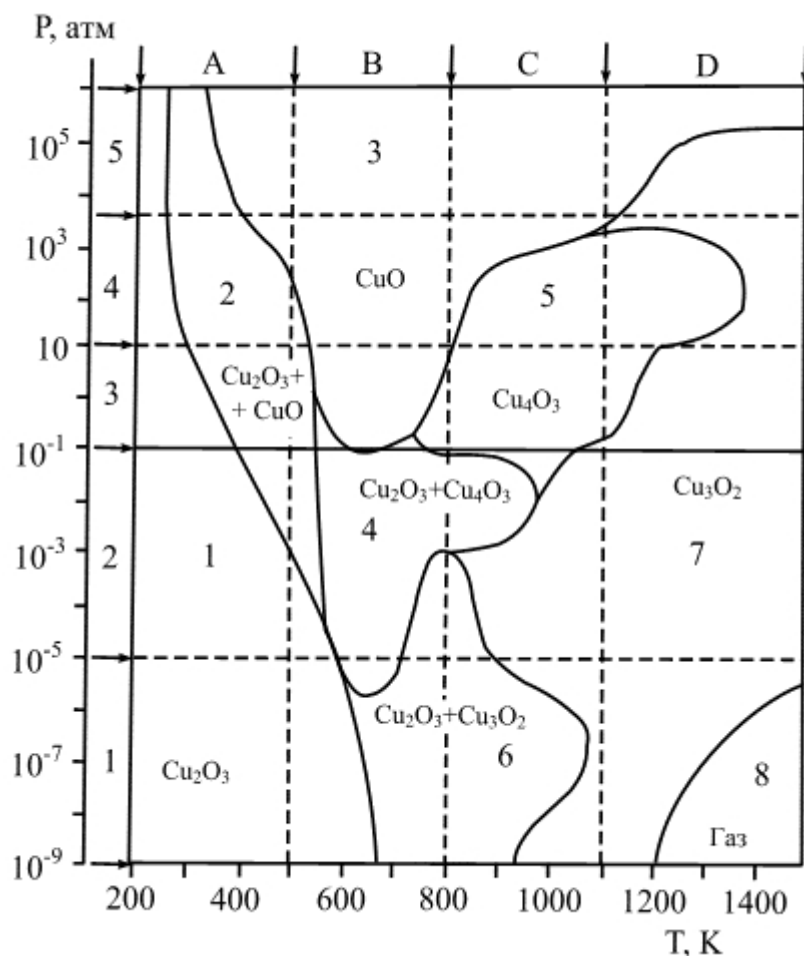


Рис. 2.6. p–T диаграмма системы CuO + O₂ [124, 125]

Необходимо отметить, что исходные предпосылки, заложенные в основание моделей, описанных в работах [97, 101], затрудняют применение полученных результатов для описания более сложных систем.

В ходе настоящей работы предпринята попытка создания максимально простой и при этом адекватной экспериментальным данным термодинамической модели системы Cu–Cu₂O [127].

Такая модель была разработана в рамках модели ассоциированных растворов, неидеальность которых описывается уравнениями Маргулеса третьего порядка. При создании

модели компонентами расплава избраны Cu, O и Cu₂O. Компоненты связаны реакцией (Cu₂O) = 2(Cu) + (O). Концентрации компонентов связаны между собой соотношением:

$$K = \frac{\gamma_{(Cu)}^2 \gamma_{(O)} \cdot x_{(Cu)}^2 x_{(O)}}{\gamma_{(Cu_2O)} \cdot x_{(Cu_2O)}},$$

а также уравнениями вида:

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

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

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

Решая представленные выше уравнения совместно с уравнениями материального баланса, отражающими связь между концентрациями компонентов и общим содержанием кислорода в системе, с помощью данных, представленных в таблицах 2.2 и 2.3, можно рассчитать диаграмму состояния системы Cu–Cu₂O. Результаты такого расчёта представлены на рис. 2.7.

Помимо описанного подхода в ходе настоящей работы предпринята попытка моделирования системы в рамках методики, описанной в работах [128, 129]. Используя значения констант плавления меди и её оксида, приведённые в табл. 2.2 (строки 2 и 3), а также значение параметра:

$$Q_{eo}^- = \frac{4,216 \cdot 10^7}{T} + 816,1,$$

рассчитаны активности компонентов системы при различных температурах (рис. 2.8), а также диаграмма состояния системы. Результаты этого расчёта также отражены на рис. 2.7.

Таблица 2.2.

Термодинамические функции процессов в системе Cu–Cu₂O, рассчитанные по данным, приведённым в [90, 130]

	Процесс	K, константа равновесия	lg K
1	(Cu ₂ O) = 2(Cu) + (O)	$\frac{a_{(Cu)}^2 a_{(O)}}{a_{(Cu_2O)}}$	$-7687 / T + 3,135$
2	Cu ₂ O = (Cu ₂ O)	$a_{(Cu_2O)}$	$-3360 / T + 2,218$
3	Cu = (Cu)	$a_{(Cu)}$	$-680,3 / T + 0,502$

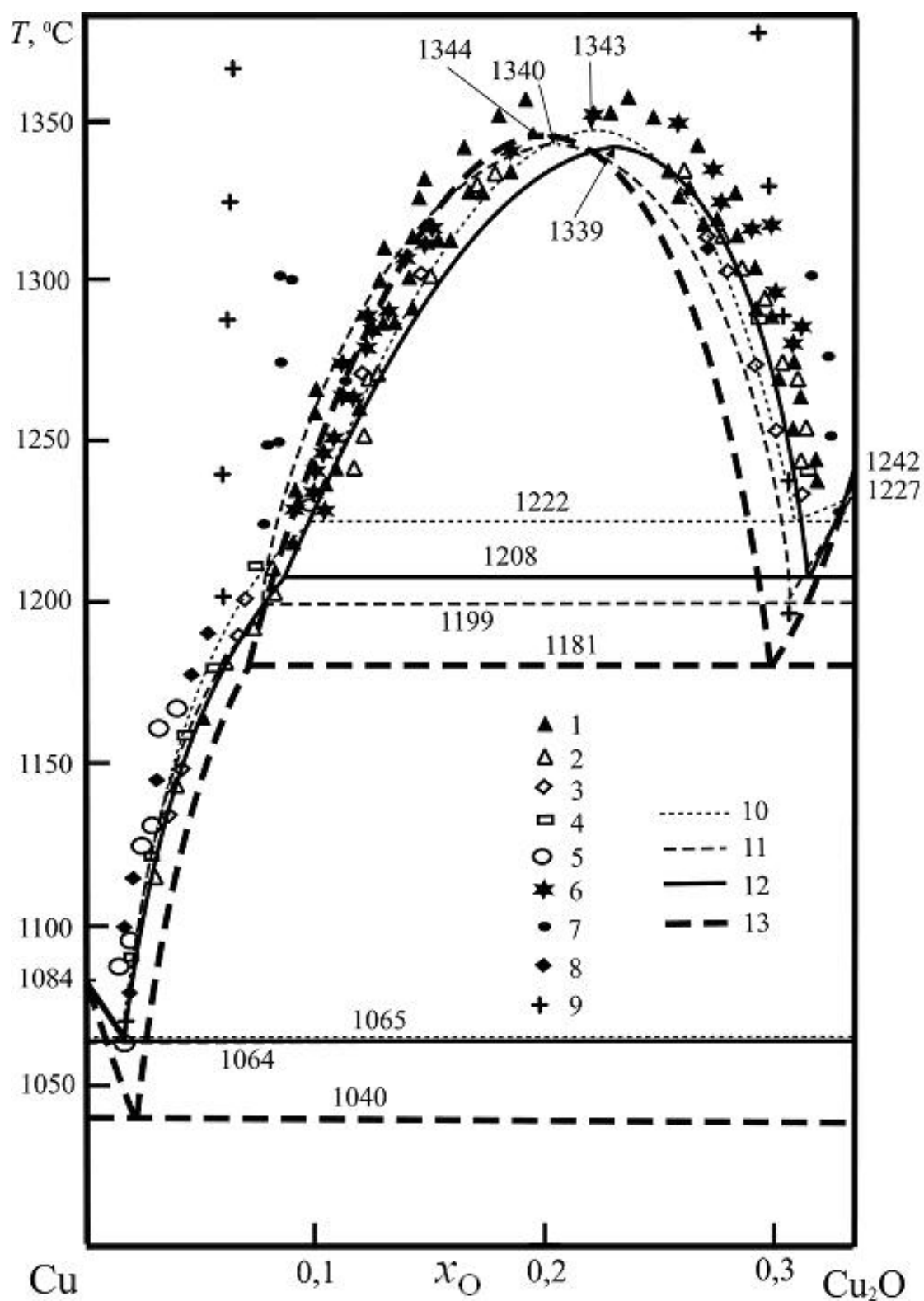


Рис. 2.7. Диаграмма состояния системы Cu–Cu₂O [127]: 1-9 – экспериментальные данные различных авторов, по данным работы [101]; 10 – расчёт посредством модифицированных уравнений Маргулеса четвёртого порядка, проведённый автором работы [97]; 11 – расчёт посредством уравнений Маргулеса четвёртого порядка, проведённый авторами работы [101]; 12 – расчёт посредством уравнений Маргулеса третьего порядка, проведённый автором настоящей работы; 13 – расчёт посредством подхода, описанного в работе [128]

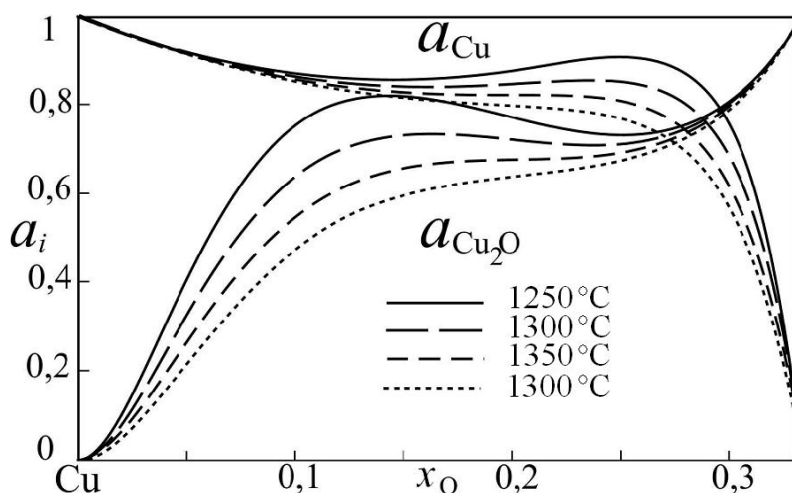


Рис. 2.8. Рассчитанные активности компонентов в системе Cu–Cu₂O

Таблица 2.3.

Параметры взаимодействия для расчёта по уравнениям Маргулеса

i \ j, p	Cu	O	Cu ₂ O
Cu	0	$-134400 / T + 0,493$	$12800 / T - 6,255$
O	$9234 / T - 2,447$	0	$23808 / T + 1,452$
Cu ₂ O	$10750 / T - 4,514$	$105000 / T + 0,016$	0

Оценивая точность описания системы посредством данного метода, следует учитывать, что в отличие от ранее рассмотренных моделей, представленный результат получен при использовании только одного температурно-зависимого модельного параметра (а не семи, как у описанной выше модели), что делает данный подход перспективным с точки зрения приближённого описания сложных многокомпонентных систем.

2.1.2. Система Cu–Ni

Известно, что медь с никелем образуют систему с неограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии. Диаграмма состояния этой системы достаточно хорошо исследована как экспериментально, так и теоретически, однако и по этой системе остаются вопросы. Противоречивые данные имеются относительно характеристик металлических расплавов этой системы. Так, например, расходятся данные об активностях компонентов металлического расплава. Benz M.G. и Elliott J.F., а также О.А. Есин с соавторами, E. Tankins с соавторами и др. утверждают, что система характеризуется слабыми отрицательными

отклонениями от закона Рауля [16]. С другой стороны, более поздние данные В.В. Березуцкого и Г.М. Лукашенко, приводимые в справочнике [131], указывают на положительные отклонения в расплавах этой системы. Именно последние данные были использованы нами в ходе расчёта параметра самовлияния никеля в медном расплаве, температурная зависимость для которого представлена в приложении 1. Столь же противоречивы данные об энтальпии смешения никеля и меди. А.А. Вертман и А.М. Самарин указывают на выделение тепла в ходе смешения меди и никеля, а с другой стороны, например Benz M.G. и Elliott J.F. говорят о поглощении тепла в ходе этого процесса [16].

Ю.Т. Мельниковым и В.Е. Новоселовым [132] измерены э.д.с. концентрационных цепей вида:



для интервала температур 1120–1250 °С при содержании никеля 0,2–6 мас. %. Э.д.с. гальванических элементов линейно зависят от температуры в указанном интервале. Авторами рассчитаны значения парциальных энергий Гиббса, энтропий и теплот образования сплавов никеля с медью, а также концентрационные зависимости коэффициента активности меди в сплаве. Активности меди и никеля в сплавах по данным авторов [132] при 1120 °С обнаруживают небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля при концентрациях никеля до 0,8 ат. %. При больших концентрациях наблюдаются положительные отклонения. Интересно, что с повышением температуры характер изменения активностей компонентов меняется, и при 1250 °С имеют место только положительные отклонения от закона Рауля.

Растворение никеля в медном расплаве сопровождается уменьшением энтропии, что свидетельствует о повышении упорядоченности структуры раствора. Эффект упорядочения раствора наиболее сильно проявляется при малых концентрациях никеля (до 0,006 ат. %). Энтальпии смешения компонентов в исследуемом интервале концентраций отрицательны. Авторами это объясняется большим взаимодействием между разноименными атомами.

Интересная информация о системе Cu–Ni содержится также в работах [133–136].

Несмотря на определённую противоречивость имеющихся по этой системе данных, вид диаграммы состояния системы Cu–Ni не вызывает разночтений, да и экспериментальные данные о координатах линий фазовых равновесий в этой диаграмме, предлагаемые большинством авторов (D.J. Chakrabarti с соавторами, E. Schurmann и E. Schulz, B. Predel и R. Mohs, E.A. Feest и R.D. Doherty, B.D. Bastow и D.H. Kirkwood, B.N. Dey, M. Okamoto, O. Bauer и H. Arndt), не принципиально отличаются друг от друга.

В ходе настоящего исследования диаграмма системы Cu–Ni рассчитана по методике, предложенной Kellogg. При этом расчёт активностей компонентов металлического расплава осуществлялся по модифицированным уравнениям Маргулеса третьего порядка, а активности

компонентов твердых растворов – по модели регулярных растворов (значение $Q_{\text{Cu}/\text{Ni}} = 1200$ Дж/моль). В ходе подбора значений параметров уравнений Маргулеса обнаружилось, что система вполне удовлетворительно описывается при равенстве параметров $w_{\text{(Cu)-(Ni)}} = w_{\text{(Ni)-(Cu)}} = 0,13$. Результаты расчёта представлены на рис. 2.9.

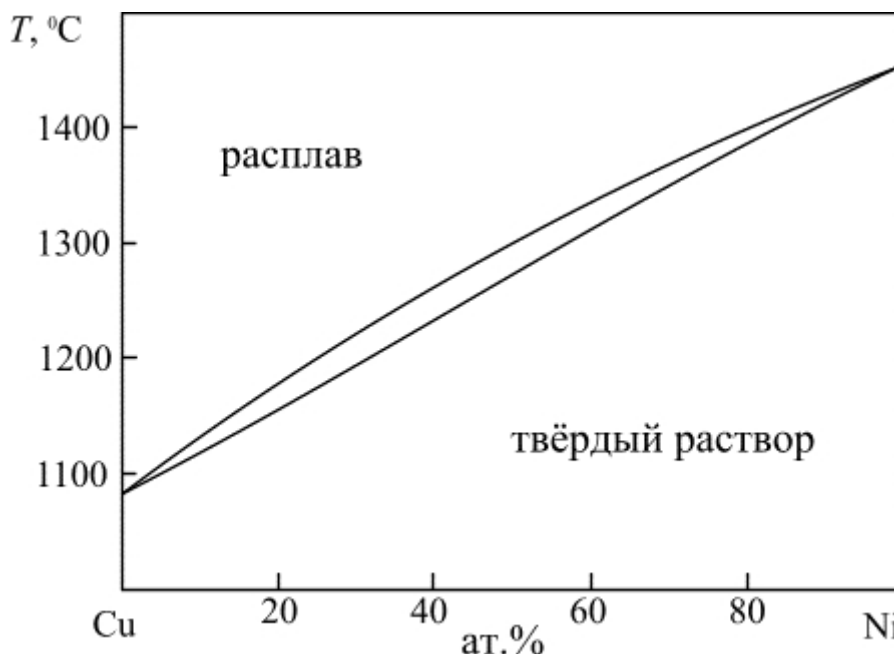


Рис. 2.9. Результаты расчёта диаграммы состояния системы Cu–Ni

2.1.3. Система Ni–O

Несмотря на то, что вариант диаграммы состояния системы Ni–O содержится уже в справочнике Хансена и Андерко [137], и большому количеству последующих работ, в рамках которых исследовалась эта система (обзор таких работ присутствует, например, в книге [138]), диаграмму нельзя назвать полностью изученной.

Согласно экспериментальным данным Neumann J.P., Zhong T., Chang Y.A., приведённым в справочнике [139], эта диаграмма простого эвтектического типа с координатами точки эвтектики – 1440 °C и [O] = 0,9 ат. %. Однако попытка рассчитать диаграмму системы Ni–O, предпринятая J.R. Taylor и A.T. Dinsdale, дала рисунок диаграммы, который отличается от экспериментальных данных наличием области расслаивания в жидком состоянии, которая начинается при температуре 1939 °C [140].

В ходе нашего исследования также произведён расчёт диаграммы состояния этой системы. Для расчёта использовалась описанная выше методика Kellogg. Компонентами системы считались никель, кислород и NiO. Константа равновесия реакции $\text{NiO} = \text{Ni} + \text{O}$, описывающая взаимодействие между компонентами:

$$\lg K = -13260/T + 4,976.$$

Температурные зависимости параметров взаимодействия модели представлены в таблице 2.4:

Таблица 2.4.

Параметры взаимодействия для расчёта по уравнениям Маргулеса

$j \backslash i$	Ni	O	NiO
Ni	0	0	$52320/T - 27,007$
O	0	0	$-3160/T - 0,294$
NiO	$194300/T - 87,136$	$29970/T - 0,179$	0

Результаты расчёта нашли отражение на рис. 2.10. Варьирование параметров модели не позволило построить диаграмму без области расслаивания, однако её размеры удалось свести к минимуму, что приблизило результаты расчёта к данным Neumann J.P. и др.

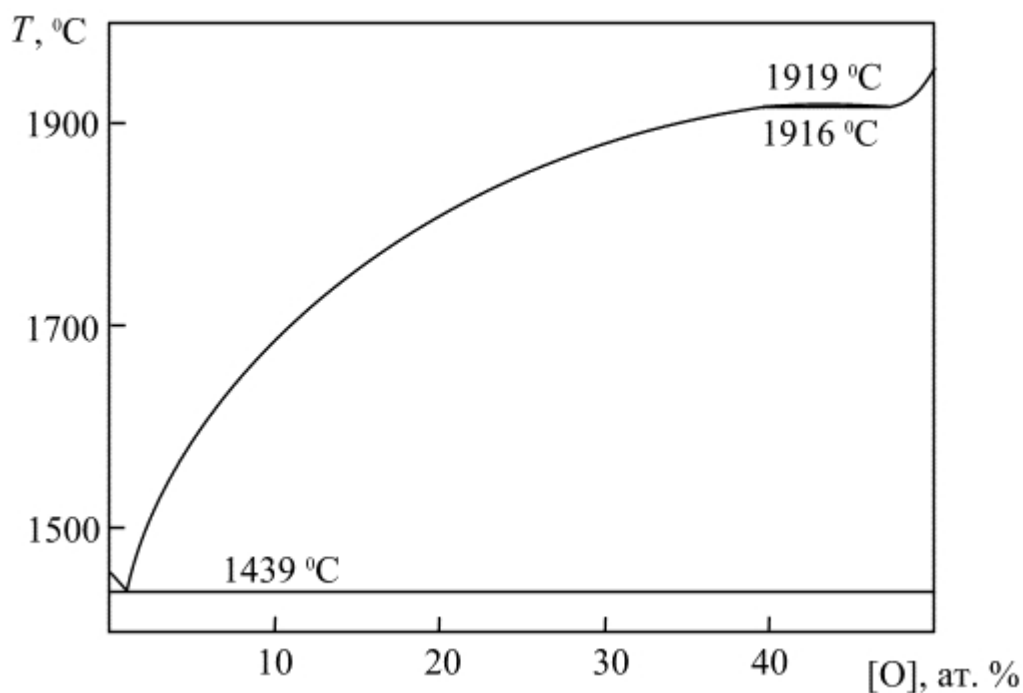


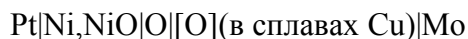
Рис. 2.10. Диаграмма состояния системы Ni–NiO. Характеризуется наличием небольшой области расслаивания с температурой критической точки 1919 $^{\circ}\text{C}$

2.2. Анализ системы Cu–Ni–O

К настоящему времени в литературе представлено довольно большое количество данных о термодинамических свойствах металлических расплавов системы Cu–Ni–O, в том числе и о

поведении компонентов этой системы в процессе окислительного рафинирования меди [98, 141–154]. Однако такие данные, во-первых, отчасти противоречат друг другу и, во-вторых, носят частный характер, что не позволяет использовать их для анализа процессов, происходящих в системе, если изменятся условия, при которых они были получены.

Авторами работы [155] методом измерения э.д.с. гальванического элемента



активность кислорода в сплавах Cu–Ni (1,5–3,0 ат. %) определена в интервале 1100–1200°C. Показано, что коэффициент активности кислорода уменьшается с ростом концентрации никеля.

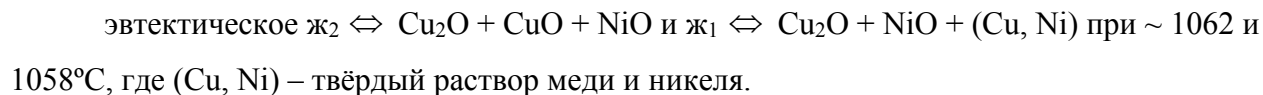
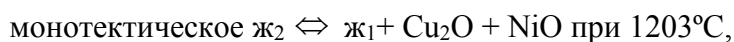
El-Naggar и Parlee [156], применяя метод измерения э.д.с., исследовали влияние никеля (до 20 %) на активность кислорода в жидкой меди. Эксперименты проводили при определенном парциальном давлении кислорода, исключая образование оксидной фазы. Найденные значения параметров взаимодействия $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Ni}}$ и $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Ni}}$ для 1200°C равны 0,0375 и 9 соответственно.

Авторы работы [145] также измеряли активности кислорода в жидких сплавах Ni–Cu методом э.д.с. Исследования выполнялись при 1460°C с использованием твердоокисной ячейки следующего типа:



Используя полученные экспериментальные данные, авторами получена зависимость γ_{O} от состава сплава.

Авторы [143] обобщили литературные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов в системе Cu–Ni–O. В работе построена проекция поверхности ликвидус, а также изотермические разрезы этой системы при 1500 и 1027°C. Используя модель регулярных растворов, рассчитали диаграмму стабильности фаз в системе Cu–Ni–O при 1027°C. Авторы полагают, что в данной системе реализуются следующие неинвариантные равновесия:



По данным авторов добавки никеля резко уменьшают растворимость кислорода в медном расплаве при 1400–1527°C. В работе приводятся сведения о молярном объеме фазы (Cu, Ni)O, а также построенная авторами концентрационная зависимость коэффициента активности кислорода в жидких сплавах системы Cu–Ni.

Выполнен также ряд работ, посвященных теоретическому определению равновесных концентраций никеля и кислорода в жидкой меди [90, 157, 158].

Одна из наиболее удачных попыток такого рода расчетов представлена в работах Литвинова и др. [158, 159]. Определялись равновесные условия сосуществования растворенных

в жидкой меди никеля и кислорода. При этом считалось, что медный расплав находится в равновесии с твердым оксидом никеля. Таким образом, не учитывалось то, что оксид никеля, образующийся в процессе взаимодействия, может растворяться в оксидном расплаве и, следовательно, значение константы равновесия реакции взаимодействия никеля с кислородом будет другим. В работе проводится сравнение полученных результатов с данными промышленных плавов на Норильском ГМК. Однако не учитывается влияние компонентов шлака на активность оксида никеля в медерафинировочных 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.

В справочнике [98] приводятся данные Claus и Leitgebel о фазовых равновесиях, реализующихся в данной системе. По данным этих авторов для системы характерно расслаивание в жидком состоянии, область которого распространяется от двойных сплавов. Добавка никеля уменьшает область расслаивания, и при 40 мас. % никеля расслаивание сходит на нет (на рис. 2.11, заимствованном из [98], представлен фрагмент диаграммы состояния системы Cu–Ni–O).

Данные Козлова и др. [11] также свидетельствуют о том, что при окислении никельсодержащей меди в отсутствии других элементов в системе образуются только Cu_2O и NiO .

Информация (Н. Nestler) о диаграмме состояния двойной системы Cu_2O – NiO (как части системы Cu–Ni–O), содержится в справочнике [99]. Согласно данным этой работы сечение 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. %. Трёхмерная диаграмма состояния системы Cu–Ni–O, построенная по данным Nestler, также представлена в этом справочнике (см. рис. 2.12).

Особый интерес представляет большая работа Р. Taskinen [160]. Методом э.д.с. с использованием кислородных концентрационных гальванических элементов со стабилизированной ZrO_2 в качестве твёрдого электролита автор изучил равновесия, реализующиеся в системе при температуре ликвидус, а также исследовал активность кислорода в жидкой меди, содержащей до 5,4 ат. % никеля и до 7,5 ат. % кислорода.

Поверхности ликвидус изучены в температурном интервале 1065–1225°С, термодинамические характеристики кислорода в бинарной системе Cu–O исследованы при температурах 1066–1450°С. Тройные системы исследованы в интервале 1065–1300°С.

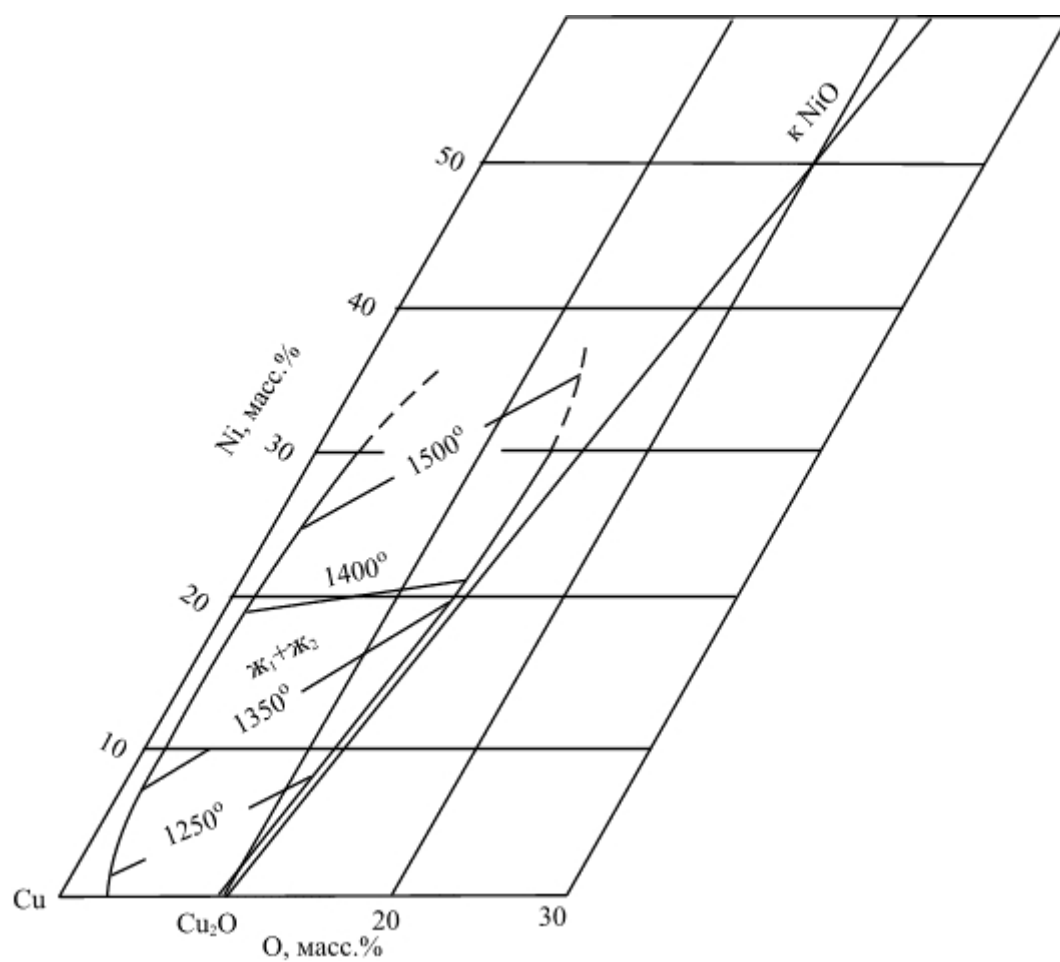


Рис. 2.11. Область расслаивания в жидком состоянии в сплавах системы Cu–Ni–O [98]

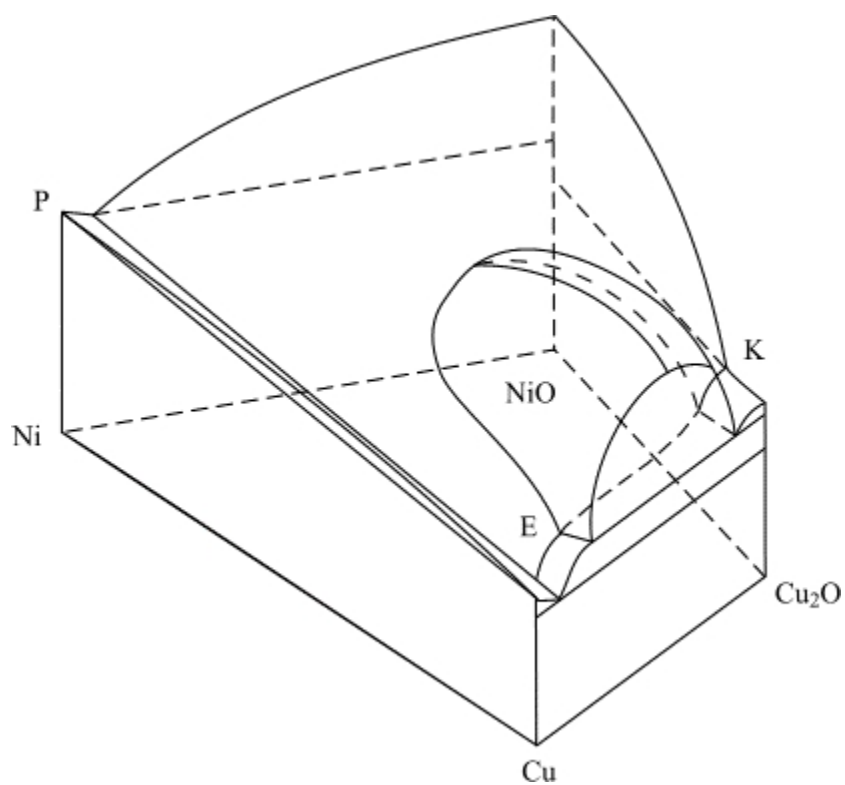


Рис. 2.12. Диаграммы состояния Cu–Ni–O [99]

Некоторые результаты, полученные автором для системы Cu–O, рассмотрены выше. Что же касается тройной системы, то автором было обнаружено, что точка эвтектики отвечает содержанию кислорода 0,47 мас. % и никеля 0,32 мас. % с температурой плавления эвтектики $1066,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Используя полученную информацию об активности кислорода в тройных сплавах, рассчитана активность никеля в металле, равновесном с твёрдым оксидом никеля.

С точки зрения анализа фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Ni–O, особый интерес представляет построенная в работе поверхность ликвидус металла, находящегося в равновесии с NiO, Cu₂O и твёрдым раствором меди и никеля (рис. 2.13). Практически, на этом рисунке представлена ПРКМ системы Cu–Ni–O для интервала температур 1065–1225°C.

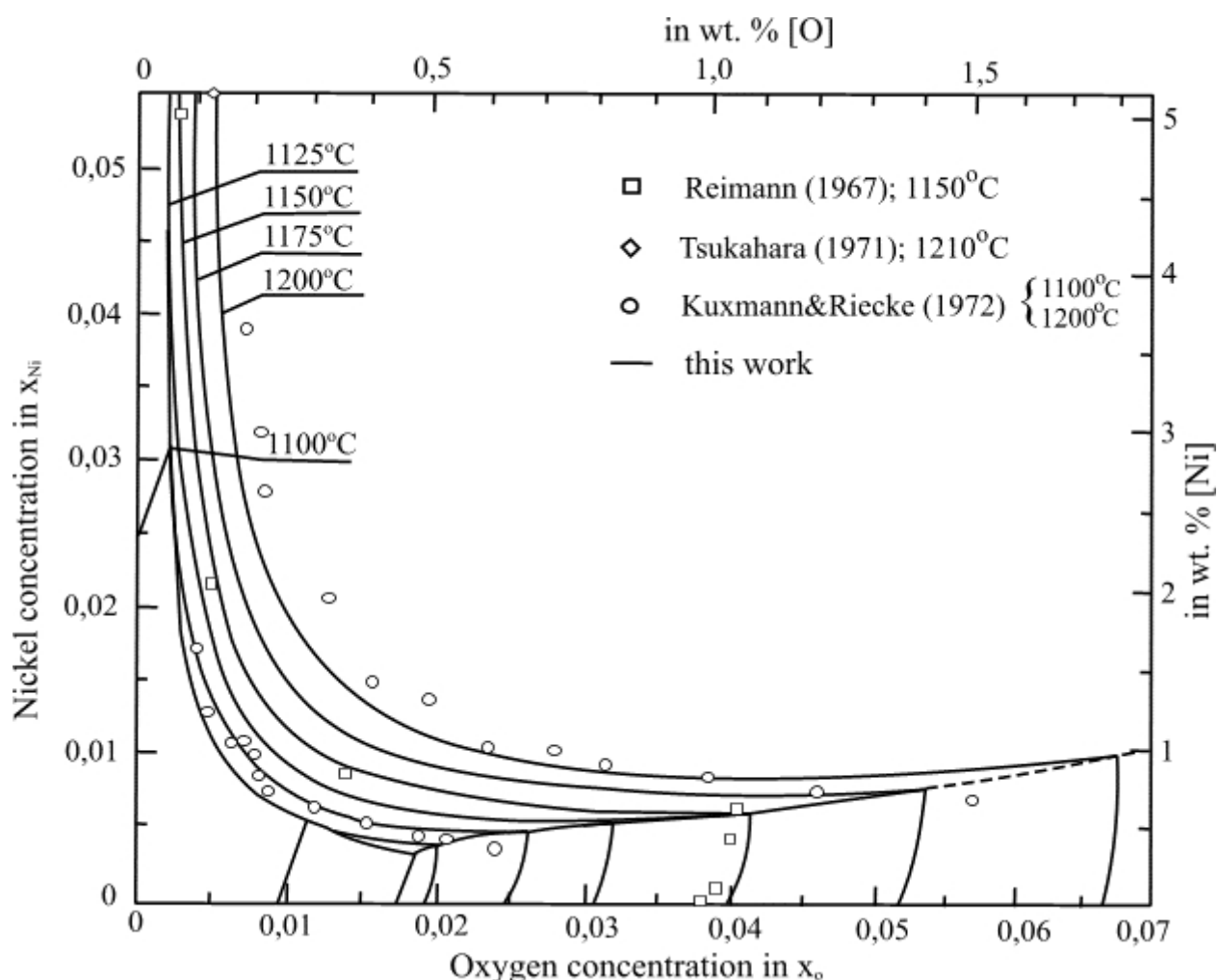


Рис. 2.13. Поверхность ликвидуса для системы Cu–Ni–O по данным P. Taskinen [160]

Для расчёта диаграммы состояния Cu₂O–NiO в настоящей работе использованы упоминавшиеся выше данные H. Nestler о положении точки эвтектики. Опираясь на эти данные, рассчитаны варианты диаграммы состояния системы Cu₂O–NiO (см. рис. 2.14).

Первый вариант рассчитан с использованием уравнений Маргулеса третьего порядка. Параметры, использованные для расчёта:

$$W_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}} = \frac{28320}{T} - 13,826,$$

$$W_{\text{NiO}-\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{29160}{T} - 18,589.$$

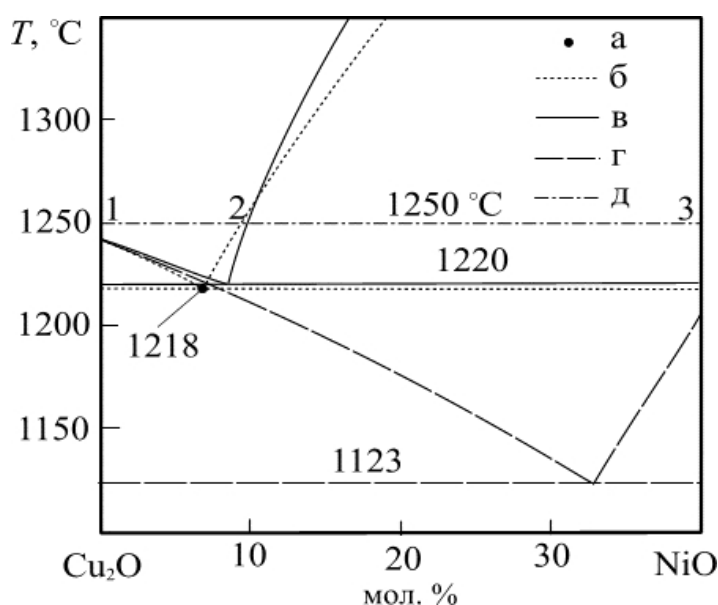


Рис. 2.14. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}$:

а – данные о положении точки эвтектики, приведенные в справочнике [99];
б – результаты расчета линии ликвидус с использованием уравнений Маргулеса третьего порядка;
в – результаты расчета линии ликвидус с использованием теории субрегулярных ионных расплавов;
г – результаты расчета линии ликвидус с использованием теории совершенных ионных расплавов;
д – сечение диаграммы при $T = 1250\text{ °C}$

Для расчета диаграмм состояния оксидных систем в настоящей работе для значительного числа систем использовалось приближение теории субрегулярных ионных расплавов [5], согласно которому активности компонентов в двухкомпонентном расплаве оксидов можно вычислить по формулам:

$$\begin{aligned} \lg a_1 &= v_1 \lg x_1 + \frac{v_1 \left[3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} \right]}{2,3RT}, \\ \lg a_2 &= v_2 \lg x_2 + \frac{v_2 \left[x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222} \right]}{2,3RT}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

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 Q , определенные и использованные в данной работе, сведены в табл. 1 приложения 1.

Такого рода методика применялась для расчета активностей в системах, по которым имеются экспериментальные данные. В отсутствии экспериментальных данных, для расчета активностей компонентов неметаллических расплавов использовалась теория совершенных ионных растворов. Отметим, что ранее в ряде работ [161–166] с этой целью использовалась теория фаз с коллективной системой электронов [167–170].

Для расчета координат линий ликвидус в работе использовалось также уравнение Шредера:

$$RT \ln a_i = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_l - T_m), \quad (2.2)$$

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_l – температура ликвидуса.

Рис. 2.15 демонстрирует характер изменения рассчитанных двумя способами значений активностей компонентов оксидного расплава системы Cu_2O – NiO при $T = 1250^\circ\text{C}$.

В ходе решения системы уравнений, включающих наряду с формулами (2.1) и (2.2) 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.

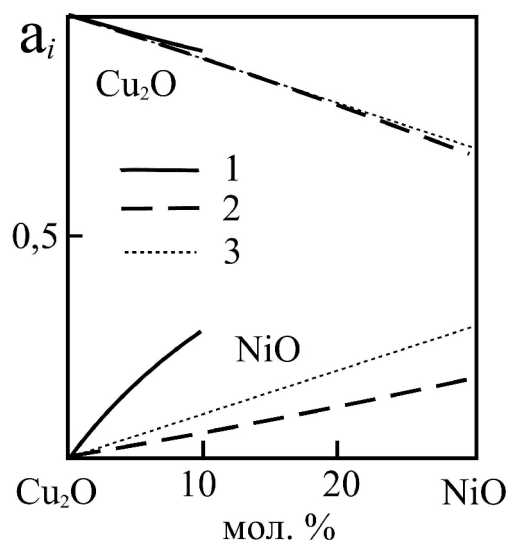


Рис. 2.15. Активности компонентов системы Cu_2O – NiO при $T = 1250^\circ\text{C}$: 1 – результаты расчета с использованием теории субрегулярных ионных расплавов; 2 – результаты расчета с использованием теории совершенных ионных расплавов; 3 – $a_i = x_i$

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

На рис. 2.16 показаны схемы фазовых равновесий в системе Cu – Ni – O при различных температурах. Изотерма растворимости никеля и кислорода нанесена условно. Составы

равновесных оксидных фаз нанесены без учета отклонения от стехиометрии в системе Cu–O. Штриховой линией показано реально существующее отклонение от сечения Cu_2O –NiO.

На рис. 2.16 а ($T = 1250^\circ\text{C}$) в области I в равновесии находятся металл состава ab и оксидный расплав (Cu_2O , NiO), состав которого задан на линии 12. В области II металл состава b находится в равновесии 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).

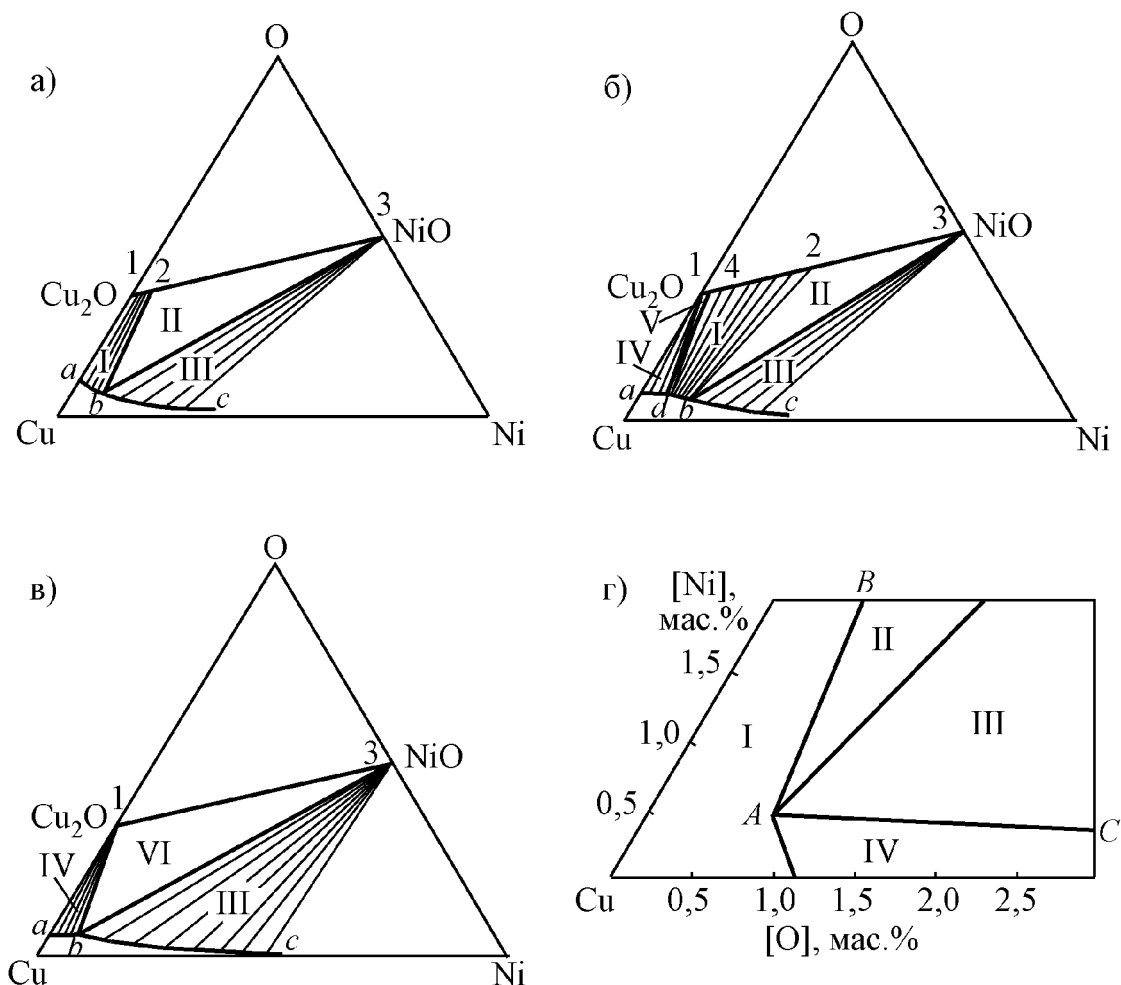


Рис. 2.16. Схемы фазовых равновесий в системе Cu–Ni–O:

а) $T = 1250^\circ\text{C}$; б) $T = 1230^\circ\text{C}$; в) $T = 1150^\circ\text{C}$; г) $T = 1150^\circ\text{C}$, [11]

На рис. 2.16 б ($T = 1230^\circ\text{C}$) 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 $1218\dots1242^\circ\text{C}$. 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. 2.16 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. 2.16 в со схемой, приводимой в работе [11] (рис. 2.16 г). 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 (область 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 [11].

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



Зависимости констант равновесия этих реакций от температуры, используемые в расчете, представлены в табл. 3 приложения 1. Расчет зависимости константы равновесия от температуры для реакции (2.5) был проведен с использованием зависимости константы равновесия от температуры для реакции (2.6), а также данных о температуре и энтальпии плавления NiO. Зависимость константы равновесия реакции (2.3) от температуры также получена нами с использованием данных о температуре и энтальпии плавления твердого оксида.

Уравнения закона действующих масс для реакций (2.3)–(2.6) могут быть записаны в следующем виде:

$$K_{(2.3)} = a_{[O]} / a_{(Cu_2O)}, \quad (2.7)$$

$$K_{(2.4)} = a_{[O]}, \quad (2.8)$$

$$K_{(2.5)} = a_{[O]} a_{[Ni]} / a_{(NiO)}, \quad (2.9)$$

$$K_{(2.6)} = a_{[O]} a_{[Ni]}. \quad (2.10)$$

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

$$\begin{aligned} [Cu] + [O] + [Ni] &= 100\%, \\ x_{(Cu^+)} + x_{(Ni^{2+})} &= 1, \end{aligned} \quad (2.11)$$

а так же

$$C_{Cu} + C_O + C_{Ni} = 1 \quad \text{или} \quad 1,5C_{Cu} + 2C_{Ni} = 1. \quad (2.12)$$

Активности компонентов металлического расплава в приближении Вагнера примут вид:

$$\begin{aligned} \lg a_{[O]} &= \lg [O] + e_O^O [O] + e_O^{Ni} [Ni]; \\ \lg a_{[Ni]} &= \lg [Ni] + e_{Ni}^{Ni} [Ni] + e_{Ni}^O [O]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Уравнения (2.7)–(2.13), в сочетании с уравнениями для расчета активностей компонентов оксидного расплава (для такого расчета можно использовать различные модельные теории шлаковых расплавов) позволяют рассчитать составы металла, равновесного с купритом (Cu_2O), оксидом никеля и расплавом этих двух оксидов.

Эти расчеты можно провести по следующему алгоритму:

1. Вычислить при заданной температуре значения констант равновесия соответствующих реакций. В нашем случае (см. рис. 2.16 а–в) в области I необходимы константы равновесия реакций (2.3) и (2.5); в области II – (2.3), (2.5), (2.6); в области III – (2.6); в области IV – (2.4); в области V – (2.3)–(2.5); а в области VI – (2.4), (2.6).

2. Задать состав оксидной фазы при заданной температуре из области существования этой фазы на диаграмме состояния (см. рис. 2.14).

3. Вычислить активность кислорода и никеля в металле, используя уравнения (2.7)–(2.10), а если необходимо (когда в равновесии с металлом находится расплав оксидов), то и выражения для активностей компонентов в соответствии с избранной модельной теорией строения шлаковых расплавов (в данном случае использовались уравнения (2.1)).

4. По уравнениям (2.13) и известным параметрам взаимодействия (табл. 4 приложения 1) вычислить концентрацию кислорода и никеля в металле.

К примеру, можно установить, как меняется состав медного расплава, находящегося в равновесии с оксидными фазами данной системы при $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В области I на рис. 2.16 металл находится в равновесии с оксидным расплавом, принадлежащим линии 12 на рис. 2.14. Отмечается точка на этой линии, определяется состав расплава, соответствующий этой точке, и вычисляются активности оксидов никеля и меди в расплаве данного состава (по уравнениям (2.1)). Используя найденные значения констант равновесия реакций (2.3) и (2.5) и активности компонентов оксидного расплава, находится активность кислорода в меди (по выражению (2.7)), а затем и активность никеля в меди (формула (2.9)).

Если в равновесии находится жидкий металл, оксидный расплав и оксид никеля (области II на рис. 2.16 а, б), для нахождения состава металла необходимо рассмотреть реакции (2.3), (2.5) и (2.6). Как и в предыдущем случае, находились активности оксидов меди и никеля в оксидном расплаве, соответствующем по составу точке 2 на рис. 2.14, а затем решались получившиеся уравнения и определялись активности кислорода и никеля в металле.

В области III (рис. 2.16) в равновесии с медью находится твердый оксид никеля. В этом случае анализировалась только реакция (2.6). Решалось уравнение (2.10) с использованием уравнений (2.13) относительно концентраций кислорода для различных концентраций никеля в металле.

Аналогичным образом могут быть определены и другие элементы поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) системы Cu–Ni–O [171–173].

Расчёт диаграмм достаточно простых, трёхкомпонентных систем, подобных системе Cu–Ni–O открывает путь для расчёта ПРKM более сложных систем [174, 175].

Решение необходимых систем уравнений ранее осуществлялось посредством специально разработанных программ, имеющих ограниченное применение и не предусматривающих автоматического машинного построения рисунка диаграммы.

В ходе проведённых исследований отработана методика применения для расчетов ПРKM программного пакета Mathcad.

В ходе работы разработаны и созданы стандартные блоки расчета различных элементов ПРKM (границ областей фазовых равновесий, точек невариантных равновесий, изотерм и изобар) в системе Mathcad. Комбинирование созданных блоков позволяет в короткие сроки составлять в системе Mathcad файл для расчета ПРKM необходимой исследователю системы. Такой файл включает в себя, помимо расчетных блоков, блок автоматического построения «рисунка» ПРKM по результатам расчета (примеры такого рода файлов – [176, 177]).

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

В приложении 2 приведен текст файла для расчета ПРKM системы Cu–Ni–O в системе Mathcad.

На рис. 2.17 приводится рассчитанная таким образом ПРKM системы Cu–Ni–O и изотермы растворимости кислорода с никелем в жидкой меди. При расчете активностей компонентов оксидного расплава использовались как теория совершенных ионных растворов, так и теория субрегулярных ионных растворов [5]. Параметры последней теории для этой системы, определенные нами по данным справочника [99] с использованием данных о температурах и теплотах плавления веществ (табл. 2 приложения 1), приведены в табл. 1 приложения 1.

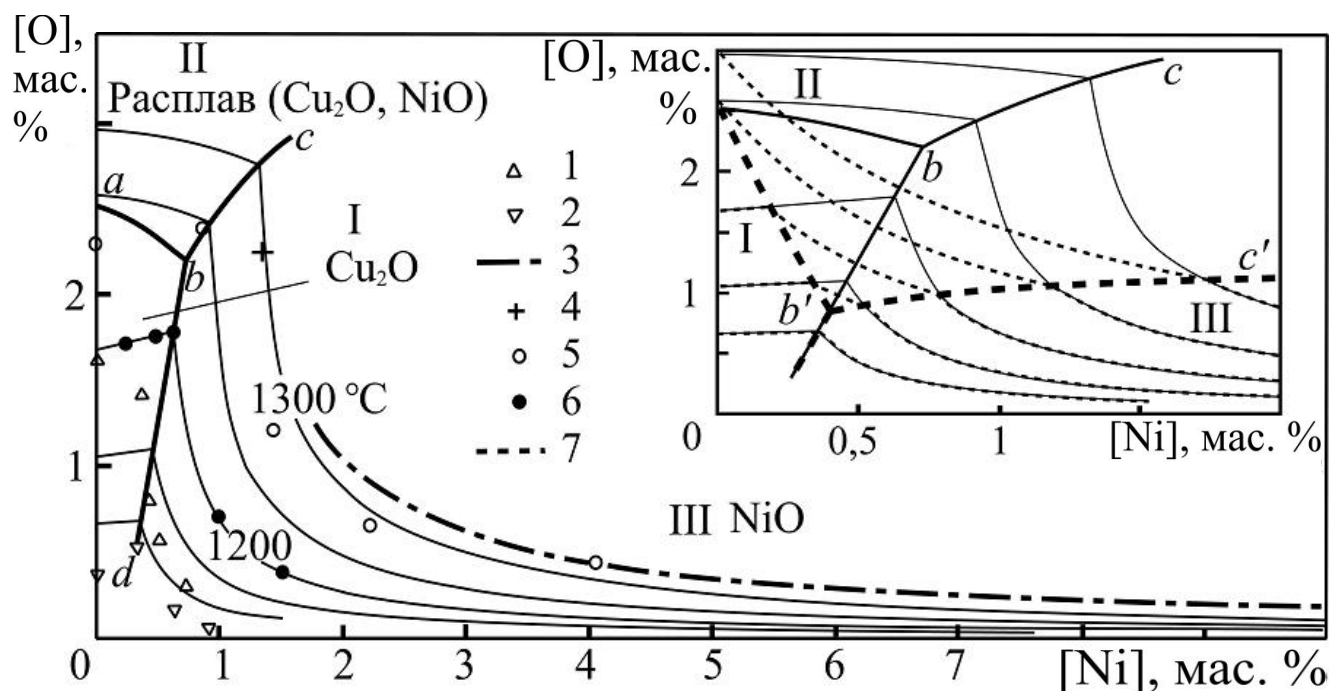


Рис. 2.17. ПРKM системы Cu–Ni–O:

Экспериментальные данные: 1 – Уточкин В.В. и др., 1194 °C, [151]; 2 – Уточкин В.В. и др., 1124 °C, [151]; 3 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе Пичугина Б.А. и др. [142], 1200 °C; 4 – Leitgeb W., 1250 °C, [98]; 5 – настоящая работа, 1250 °C; 6 – настоящая работа, 1200 °C. 7 – результаты расчёта с использованием теории совершенных ионных расплавов

Сравнение результатов расчета с приводимыми в работе [151] данными экспериментов показало, что отклонение от стехиометрии в системе Cu–O в первом приближении можно не учитывать.

На линии ab (рис. 2.17) определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (Cu_2O , 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 bc 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 [11].

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 использована для сопоставления расчётных данных с практикой огневого рафинирования.

Так, согласно работе [11], коэффициент распределения никеля (L_{Ni}) между шлаком и медью выше некоторого предела концентрации никеля, зависящего от температуры, возрастает с увеличением концентрации никеля в меди (см. рис. 2.18, где показаны зависимости коэффициентов распределения некоторых примесей между медью и шлаковым расплавом).

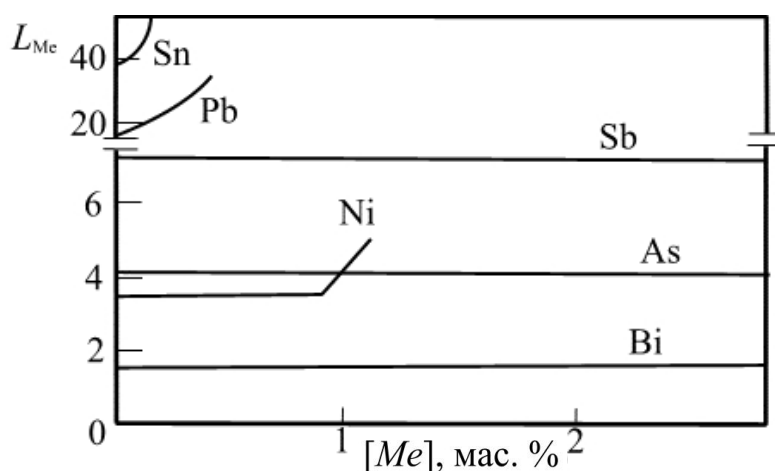


Рис. 2.18. Зависимость коэффициента распределения L_{Me} некоторых примесей (Sn, Pb, Sb, As, Ni, Bi) между металлом и шлаком при 1250°C от их концентрации в медном расплаве [11]

Это связывается авторами работы с ограниченной растворимостью NiO в оксидном расплаве 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 какой-то степени соответствует положениям линий *bc* и *bd* на рис. 2.17.

То, как меняется количество и состав веществ в системе Cu–Ni–O в ходе добавления кислорода в эту систему удобно проследить с помощью диаграмм, представленных на рис. 2.19 и 2.20.

Первый рисунок отражает результаты процесса окисления медно-никелевого сплава (с исходным содержанием никеля – 1 мас. % и нулевым содержанием кислорода) при температуре 1100 °С. По оси абсцисс отложена масса добавленного в систему кислорода (в граммах на 100 грамм исходного металлического расплава), на оси ординат – массы фаз и их составляющих. Контрастной линией масса металлической фазы отделена от масс оксидных фаз. Диаграмма на рис. 2.19 разбита штриховыми линиями на три зоны.

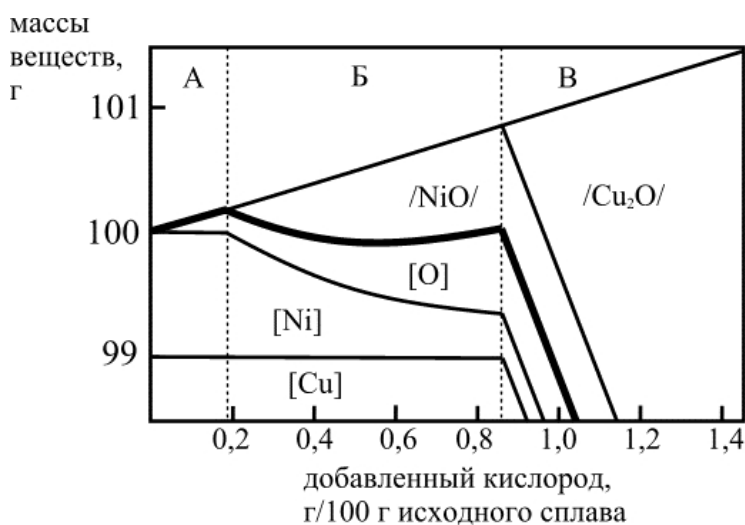


Рис. 2.19. Изменение масс фаз в системе Cu–Ni–O в ходе окисления компонентов медно-никелевого расплава при $T=1100\text{ °C}$ [173]

В зоне А происходит насыщение металлического расплава кислородом без образования оксидных фаз. В результате этого процесса массы меди и никеля в составе сплава не изменяются, однако сама масса сплава за счёт поглощённого кислорода несколько возрастает. На фрагменте ПРКМ системы Cu–Ni–O, представленном на рис. 2.21, процесс насыщения сплава кислородом отражает линия 1–2. В момент достижения границы между зонами А и Б состав металлической части системы соответствует точке 2 на рис. 2.21. В зоне Б происходит окисление никеля и удаление его в виде оксида из металлического расплава. Этот процесс происходит параллельно с ростом содержания кислорода в металле. На ПРКМ (рис. 2.21) точка, отражающая состав металла в ходе этих процессов, смещается по изотерме от точки 2 до точки 3.

В зоне В происходит окисление обоих компонентов медно-никелевого расплава. Поскольку в составе металла преобладает медь, добавленный кислород почти весь уходит на окисление меди. Масса оксида меди быстро растёт, масса металла убывает, масса оксида никеля возрастает незначительно. Состав металла в ходе этих процессов не меняется, т.е. на ПРКМ зоне В соответствует точка 3. Диаграмма на рис. 2.20 отражает аналогичный процесс окисления сплава при температуре 1200 °С.

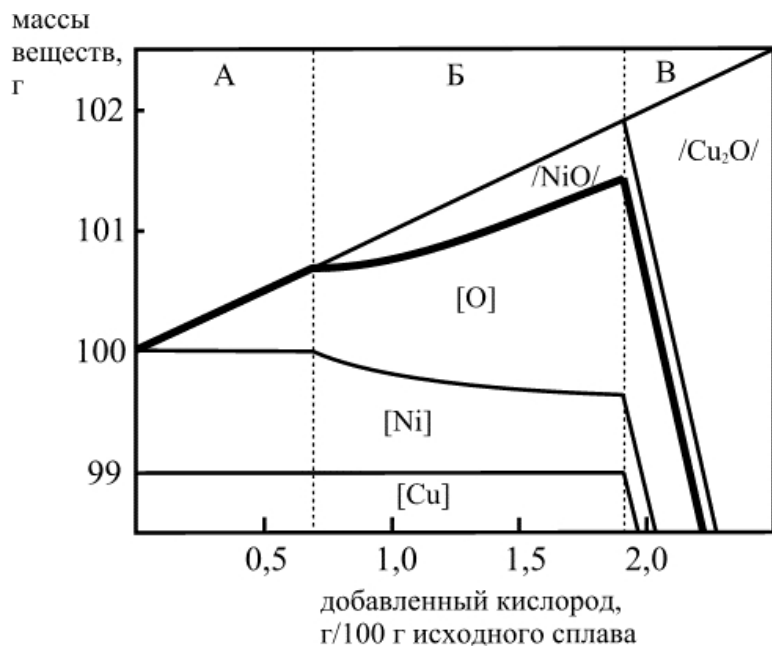


Рис. 2.20. Изменение масс фаз в системе Cu–Ni–O в ходе окисления компонентов медно-никелевого расплава при $T=1200\text{ °C}$ [173]

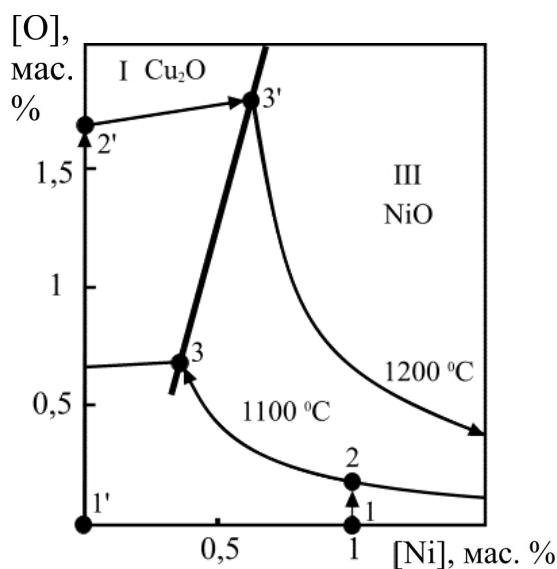


Рис. 2.21. Фрагмент ПРКМ системы Cu–Ni–O

Помимо прочего, диаграммы на рис. 2.19 и 2.20 демонстрируют невозможность смещения системы из области III в область I ПРКМ (рис. 2.17 и 2.21) посредством добавления кислорода в систему. Иначе говоря, увеличение содержания кислорода в системе не приводит к смене сопряжённой с металлом оксидной фазы с NiO на Cu₂O.

Интересно, что процесс обратного перехода — из области I в область III — возможен и реализуется в ходе раскисления медного расплава никелем. На рис. 2.22 и 2.23 представлены

результаты расчёта масс металлического расплава и сопряжённых с ним оксидных фаз в ходе последовательных процессов окисления медного расплава (до контрастных штриховых линий на диаграммах) и его раскисления никелем (после контрастных штриховых линий). Рис. 2.22 отражает результаты расчёта для температуры 1100 °С, а рис. 2.23 – для температуры 1200 °С.

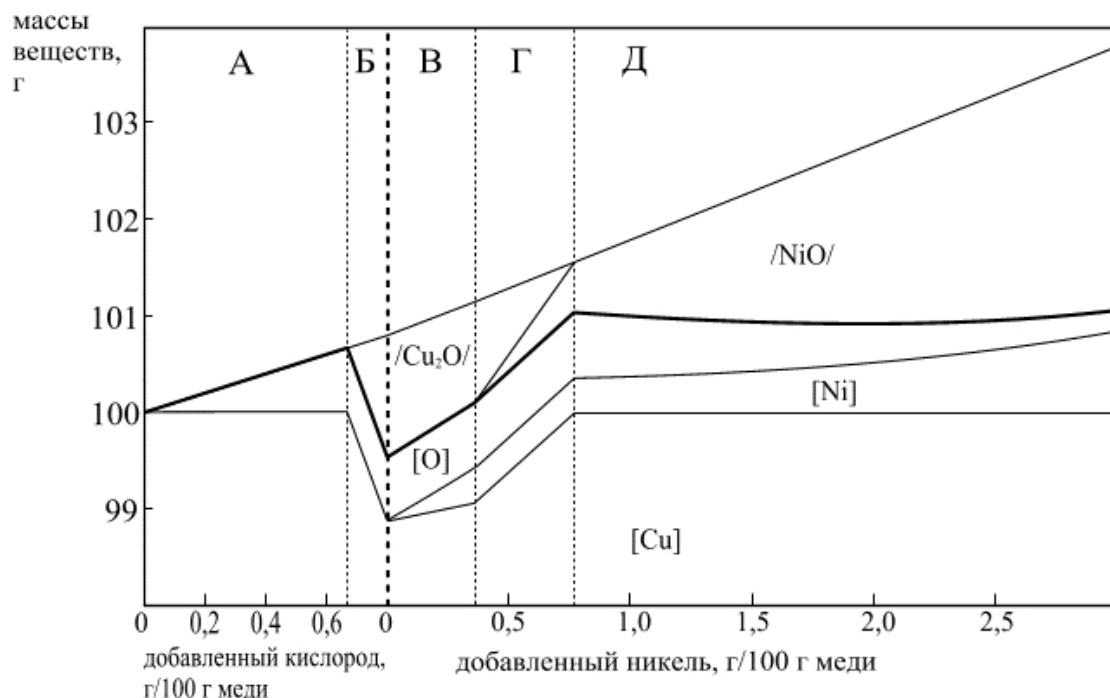


Рис. 2.22. Изменение масс фаз в системе Cu–Ni–O в ходе окисления медного расплава и его последующего раскисления никелем при $T=1100$ °С [173]

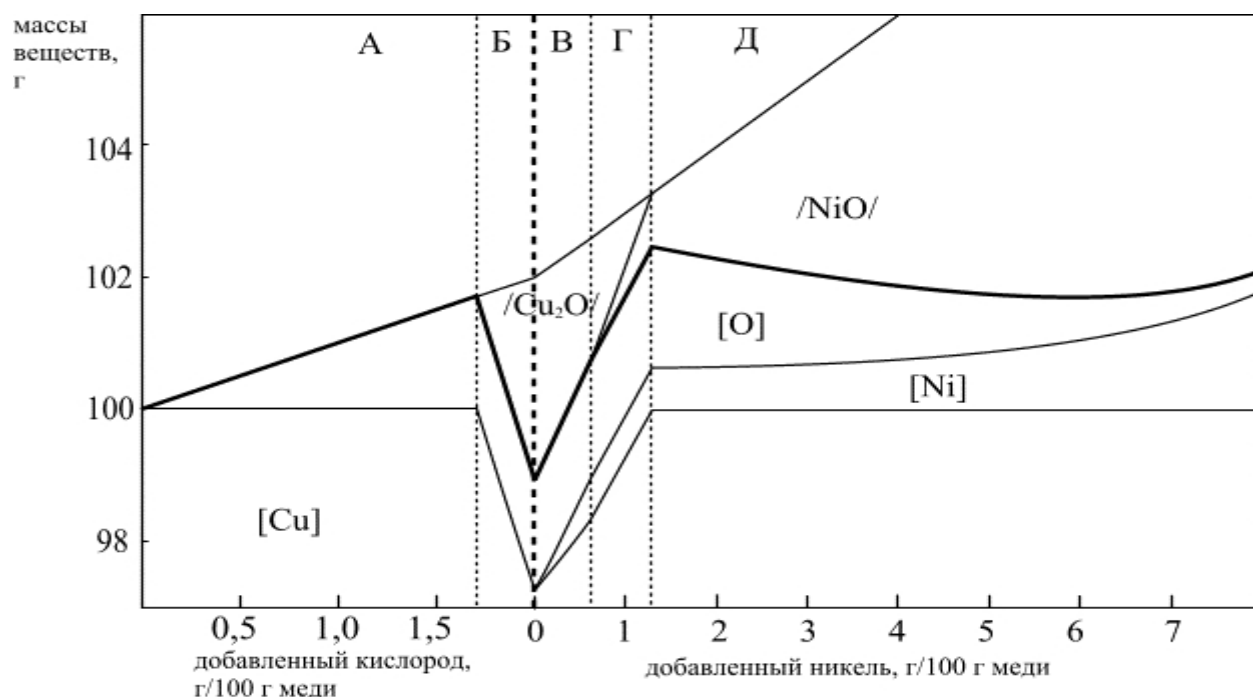


Рис. 2.23. Изменение масс фаз в системе Cu–Ni–O в ходе окисления медного расплава и его последующего раскисления никелем при $T=1200$ °С [173]

В зоне А диаграммы на рис. 2.23 происходит насыщение медного расплава кислородом. На рис. 2.21 этому процессу соответствует переход от точки 1' к 2'. Затем, после насыщения кислородом металла, в зоне Б добавленный в систему кислород расходуется на окисление меди. Состав металла в этой зоне характеризуется точкой 2'. Зона Б может быть продолжена, кислород можно добавлять пока вся медь не превратится в оксид, до тех пор пока в системе будет существовать металлическая составляющая, её состав будет характеризоваться точкой 2'. Часть диаграммы, расположенная после контрастной штриховой линии, показывает, что будет происходить с системой Cu – Cu₂O при добавлении никеля.

В зоне В, которой на ПРKM (рис. 2.21) соответствует линия 2'–3', в составе металлического расплава накапливается никель, содержание кислорода за счёт небольшого увеличения его растворимости в металле несколько возрастает, в связи с чем уменьшается масса контактирующего с расплавом оксида меди.

В зоне Г добавленный в систему никель расходуется на обменную реакцию с оксидом меди. В ходе этого процесса количество оксида меди уменьшается до нуля, в системе появляется оксид никеля. Масса меди в составе медного расплава восстанавливается до первоначальной. Состав металла в этой зоне не меняется и соответствует точке 3'.

В зоне Д (от точки 3' и далее по изотерме) в составе металлического расплава постепенно уменьшается количество кислорода и увеличивается масса растворённого никеля. При этом часть никеля идёт на образование оксида никеля. По мере добавления никеля всё меньшая его часть будет окисляться и большая – пополнять собой состав металлического расплава (этот процесс будет ограничен предельной величиной растворимости никеля в меди – при T = 1200 °C по различным данным эта величина порядка 20 мас. %).

Полезно сопоставить результаты проведённого расчёта ПРKM системы Cu–Ni–O (2.17) с различными вариантами результатов расчёта координат поверхности ликвидуса для этой системы, полученными при использовании баз данных и расчётного модуля программного пакета FactSage 6.0¹, реализующего алгоритмы CALPHAD. Данный пакет в значительной степени ориентирован на решение задач цветной металлургии, поэтому от него следует ожидать лучших результатов моделирования.

На рисунках 2.24–2.27 представлены лучшие из результатов моделирования, которые позволяет получать FactSage при различном сочетании используемых баз данных.

¹ Версия пакета, принадлежащая ФГБОУ ВПО “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет”.

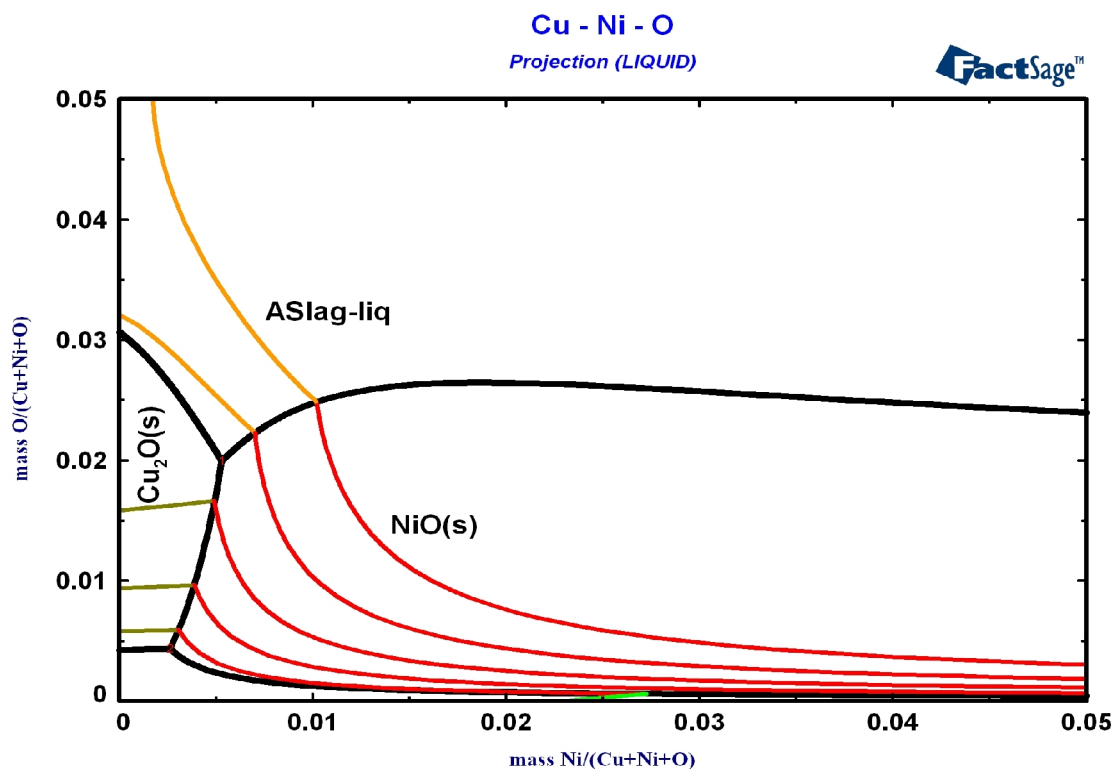


Рис. 2.24. Результаты расчёта поверхности ликвидус системы Cu–Ni–O при помощи программного пакета FactSage. Температурный интервал 1100–1300 °С. Изотермы проведены через 50 °С. Для моделирования металлического расплава использована база данных FScorr (без учёта расслаивания медного расплава), для оксидного расплава – FToxid

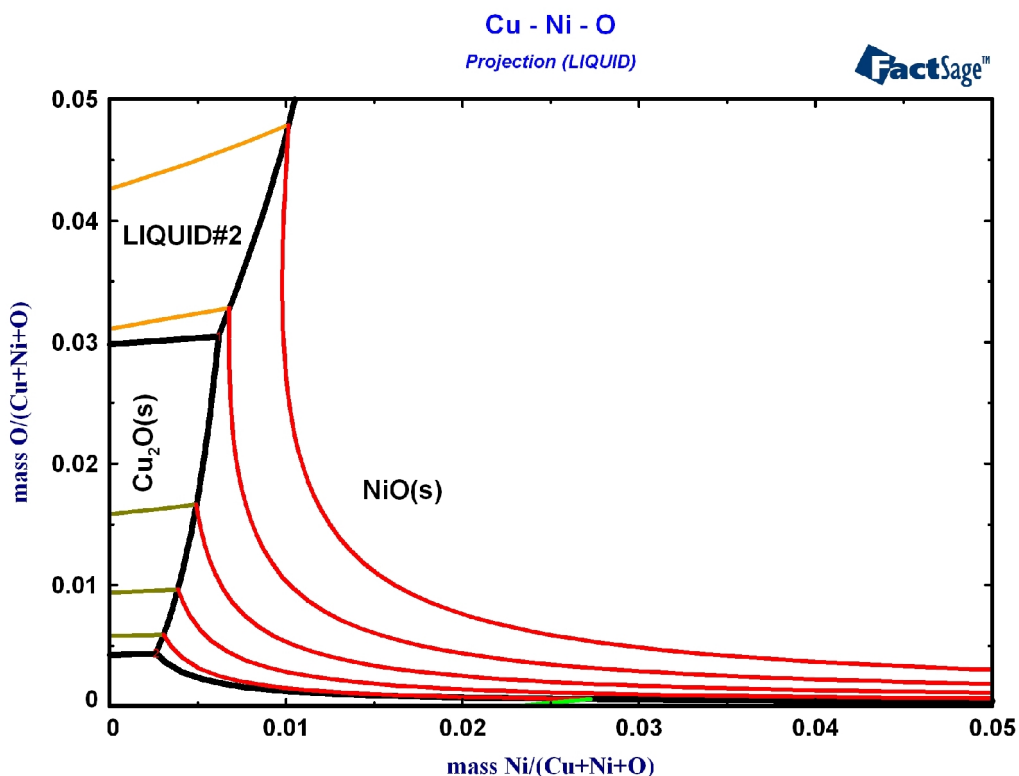


Рис. 2.25. Результаты расчёта поверхности ликвидус системы Cu–Ni–O при помощи программного пакета FactSage. Температурный интервал 1100–1300 °С. Изотермы проведены через 50 °С. Для моделирования металлического расплава использована база данных FScorr (учитывалось расслаивание медного расплава)

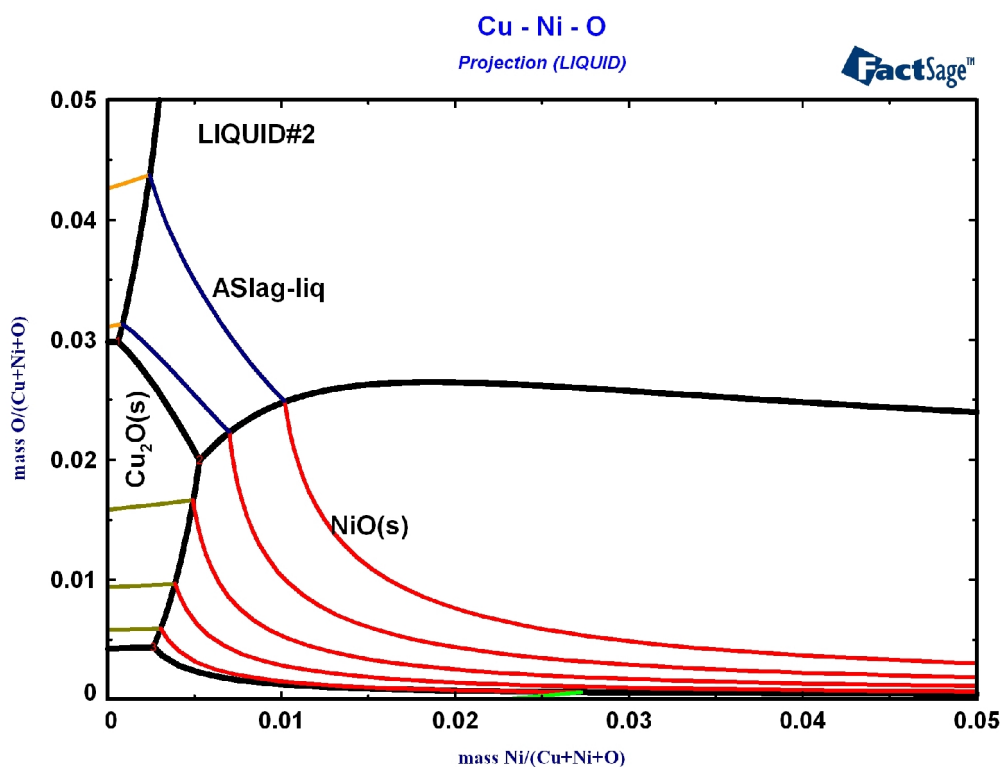


Рис. 2.26. Результаты расчёта поверхности ликвидус системы Cu–Ni–O при помощи программного пакета FactSage. Температурный интервал 1100–1300 °С. Изотермы проведены через 50 °С. Для моделирования металлического расплава использована база данных FScorrp (учитывалось расслаивание медного расплава), для оксидного расплава – FToxid

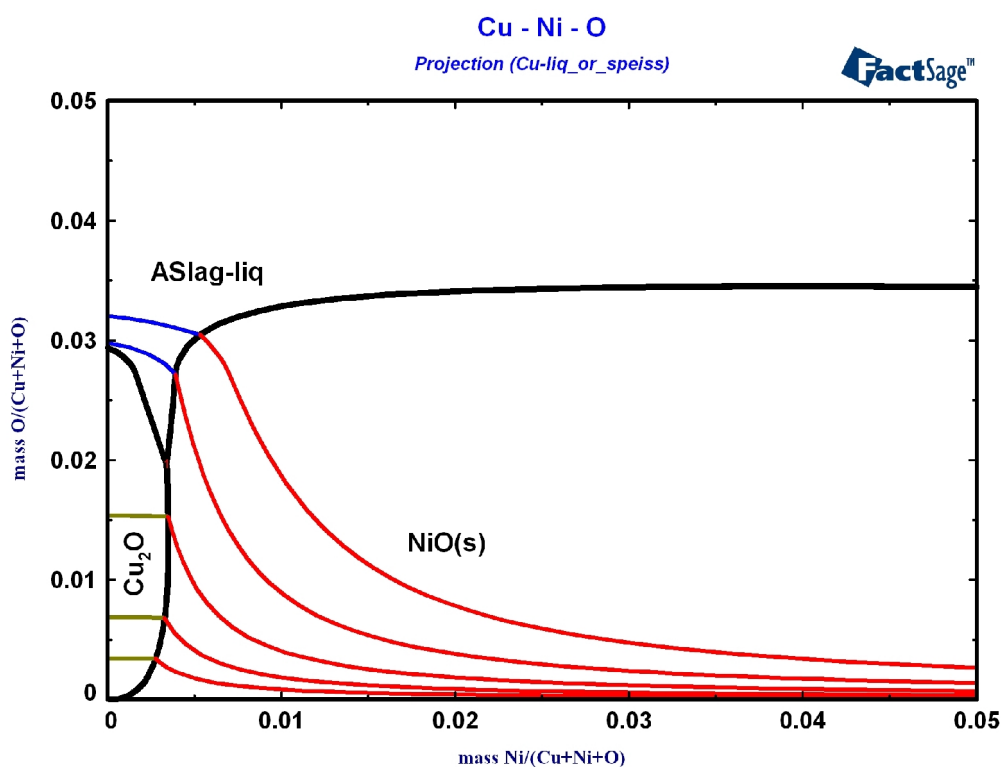


Рис. 2.27. Результаты расчёта поверхности ликвидус системы Cu–Ni–O при помощи программного пакета FactSage. Температурный интервал 1100–1300 °С. Изотермы проведены через 50 °С. Для моделирования металлического расплава использована база данных FTmisc, для оксидного расплава – FToxid

Анализ результатов расчёта позволяет сделать вывод, что результаты проведённого нами расчёта качественно лучше соответствуют имеющейся экспериментальной информации по системе Cu–Ni–O, нежели результаты моделирования посредством баз, прилагающихся к FactSage.

Действительно, в первом случае (рис. 2.24) результаты расчёта изотермы для 1300 °C в области равновесия металла с оксидным расплавом явно противоречат имеющейся информации о растворимости кислорода в чистой жидкой меди. Во втором (рис. 2.25) результаты расчёта границы равновесия металла одновременно с купритом и с оксидным расплавом качественно противоречат имеющимся экспериментальным данным о диаграмме состояния системы Cu₂O–NiO. Кроме того, наблюдается расхождение с экспериментальными данными по характеру влияния добавок никеля на растворимость кислорода в металлическом расплаве, сопряжённом с оксидным расплавом. Комбинирование подходов, использованных в ходе первых двух вариантах расчётов (учёт расслаивания медного расплава и использование для оксидного расплава данных базы FToxid) приводит (рис. 2.26) к абсурдной ситуации, когда в равновесии с жидким металлом могут находиться одновременно два оксидных расплава. Такое бывает в некоторых системах с расслаиванием оксидного расплава, например в системах с участием SiO₂, однако, как свидетельствуют экспериментальные данные [99] для системы Cu–Ni–O это невозможно.

Наконец, использование для моделирования металлического расплава базы данных FTmisc, а для оксидного расплава – FToxid (рис. 2.27), хотя и позволяет на качественном уровне верно моделировать равновесия, реализующиеся в этой системе при высоких температурах, сильно занижает растворимость кислорода в жидкой меди при температурах 1250–1300 °C, а кроме того даёт качественные расхождения с данными экспериментов для низких температур.

2.3. Параметрическое обеспечение расчёта ПРКМ системы Cu–Ni–O

Точность результатов расчёта ПРКМ, их качественное и количественное соответствие результатам экспериментов и общим закономерностям, характерным для диаграмм состояния, в решающей степени связаны с корректностью значений термодинамических функций, используемых в процессе расчёта. Следует отметить, что информация, имеющаяся на эту тему в литературных источниках до настоящего времени отрывочна, страдает большими пробелами, а там где она есть – зачастую противоречива. Подбор надёжных данных, при необходимости их оптимизация – отдельная большая часть проведённой работы.

Критически важными в процессе расчёта являются:

1) информация о температурах и теплотах плавления и испарения, энтальпиях и энергиях Гиббса образования индивидуальных веществ – металлов, оксидов, сульфидов и т.п.;

2) информация о константах равновесия химических реакций между компонентами металлических расплавов с образованием сложных веществ.

3) информация о значениях модельных параметров термодинамических моделей, используемых для описания термодинамических характеристик фаз переменного состава.

В процессе работы мы по возможности опирались на один источник данных о термодинамических функциях индивидуальных веществ – справочник "Термические константы веществ" под редакцией В. П. Глушко и базу данных, созданную на основе этого справочника [178]. Преимущество такого выбора основного источника данных по индивидуальным веществам – внутренняя согласованность представленных величин, рекомендованные КОДАТА (Комитетом по сбору и оценке численных данных для науки и техники) единые подходы для оценки и отбора представленных в литературе экспериментальных данных. При этом во всех случаях во избежание использования ошибочных данных производилась сверка используемых значений с базами NIST и FactSage [179]. В случаях, когда в основном справочнике требуемые данные отсутствовали, по необходимости использовались другие базы или данные, представленные в оригинальных публикациях. Используемые в процессе расчёта температуры и теплоты плавления оксидов никеля и меди представлены в таблице 2 приложения 1.

Температурные зависимости констант равновесия химических реакций между компонентами металлических расплавов с образованием сложных веществ могут быть

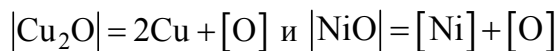
1) заимствованы из литературных источников (значительное количество информации такого рода содержится, в частности, в работах [11, 16, 90]);

2) рассчитаны по данным о константах равновесия (или значениях ΔG) реакций образования сложных веществ из простых, а также о соответствующих параметрах процессов растворения простых веществ в металлическом расплаве (такого рода информация содержится, например, в работах [90, 131, 180, 181]);

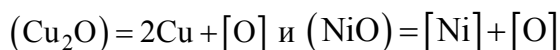
3) оценены по экспериментальным данным о предельной совместной растворимости взаимодействующих компонентов металлического расплава, находящегося в равновесии со сложным веществом, образующимся в процессе взаимодействия (в качестве источников такой информации полезны данные об активностях компонентов металлических и неметаллических твёрдых и жидких растворов (такого рода информация может быть заимствована как из оригинальных публикаций, так и из справочников, подобных [99, 131, 182–184] и пр.) и об экспериментально изученных диаграммах состояния двойных и тройных систем, в частности,

представленных в сборниках [54, 80, 92, 98, 139, 185–187], а также приложениях к РЖ Металлургия “Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в ... году”).

Для расчёта ПРКМ системы Cu–Ni–O использованы данные, представленные в таблице 3 приложения 1. Значения для констант реакций



заимствованы из работы [90]. Критически важная информация о температурной зависимости констант равновесия реакций



получена в процессе решения систем уравнений вида

$$\lg(e^{\frac{-\Delta H_m}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m})}) + \frac{A_l}{T} + B_l = \frac{A_s}{T} + B_s,$$

где ΔH_m – энтальпия плавления оксида, T_m – температура плавления оксида, A_l и B_l – искомые значения параметров температурной зависимости образования жидкого оксида, A_s и B_s – значения параметров температурной зависимости образования твёрдого оксида.

Основными критериями отбора и оптимизации модельных параметров термодинамических моделей, используемых для описания термодинамических характеристик фаз переменного состава, является:

- 1) качественное соответствие общим представлениям о должном или типичном виде диаграмм состояния исследуемого типа;
- 2) качественное соответствие имеющимся данным о картине фазовых равновесий в исследуемой системе;
- 3) количественное соответствие имеющимся экспериментальным данным по исследуемой системе.

Соответствие только последнему из представленных критериев можно попытаться оценить количественно. Впрочем, как правило, имеющиеся данные настолько противоречивы, что количественно сопоставление результатов моделирования с данными эксперимента не имеет смысла.

Сравнение результатов моделирования различными способами оксидного расплава (на которое опирается расчёт линии ликвидуса) для системы Cu_2O –NiO было представлено выше.

О моделях и модельных параметрах, использованных для расчёта термодинамических характеристик металлического расплава, необходимо сказать следующее. В большинстве случаев, когда рассматривается металлический расплав в области концентраций, характеризующейся явным преобладанием одного из металлов, для расчёта активностей компонентов металлического расплава в ходе проведенных работ использовались параметры

взаимодействия первого порядка (при необходимости можно использовать и более сложные подходы, описанные, например, в работах [7, 159, 188, 189] и др.). Температурные зависимости таких параметров или напрямую заимствовались из литературных источников или рассчитывались с использованием литературной информации.

Температурная зависимость параметра взаимодействия e_{O}^{O} , использованная в процессе расчёта и представленная в табл. 4 приложения 1, заимствована из работы [103]. Расчёт показывает, что использование этой зависимости вместе с константой образования твёрдого куприта, заимствованной из работы [90], позволяет с удовлетворительной точностью описывать экспериментальные данные по линии ликвидуса в системе Cu–O, представленные, например, в работе [190].

Температурная зависимость параметра взаимодействия $e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$ рассчитана по данным В.В. Березуцкого и Г.М. Лукашенко, представленным в справочнике [131], об активностях компонентов сплава Cu–Ni для 1703 К. Для расчёта использованы данные для содержания никеля от 0 до 10 ат. %.

Использованные в процессе расчёта ПРKM температурные зависимости для параметра e_{O}^{Ni} и для связанного с ним параметра e_{Ni}^{O} были получены в ходе процедуры оптимизации, критерием которой стала непротиворечивость картины фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Ni–O.

Надо сказать, что в литературе содержится достаточно большое количество данных разных авторов о значениях параметра e_{O}^{Ni} . Так, в [16] содержится подборка из нескольких значений, максимальное из которых для 1200 °С равно –0,046, а минимальное для этой же температуры – 0,034. Опирающийся на эти данные расчёт простейших температурных зависимостей по формуле

$$e_{\text{O(T)}}^{\text{Ni}} = e_{\text{O(1473)}}^{\text{Ni}} \cdot 1473 / T ,$$

и последующий перерасчёт зависимости для e_{Ni}^{O} по формуле

$$e_{\text{Ni}}^{\text{O}} \approx \frac{A(\text{Ni})}{A(\text{O})} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Ni}} ,$$

где $A(\text{Ni})$ и $A(\text{O})$ – атомные массы элементов, позволяет получить зависимости, использованные для расчета вариантов изотерм и линий фазовых равновесий (линии b – c), представленных на рис. 2.28.

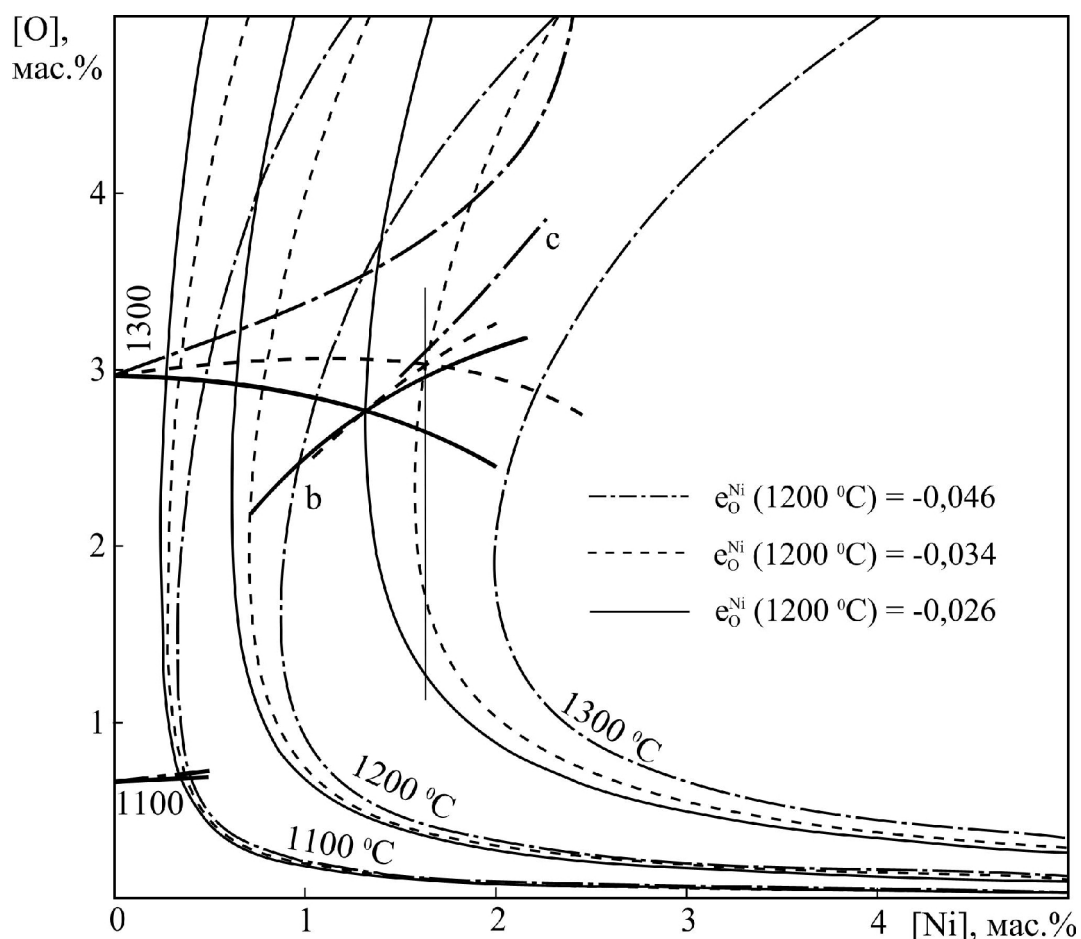


Рис. 2.28. Процесс оптимизации значения параметра e_{O}^{Ni} :

тонкие линии – результат расчёта изотерм для равновесия металла с NiO;

контрастные линии – результат расчёта изотерм для равновесия металла с Cu_2O (1100 °C) и оксидным расплавом (1300 °C);

линии b – c – линии равновесия металла с оксидным расплавом и NiO

В первом случае (при использовании максимального значения e_{O}^{Ni}) линия b – c , а также линии изотерм для равновесия металла с оксидным расплавом и оксидом никеля при $T=1300$ °C не встречаются, хотя, очевидно, эти линии должны были пересечься. Во втором случае, для $e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -0,034$ пересечение линий происходит. Однако из положения линии изотермы равновесия металла с NiO для $T=1300$ °C можно сделать вывод о том, что при одних и тех же содержаниях никеля в металле, при одной и той же температуре и одной и той же равновесной с металлом оксидной фазе существуют два значительно различающихся предела растворимости кислорода в металле (изотерма выгнута влево относительно вертикальной линии, проведённой на рисунке).

Известно, что в действительности такой эффект в этой системе не наблюдается и не должен наблюдаться. Максимальным значением e_{O}^{Ni} , позволяющим получать качественно непротиворечивую картину фазовых равновесий в рассматриваемой системе, является значение

$e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -0,026$ (рис. 2.28). Именно оно было использовано для расчёта температурных зависимостей, использованных в работе и приведённых в табл. 4 приложения 1.

2.4. Алгоритм расчёта ПРKM

Процедура расчёта координат элементов диаграммы реализуется через численное решение систем трансцендентных уравнений, связывающих концентрации компонентов металлического расплава с концентрациями компонентов сопряжённых с металлом фаз.

Такое решение последовательно осуществляется для невариантных, моновариантных и бивариантных равновесий, реализующихся в системе. Таким образом, определяются координаты точек невариантных равновесий, линий, связывающих эти точки и бивариантных полей на диаграмме состояния.

В общем случае можно рекомендовать следующий порядок расчёта координат ПРKM некоторой системы:

1. Число независимых компонентов считается равным числу элементов в системе.

Как уже было сказано в первой главе, в системах с участием металлического расплава, в рамках которого в атомарной форме присутствуют атомы всех присутствующих элементов, в качестве независимых компонентов удобно использовать элементы-компоненты металлического расплава.

2. Определение диапазонов температур и при необходимости давлений, для которых будет проводиться расчёт.

Температурный интервал может быть выбран из следующих соображений – минимальная температура должна быть выше температуры плавления преобладающего в системе металла, а максимальная температура не должна быть выше температуры критической точки – температуры, когда исчезает граница раздела между металлическим расплавом и неметаллической частью системы. Если диаграмму планируется использовать для анализа конкретных технологических процессов, температурный интервал может быть сужен до диапазона, который характерен для этих процессов. В случае, если для полноценного понимания процессов, происходящих в системе, необходимо учитывать давление газовой составляющей системы, можно фиксировать его значение на требуемом уровне.

3. Определение общего числа фаз, которые могут находиться в равновесии с металлическим расплавом.

Фазы такого рода могут быть образованы стабильными при данных условиях твёрдыми сложными веществами (индивидуальными и в виде твёрдых растворов), неметаллическими расплавами различной природы, а также твёрдыми тугоплавкими металлами, не растворимыми

в основном металлическом расплаве. При необходимости в качестве такого рода фазы можно учитывать газовую составляющую системы.

4. Определение вида и числа реакций между компонентами металлического расплава.

При прохождении этого пункта следует руководствоваться тем, что число независимых химических реакций между компонентами металла с образованием веществ, не входящих в металлический расплав равно числу химических веществ, являющихся компонентами твёрдых и жидких растворов, присутствие которых помимо жидкого металла возможно в системе, а также индивидуальных твёрдых веществ и компонентов газовой фазы, если её существование учитывается при расчёте.

Следует отметить, что к реакциям в этом пункте относятся не только традиционные химические реакции с образованием сложных веществ, но и фазовые переходы элементов “жидкий металл $\rightarrow$ газ” или “жидкий металл $\rightarrow$ твёрдый металл (твёрдый металлический раствор)”. Для таких процессов можно записать уравнение, подобное уравнению химической реакции, и выражение для константы равновесия процесса фазового перехода.

5. Расчёт по правилу Гиббса числа фаз, которые находятся в равновесии с металлом, для невариантного, моновариантного и бивариантного равновесий.

Примеры расчётов такого рода представлены в разделе 1.5.

6. Определение того, какие величины будут фиксироваться, а какие могут изменяться.

Какие переменные (концентрации элементов в металлическом расплаве, температура, может быть парциальное давление компонента газовой фазы) будут фиксироваться, а какие будут показаны на осях диаграммы, зависит от того, влияние каких величин на картину фазовых равновесий в системе более интересно проследить.

7. Определение вида координатных осей (какие переменные на каких осях, простая шкала или логарифмическая).

Главные критерии на этом этапе – информативность строящейся диаграммы и удобство восприятия содержащейся в ней информации.

8. Определение границ поля диаграммы.

Границы поля диаграммы определяются необходимыми интервалами температур, концентраций примесей металлического расплава и при необходимости парциальных давлений компонентов газовой фазы.

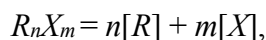
9. Расчёт координат точек невариантного равновесия.

Вид систем уравнений, численное решение которых необходимо для определения концентраций примесей металлического расплава, находящегося в равновесии с заданным набором фаз, может быть довольно разнообразным.

Так, расчёт невариантного равновесия металла с тремя стехиометрическими фазами для четырёхкомпонентной системы осуществляется посредством решения системы уравнений следующего вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \lg a_{[R^1]} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1 \\ n_2 \lg a_{[R^2]} + m_2 \lg a_{[X]} = \lg K_2 \\ n_3 \lg a_{[R^3]} + m_3 \lg a_{[X]} = \lg K_3 \\ a_{[R^1]} = f(C_{[R^1]}) \\ a_{[R^2]} = f(C_{[R^2]}) \\ a_{[R^3]} = f(C_{[R^3]}) \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}) \\ C_{[R^1]} + C_{[R^2]} + C_{[R^3]} + C_{[X]} = 100\% \end{array} \right.$$

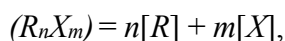
Система состоит из трёх выражений для констант равновесия трёх реакций следующего вида:



которые представляют собой реакции образования трёх веществ, в равновесии с которыми находится металл. Также система включает в себя четыре зависимости активностей компонентов металлического расплава от их концентраций и нормировочного выражения, отражающего тот факт, что сумма концентраций компонентов металлического расплава равна 100%.

Численное решение такой системы уравнений позволяет для постоянной заданной температуры получить набор из четырёх значений концентраций компонентов металлического расплава и четырёх активностей этих компонентов. Решение для условий, когда концентрация одного из компонентов металла фиксирована, позволяет рассчитать четыре активности, три оставшихся концентрации и температуру (если для расчёта используются температурные зависимости констант равновесия).

В трёхкомпонентной системе для расчёта невариантного равновесия металла с двумя стехиометрическими фазами и неметаллическим расплавом переменного состава, взаимодействие которого с компонентами жидкого металла может быть описано двумя реакциями следующего вида:



необходимо использовать систему из 11 уравнений, результатом численного решения которой является набор из трёх концентраций компонентов металлического расплава, трёх активностей компонентов этого расплава, двух концентраций компонентов неметаллического расплава и двух активностей этих компонентов, а также температуры. В общем виде эта система уравнений может быть записана следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R'_{m_1} X_{m_1})} = \lg K_{(1)} \\ n_2 \lg a_{[R'']} + m_2 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = \lg K_{(2)} \\ a_{(R'_{m_1} X_{m_1})} = f(C_{(R'_{m_1} X_{m_1})}) \\ a_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = f(C_{(R''_{m_2} X_{m_2})}) \\ C_{(R'_{m_1} X_{m_1})} + C_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = 100\% \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1 \\ n_2 \lg a_{[R'']} + m_2 \lg a_{[X]} = \lg K_2 \\ a_{[R']} = f(C_{[R']}) \\ a_{[R'']} = f(C_{[R'']}) \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}) \\ C_{[R']} + C_{[R'']} + C_{[X]} = 100\% \end{array} \right.$$

Такого рода система уравнений может быть использована, например, для расчёта координат точки b для ПРКМ системы Cu–Ni–O.

10. Исключение некорректных точек невариантного равновесия.

На этом этапе проводится сопоставление результатов расчёта координат точек невариантного равновесия и отбрасывание результатов расчёта невозможных сочетаний равновесных с металлом фаз.

11. Расчёт координат граничных точек моновариантного равновесия.

Расчёт координат точек на границе поля диаграммы, которыми ограничены линии моновариантного равновесия, осуществляется с помощью систем уравнений, предназначенных для расчёта координат линий (см. следующий пункт), фиксируя при этом соответствующую границе поля диаграммы переменную (концентрацию какого-либо компонента, температуру или давление).

12. Расчёт координат линий моновариантного равновесия.

Координаты линий моновариантного равновесия металла с двумя стехиометрическими фазами для трёхкомпонентной системы рассчитываются в процессе решения систем уравнений следующего вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1 \\ n_2 \lg a_{[R'']} + m_2 \lg a_{[X]} = \lg K_2 \\ a_{[R']} = f(C_{[R']}) \\ a_{[R'']} = f(C_{[R'']}) \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}) \\ C_{[R']} + C_{[R'']} + C_{[X]} = 100\% \end{array} \right.$$

Линия моновариантного равновесия металла с одной стехиометрической фазой и расплавом рассчитывается в ходе нахождения корней уравнений следующей системы:

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R'_{m_1} X_{m_1})} = \lg K_{(1)} \\ n_2 \lg a_{[R'']} + m_2 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = \lg K_{(2)} \\ a_{(R'_{m_1} X_{m_1})} = f(C_{(R'_{m_1} X_{m_1})}) \\ a_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = f(C_{(R''_{m_2} X_{m_2})}) \\ C_{(R'_{m_1} X_{m_1})} + C_{(R''_{m_2} X_{m_2})} = 100\% \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1 \\ a_{[R']} = f(C_{[R']}) \\ a_{[R'']} = f(C_{[R'']}) \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}) \\ C_{[R']} + C_{[R'']} + C_{[X]} = 100\% \end{cases}$$

То, константы равновесия каких реакций используются для расчёта, определяется тем, между какими точками невариантных равновесий проводится линия моновариантного равновесия. Например, если линия проводится между точками, в одной из которых металл находится в равновесии с фазами А, В, С, а в другой – металл в равновесии с фазами А, В, D – используются константы равновесия реакций образования фаз А и В.

13. Определение параметров изолиний на полях бивариантного равновесия (какой параметр фиксируется, концентрация или логарифм концентрации, интервал).

Для характеристики особенностей тех или иных участков полей бивариантных равновесий могут быть полезны линии, соответствующие фиксированному значению какого-либо параметра (изотермы, изобары, линии равной концентрации того или иного компонента металлического расплава). На этом этапе необходимо определить то, фиксирование какого из параметров позволит получить наиболее полезную информацию, а также то, с каким интервалом следует провести линии постоянных значений параметров.

14. Расчёт координат изолиний на полях бивариантного равновесия.

Возможные варианты систем уравнений здесь многообразны. Один из наиболее часто встречающихся случаев, когда нужно рассчитать координаты линии изотермического равновесия металла, находящегося в равновесии со стехиометрической твёрдой фазой:

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R']} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1 \\ a_{[R']} = f(C_{[R']}) \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}) \\ C_{[R']} + C_{[R'']} + C_{[X]} = 100\% \end{cases}$$

15. Проверка результатов расчёта на отсутствие противоречий с физическим смыслом и имеющейся экспериментальной информацией.

По итогам этой проверки может быть принято решение о замене параметров, используемых для расчёта активностей компонентов фаз переменного состава или о замене модели, используемой для такого расчёта.

16. При необходимости коррекция границ поля диаграммы.

Если результаты проведённого расчёта показывают, что интересующие исследователя области равновесия находятся за границами изученных интервалов температур, концентраций или парциальных давлений, либо значительное место на диаграмме занимают области, не представляющие интереса для исследователя, границы поля диаграммы могут быть скорректированы в нужную сторону.

Почти каждый из пунктов алгоритма представляет собой достаточно сложную операцию, которая для своего исполнения зачастую требует вспомогательных алгоритмов, специальных приёмов и баз данных. С другой стороны большинство представленных в нём пунктов или даже все они очевидны. Все они или большинство из них, так или иначе, используются в ходе расчёта и без специального алгоритма. Однако строгое последовательное выполнение перечисленных операций позволяет добиться следующих результатов:

1. Сильно сокращается время построения диаграмм. Сокращается количество непродуктивных действий и ошибок.
2. Значительно облегчается процесс обучения методике построения ПРКМ
3. Открывается возможность создания универсального программного комплекса для расчёта координат ПРКМ.

2.5. Экспериментальные исследования системы Cu–Ni–O

В ходе ранее проведённых экспериментов [166] было экспериментально изучено равновесие между никелем и кислородом в медном расплаве в зависимости от состава оксидной фазы. С этой целью в алундовые тигли помещали:

- 1) 10 г смеси меди (ос.ч.), закиси меди (х.ч.) и предварительно подготовленного медно-никелевого сплава (10 %). Элементный состав навесок представлен в третьей строке табл. 2.5.
- 2) 2 г оксидов, которые согласно расчетам должны быть в равновесии с жидким металлом: в первом тигле это было 2 грамма Cu_2O (х.ч.), во втором – смесь Cu_2O и NiO (х.ч.), состав которой представлен в первой строке табл. 2.5, в третьем, четвертом и пятом – NiO .

После этого тигли плотно закрывали, помещали в печь сопротивления и выдерживали в течение двух часов 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, образцы металла – металлографическим методом на кислород и образцы шлака – гравиметрическим на медь и

кислород. Результаты наших экспериментов (составы металла), наряду с данными, приведенными в работах [98, 142, 151], представлены на рис. 2.17.

Таблица 2.5.

Составы конденсированных фаз системы Cu–Ni–O [166]

		1	2	3	4	5
1. Исходные составы оксидных фаз, ат. %	[Ni]	0	2,39	50	50	50
	[Cu]	66,7	63,48	0	0	0
	[O]	33,3	34,13	50	50	50
2. Составы оксидных фаз после опыта, ат. %	[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
3. Исходные составы металла, мас. %	[Ni]	0,00	0,99	1,50	2,00	4,00
	[O]	2,32	2,41	1,21	0,84	0,49
4. Составы металла после опыта, мас. %	[Ni]	0,00	0,87	1,48	2,22	4,07
	[O]	2,30	2,38	1,19	0,64	0,42

Составы оксидных фаз в экспериментах практически не отличались от исходных составов (табл. 2.5, 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_2O , согласно которым, в жидкой оксидной фазе, сопряженной с металлическим расплавом, наблюдаются некоторые отклонения от стехиометрии. Для других экспериментов содержание кислорода практически соответствует стехиометрическому (Cu_2O).

Результаты экспериментов, проведённых по описанной методике (в главе 3 будут представлены подобные результаты, полученные в работе [166] для систем Cu–Sn–O, Cu–Zn–O, Cu–Co–O, Cu–Fe–O, Cu–Pb–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 новой серии экспериментов² был получен ряд данных, качественно подтверждающих результаты проведенного расчета. Используемая в этом случае методика основана на изучении состава оксидных включений, образующихся в ходе взаимодействия в медном расплаве при различных соотношениях растворённых кислорода и никеля. Для проведения

² Проведённой О.В. Самойловой с участием автора настоящей работы [171].

эксперимента использовались: медь (чистота 99,99%), никель (чистота 99,99%), Cu_2O (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 Cu_2O . Закапсулированную окись меди 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.

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

В табл. 2.6 приведены составы, взятые с ПРКМ Cu-Ni-O 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. 2.6 ($[\text{Ni}]_{\text{хим}}$).

Исследование шлифов закалённых 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. 2.29. 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).

Таблица 2.6.

Состав точек на ПРКМ для $T = 1200$ °С, в мас. % [171]

	$[\text{Ni}]$, мас.%	$[\text{Ni}]_{\text{хим}}$, мас.%	$[\text{O}]$, мас.%	Cu_2O , мас.%
I	0,250	0,220	1,700	15,190
II	0,500	0,460	1,750	15,640
III	0,620	0,610	1,780	15,910
IV	1,000	1,020	0,660	5,900
V	1,500	1,550	0,375	3,350

Микрофотография образца II приведена на рис. 2.30. В металле, как и при изучении первого образца, присутствуют крупные неметаллические включения округлой формы.

Микрофотография образца III приведена на рис. 2.31. Согласно расчётам 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. 2.32. Неметаллические включения представляют собой «дендритные» образования NiO .

Микрофотография образца V приведена на рис. 2.33. Включения, найденные в образце V, четко огранены, с явно выраженными углами и по составу представляют собой оксид никеля.

Помимо исследования шлифов в ходе работы был изучен серый налет, покрывавший поверхность образца металла с содержанием никеля 1 мас. %. Микрофотографии поверхности образца и химический состав её составляющих приведены на рис. 2.34–2.36. Большая часть изученной поверхности покрыта мелкими кристаллами $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$. Помимо этого, на поверхности образца встречаются достаточно крупные, хорошо огранённые кристаллы, принадлежащие кубической сингонии (октаэдрические, тетраэдрические, возможно – кубические). Состав этих кристаллов, в какой то степени соответствует составу NiO .

Форма кристаллов также свидетельствует в пользу того, что их основой является NiO , хотя результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают существенно завышенное содержание кислорода.

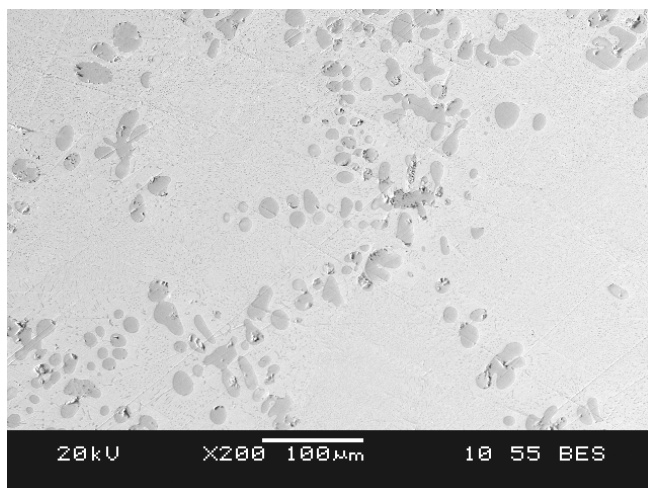


Рис. 2.29. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для образца системы Cu-Ni-O , выплавленного при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$. Состав металла соответствует области I ПРКМ (рис. 2.17, $[\text{Ni}]=0,25$ мас. %), состав оксидных включений – $[\text{Cu}]=67,84$ ат. %, $[\text{O}]=32,16$ ат. %

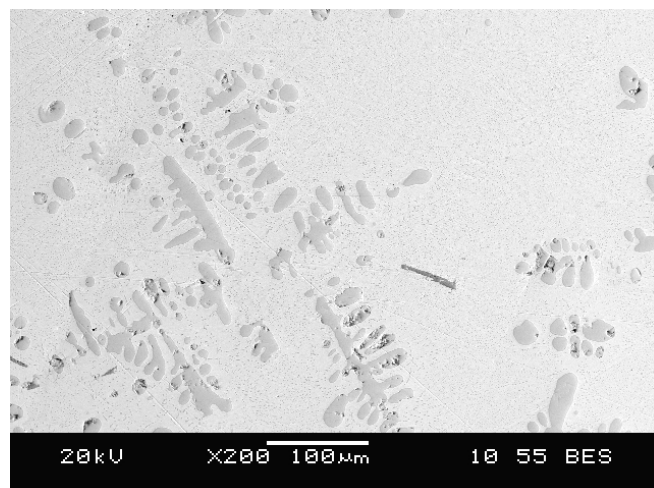


Рис. 2.30. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для образца системы Cu-Ni-O , выплавленного при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$. Состав металла соответствует области I ПРКМ (рис. 2.17, $[\text{Ni}]=0,5$ мас. %), состав оксидных включений – $[\text{Cu}]=68,79$ ат. %, $[\text{O}]=31,21$ ат. %

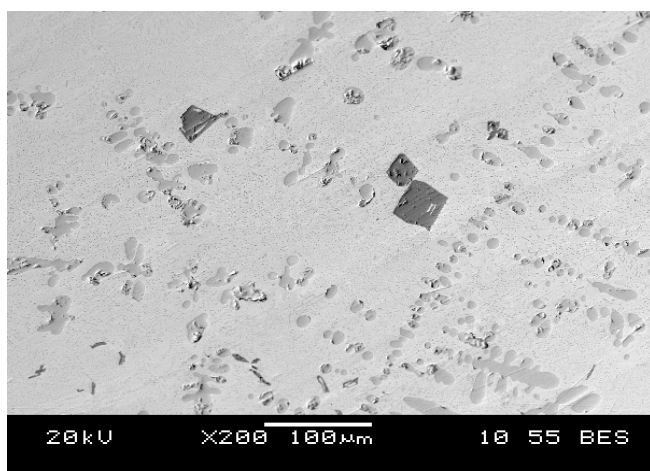


Рис. 2.31. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для образца системы Cu – Ni – O, выплавленного при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав металла соответствует границе между областями I и III ПКМ (рис. 2.17, $[\text{Ni}]=0,62\text{ мас. \%}$), состав светло-серых оксидных включений – $[\text{Cu}]=66,65\text{ ат. \%}$, $[\text{O}]=33,35\text{ ат. \%}$, состав тёмных оксидных включений – $[\text{Ni}]=49,97\text{ ат. \%}$, $[\text{O}]=48,32\text{ ат. \%}$, $[\text{Cu}]=1,72\text{ ат. \%}$

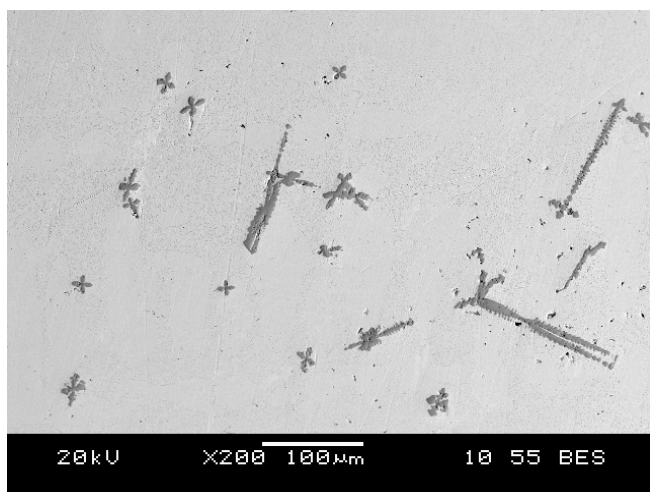


Рис. 2.32. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для образца системы Cu – Ni – O, выплавленного при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав металла соответствует области III ПКМ (рис. 2.17, $[\text{Ni}]=1,0\text{ мас. \%}$), состав оксидных включений – $[\text{Ni}]=50,54\text{ ат. \%}$, $[\text{O}]=47,54\text{ ат. \%}$, $[\text{Cu}]=1,92\text{ ат. \%}$

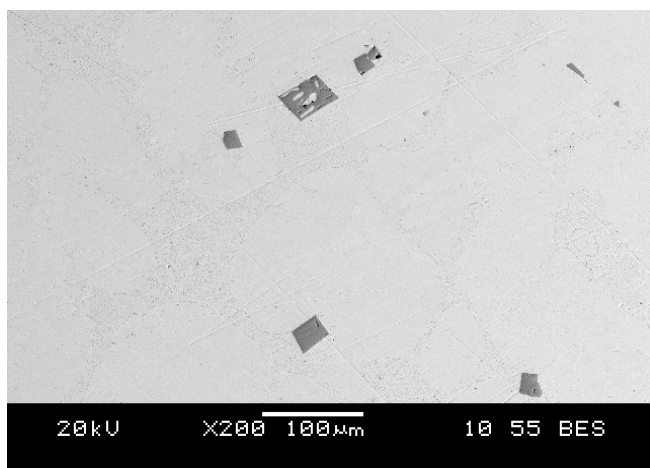
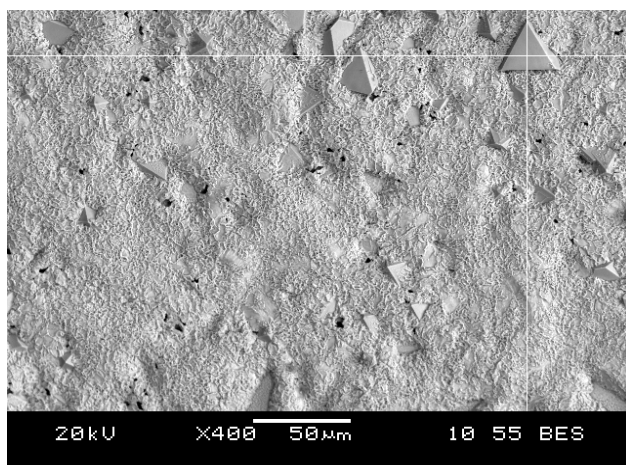


Рис. 2.33. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для образца системы Cu – Ni – O, выплавленного при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав металла соответствует области III ПКМ (рис. 2.17, $[\text{Ni}]=1,5\text{ мас. \%}$), состав оксидных включений – $[\text{Ni}]=49,71\text{ ат. \%}$, $[\text{O}]=48,49\text{ ат. \%}$, $[\text{Cu}]=1,80\text{ ат. \%}$

Возможно, в окислительной атмосфере поверхность кристаллов NiO оказалась покрыта слоем малоизученных оксидов с большим удельным содержанием кислорода ($\text{Ni}_{0,67}\text{O}$ [191], о кристаллической структуре которого нет данных, или гексагонального $\text{Ni}_{3,75}\text{O}_4$ [192]).



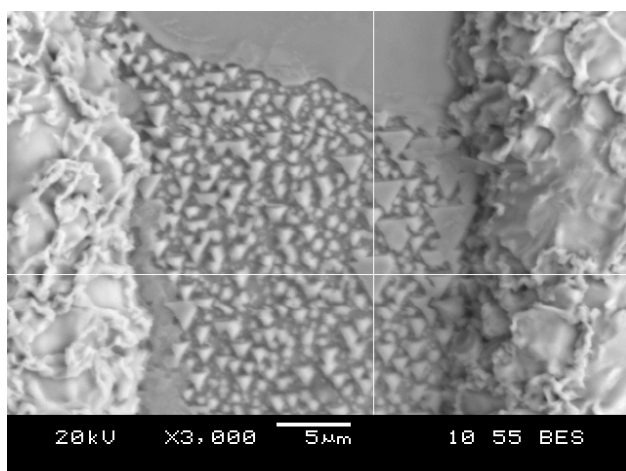
ограниченное включение

	мас. %	ат. %
[Ni]	68,19	39,42
[O]	27,46	58,26
[Cu]	4,35	2,32

мелкокристаллическая плёнка

	мас. %	ат. %
[Ni]	0,67	0,48
[O]	17,23	45,24
[Cu]	82,10	54,28

Рис. 2.34. Микрофотография поверхности образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu – Ni – O



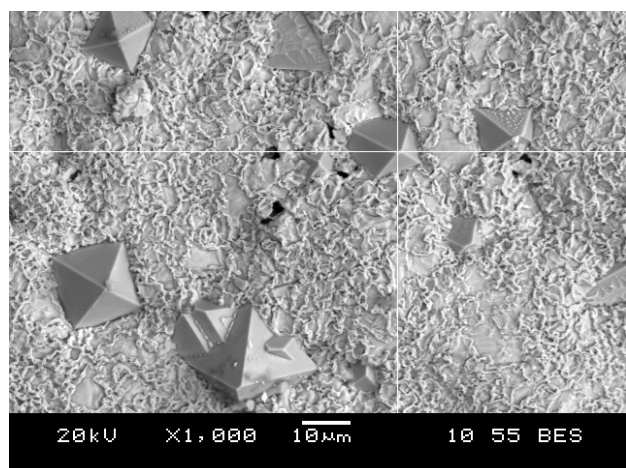
ограниченное включение

	мас. %	ат. %
[Ni]	71,83	46,17
[O]	21,03	49,60
[Cu]	7,14	4,24

ограниченное включение

	мас. %	ат. %
[Ni]	65,56	42,17
[O]	21,03	49,63
[Cu]	13,41	8,20

Рис. 2.35. Микрофотография поверхности образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu – Ni – O



ограниченное включение

	мас. %	ат. %
[Ni]	57,85	32,29
[O]	30,01	61,46
[Cu]	12,13	6,26

мелкокристаллическая плёнка

	мас. %	ат. %
[Ni]	1,13	0,83
[O]	16,08	43,19
[Cu]	82,79	55,99

Рис. 2.36. Микрофотография поверхности образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu – Ni – O

2.6. Основные результаты и выводы

1) В ходе работ по расширению сферы применения метода построения ПРКМ для термодинамического анализа систем “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы”

предложены алгоритмы расчёта диаграмм этого типа, позволяющие проводить расчёт без предварительной расшифровки картины фазовых равновесий в исследуемой системе.

Такой подход позволил в значительной степени автоматизировать процесс расчёта ПРКМ и открыл путь к созданию программного комплекса, позволяющего рассчитывать ПРКМ необходимых систем.

2) Исследованы возможности применения различных модельных теорий для описания термодинамических характеристик неметаллических и металлических расплавов. В частности, исследована возможность применения приближения теории совершенных ионных расплавов, теории субрегулярных ионных расплавов, параметров взаимодействия первого порядка, подхода в рамках теории идеальных ассоциированных расплавов, связанного с применением модифицированных уравнений Маргулеса, теории строения фаз с коллективной системой электронов. Предложена методика описания термодинамических свойств расплавов, которая позволяет моделировать системы “металлический расплав – неметаллический расплав”, характеризующиеся наличием купола расслаивания.

Проанализированы достоинства и недостатки различных подходов. Сформулированы условия корректного применения различных подходов для описания исследуемых систем.

3) Исследованы возможности использования для расчётов диаграмм состояния и, в частности ПРКМ, различных популярных математических приложений. Отработана методика применения программного пакета Mathcad для расчётов ПРКМ. Созданы стандартные блоки расчёта различных элементов ПРКМ (границ областей фазовых равновесий, точек невариантных равновесий, изотерм и изобар) в системе Mathcad. Комбинирование созданных блоков позволяет в короткие сроки составлять в системе Mathcad файл (проект) для расчёта ПРКМ необходимой исследователю системы.

Такой файл включает в себя, помимо расчётных блоков, блок автоматического построения “рисунка” ПРКМ по результатам расчёта. Применение данной методики позволяет не только значительно упростить и ускорить процедуру построения ПРКМ, но и заметно снижает риск технических ошибок на всех стадиях расчёта и построения ПРКМ.

Предложенный подход позволяет быстро (в течение нескольких минут) проводить полный перерасчет (и “перепостроение”) ПРКМ в случае получения более достоверных данных о значениях исходных термодинамических параметров.

Для автоматического расчёта и визуализации изотермических и изоконцентрационных сечений диаграмм предложено использовать возможности покадровой анимации, предоставляемые системой Mathcad.

4) Предложены диаграммы относительного изменения масс фаз и индивидуальных веществ в системе, которые дополняют и иллюстрируют ПРКМ. Эти диаграммы

демонстрируют то, как сказывается на качественном и количественном составе системы изменение положения на ПРКМ точки, характеризующей состав металлической составляющей этой системы.

5) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системе Cu–Ni–O. Предложен самосогласованный набор скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в этой системе. Предложенный набор включает в себя температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка, температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих между компонентами металлического расплава и сопряжёнными с ним оксидными фазами. Определена совокупность подобранных параметров некоторых модельных теорий строения расплавов.

6) С использованием приближения теории совершенных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус оксидной системы Cu₂O–NiO.

Посредством приближения теории субрегулярных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус оксидной системы Cu₂O–NiO

С помощью модифицированных уравнений Маргулеса третьего порядка и выбранного в ходе работы набора параметров рассчитаны координаты диаграмм состояния систем Cu–Ni, Cu–Cu₂O, Ni–NiO, Cu₂O–NiO.

С использованием предложенной в работе методики построена диаграмма состояния системы Cu–Cu₂O, результаты расчёта сопоставлены с результатами расчётов посредством других методик и большим объёмом экспериментальных данных.

7) Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём построена ПРКМ системы Cu–Ni–O.

8) Предложены методики экспериментального исследования составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе меди. Данные методики основаны на исследовании состава включений, образующихся в металлических расплавах в контролируемых условиях. В ходе теоретических и экспериментальных работ обоснованы режимы реализации предложенных методик, показана их применимость и адекватность результатам, полученным другими методами.

9) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для системы Cu–Ni–O. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах этой системы при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями.

3. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РАСПЛАВ МЕДИ

Типичные для медного расплава примеси по степени различия сродства примесных элементов и меди к кислороду, а также по характеру продуктов их взаимодействия с кислородом могут быть условно подразделены на несколько групп.

К первой группе (к которой в данной работе отнесены системы Cu–Sn–O, Cu–Zn–O, Cu–Co–O, Cu–Fe–O, а также рассмотренная ранее система Cu–Ni–O) принадлежат системы с участием элементов, которые образуют с кислородом относительно тугоплавкие оксиды (с температурой плавления больше, чем у куприта), а различие сродства к кислороду этих элементов и меди относительно невелико, что позволяет при их взаимодействии с кислородом в составе медного расплава в условиях реального присутствия этих элементов получать различные оксидные фазы.

Ко второй группе (к ней отнесены системы Cu–Pb–O, Cu–As–O, Cu–Sb–O, Cu–Bi–O) принадлежат системы с участием элементов, образующих с кислородом легкоплавкие (в большинстве случаев легкоиспаряющиеся) оксиды.

К третьей группе относятся элементы с большим сродством к кислороду, образующие тугоплавкие или относительно тугоплавкие (SiO_2) оксиды. К этой группе отнесены системы Cu–Si–O, Cu–Ca–O, Cu–Mg–O и Cu–Al–O. Большая разность сродства примесных элементов этой группы и меди с кислородом приводит к фактическому упрощению картины фазовых равновесий, поскольку в условиях реального присутствия этих элементов в составе медного расплава равновесными продуктами взаимодействия являются только оксиды этих примесей.

Отдельно от перечисленных групп имеет смысл рассматривать системы Cu–S–O и Cu–P–O, в которых могут образовываться газообразные продукты взаимодействия, и каждая из которых имеет большое количество индивидуальных особенностей, определяющих целесообразность рассмотрения этих систем вне ряда подобных.

3.1. Системы, включающие элементы, образующие тугоплавкие оксиды

3.1.1. Система Cu–Sn–O

Термодинамические данные о реакциях взаимодействия олова с кислородом в жидкой меди необходимы для анализа процесса огневого рафинирования вторичной меди от содержащегося в сырье олова (до 11 %). Данные о соотношении между растворенными в расплаве Sn и O необходимы также для определения предельного уровня, до которого необходимо понизить содержание кислорода при легировании медного расплава оловом, во избежание загрязнения металла оксидными включениями. Вследствие этого система Cu–Sn–O неоднократно становилась предметом экспериментального исследования. В ходе обобщения

данных этих исследований с целью более глубокого понимания сущности процессов, происходящих при взаимодействии в данной системе, был проведен анализ термодинамической информации о системе Cu–Sn–O путем построения ПРКМ этой системы в широкой области концентраций примесей и температур.

Исследованию термодинамических особенностей взаимодействия олова с кислородом в медном расплаве посвящена, например работа Nanda C. R. и Geiger G. H. [193]. В ходе этого исследования измерялась термодинамическая активность кислорода в расплаве Cu–Sn (до 60 ат. % олова). Измерения проводились при 1135°C методом э.д.с. с применением твердого электролита в ячейке



Согласно полученным данным поведение кислорода подчиняется закону Генри, коэффициент активности кислорода в сплаве, содержащем 60 ат. % Sn, равен 0,143. Параметр взаимодействия $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Sn}}$ равен –10,5. Полученные результаты удовлетворительно описываются квазихимической моделью растворов. В системе Cu–Sn–O при малых концентрациях Sn координационное число кислорода (Z) меняется от 1 до 4, но по мере увеличения концентрации Sn происходит рост Z до 8. Также для описания системы Cu–Sn–O при малых концентрациях Sn, до ~10 ат. %, может быть использовано приближение теории полностью неупорядоченных растворов.

Существенный вклад в исследование взаимодействия олова с кислородом внесли исследователи из Японии. Oishi T. с соавторами [194, 195] измеряли э.д.с. гальванической цепи



В интервале температур 1100–1200 °C была определена активность кислорода в сплавах Cu–Sn (0,75–3,0 ат. %). Обнаружено, что коэффициент активности кислорода уменьшается с ростом концентрации олова, хотя и менее резко, чем для систем с никелем. По измеренным значениям э.д.с. гальванического элемента рассчитаны термодинамические характеристики жидких сплавов Cu–Sn. Рассчитано также, что стандартная свободная энергия образования SnO₂ в интервале 900–1100° определяется уравнением

$$\Delta G_{\text{SnO}_2}^{\circ} = -134,7 + 46,9 \cdot 10^{-3} T \cdot (\text{ккал/моль}).$$

Otsuka S. и др. [196], используя концентрационный гальванический элемент, определили значение коэффициента активности кислорода в расплаве Cu–Sn при 1100 °C. Построенная авторами кривая зависимости γ_{O} от мольной доли олова в расплаве имеет S-образную форму, что согласуется с видом кривой, рассчитанной по квазихимическим уравнениям Jacob и Alcock. Отмечается, что результаты исследования расплавов Cu–Sn хорошо коррелируют с другими известными литературными данными. С использованием полученных данных рассчитано значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Sn}} = -2,8$ для 1100 °C.

Используемые в нашей работе зависимости параметров взаимодействия олова с кислородом (табл. 4 приложения 1) рассчитаны по данным о значении параметра e^{Sn}_{O} для 1400 °С, заимствованных из работ Б.В. Линчевского [103, 197]. Зависимость для параметра $e^{\text{Sn}}_{\text{Sn}}$ получена в результате обработки данных об активностях компонентов сплавов Cu–Sn, полученных группами Azakami T. (1130 °С) и Oishi T. (1100 °С) и приведённых в справочнике [131].

В работе Козлова и др. [11] приводятся данные о коэффициенте распределения олова между медным расплавом и шлаком. При концентрации олова 0,01...0,03 мас. % значение этого коэффициента составляет 30...40, возрастаая до 160...200 с увеличением концентрации олова в меди. Такое изменение объясняется авторами ограниченной растворимостью SnO_2 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 – SnO_2 и SnO , однако, последний нестабилен при температурах выше 600 °С в окислительной среде, каковой является медерафинировочный шлак или медный расплав, находящийся в равновесии с этим шлаком.

Некоторые данные о растворимости в системе Cu_2O – SnO_2 содержатся в работе [198]. Результаты экспериментального изучения двойной диаграммы состояния системы Cu_2O – SnO_2 (Hofmann W. и Klein M) представлены в справочниках [98, 99]. Согласно справочным данным в системе Cu_2O – SnO_2 имеется эвтектика, с температурой эвтектического превращения 1223 ± 3 °С. Состав точки эвтектики: Sn – 0,71 ат. %, O – 34,00 ат. %, Cu – 65,29 ат. %. В ходе проведенных в работе расчетов диаграммы системы Cu_2O – SnO_2 по формулам (2.1) и (2.2), мы опирались именно на эти данные. Диаграмма представлена на рис. 3.1.1.

В упомянутых справочниках помимо информации о положении точки эвтектики в системе Cu_2O – SnO_2 содержится рисунок проекции поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы Cu–Sn–O для условий преобладания меди в системе (рис. 3.1.2). Согласно представленным данным координаты точки эвтектического равновесия (e_2) в системе Cu–Sn–O – 1080 °С, Sn – 0,15 ат. %, O – 0,30 ат. %, Cu – 99,55 ат. %.

Авторами работы [11] для описания оксидных 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 станнатов меди [11, 98, 157], поэтому можно допустить, что процессы взаимодействия меди и олова с кислородом в данной системе могут быть описаны следующими реакциями:

$$\begin{aligned}
 (\text{Cu}_2\text{O}) &= 2\text{Cu} + [\text{O}], \\
 |\text{Cu}_2\text{O}| &= 2\text{Cu} + [\text{O}], \\
 (\text{SnO}_2) &= [\text{Sn}] + 2[\text{O}],
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

$$|\text{SnO}_2| = [\text{Sn}] + 2[\text{O}].
 \tag{3.2}$$

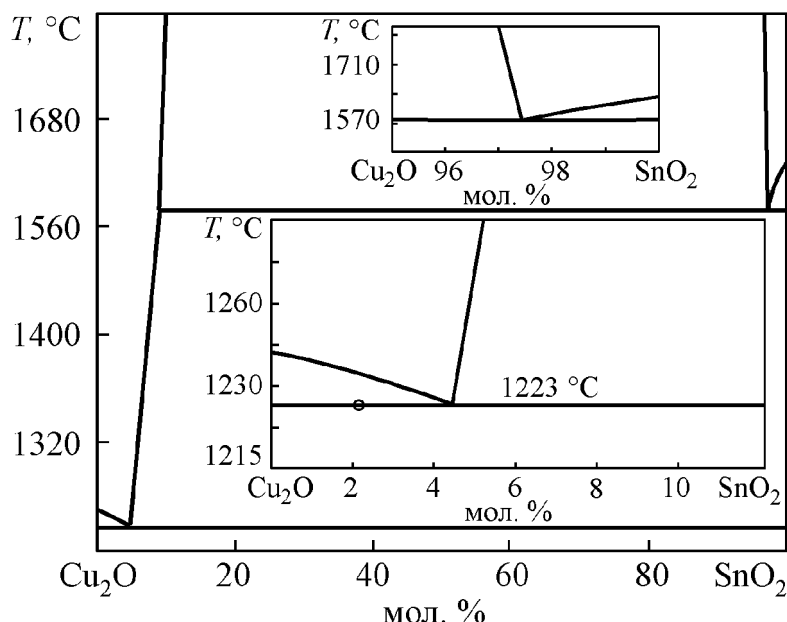


Рис. 3.1.1. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu_2O – SnO_2

Численные значения температурных зависимостей этих констант равновесия приведены в приложении 1 (табл. 3). Зависимость константы равновесия от температуры для реакции (3.2) заимствована из работы Козлова с соавторами [11], а для реакции (3.1) рассчитана нами исходя из энтальпии плавления SnO_2 , положения линии ликвидуса диаграммы состояния Cu_2O – SnO_2 и зависимости константы равновесия для реакции (3.2) от температуры.

На рис. 3.1.3 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле на плоскость составов системы Cu – Sn – O и изотермы растворимости кислорода с оловом в жидкой меди. Линия ab показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (оксиды Sn и Cu). 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 олова, а в области III представлены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым SnO_2 . На линии bd определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и олова.

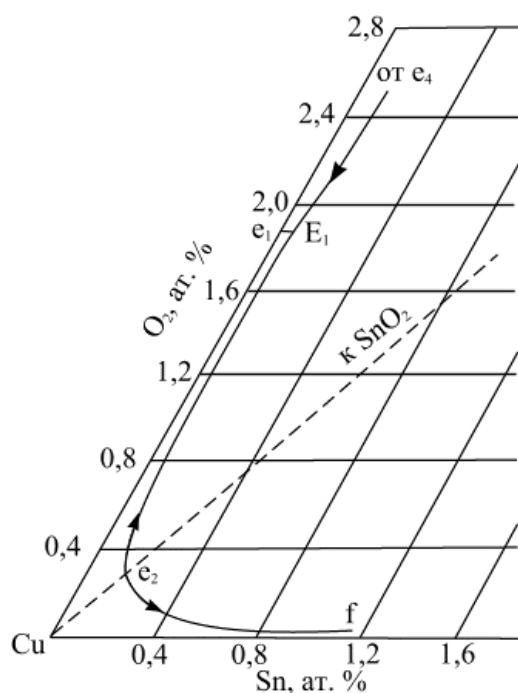


Рис. 3.1.2. Проекция поверхностей ликвидуса диаграммы состояния системы Cu–Sn–O. Данные Hofmann W. и Klein M, представленные в справочнике [98]

На рис. 3.1.3 приведены также результаты (составы металла) наших экспериментов [166] и некоторых других работ. Составы оксидной составляющей системы (в порядке возрастания содержания олова в металле) отражены в табл. 3.1.

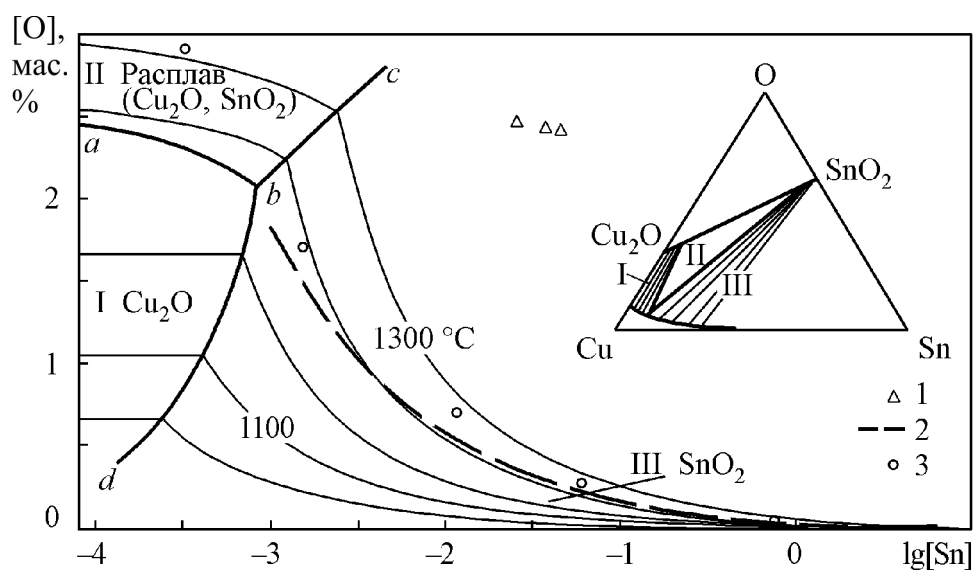


Рис. 3.1.3. ПРКМ системы Cu–Sn–O [199]:

1 – [10], 1250 °C; 2 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе [142], 1200 °C; 3 – данные работы [166], 1250 °C

Данные наших экспериментов и работ большинства других авторов соответствуют расчетным значениям с небольшими отклонениями от эксперимента при относительно высоких концентрациях олова в медном расплаве и отличаются от расчетных значений тем больше, чем меньше содержится в металле олова. Расчет коэффициента распределения олова между шлаком

и металлом на основе нашей ПРКМ дает несколько завышенные (в сравнении с литературными данными) результаты, особенно в области низких концентраций олова.

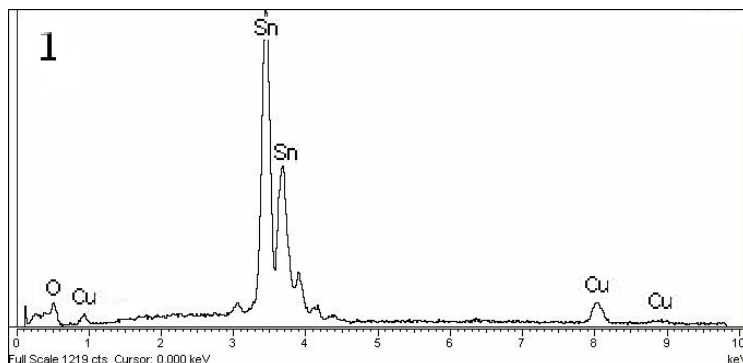
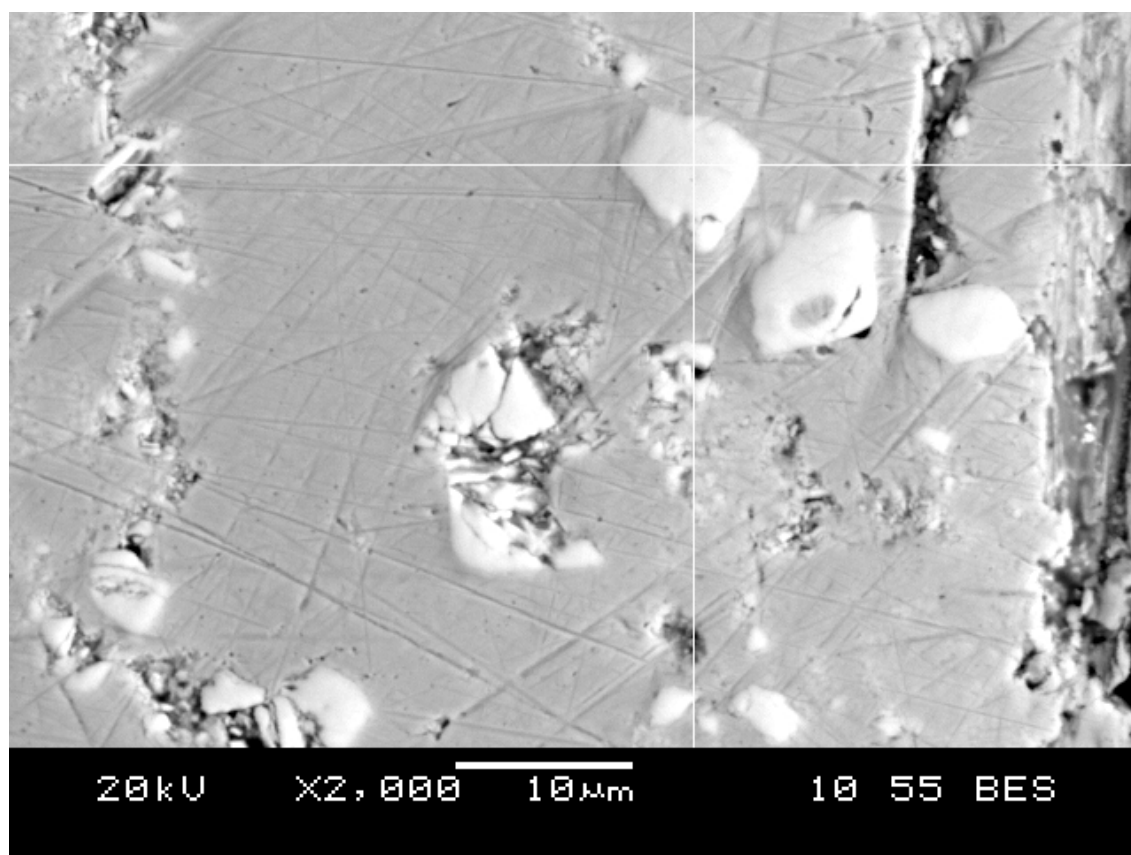
Таблица 3.1.

Составы оксидной составляющей образцов системы Cu–Sn–O [166]

		1	2	3	4	5
Исходные составы оксидных фаз, ат. %	[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, ат. %	[Sn]	0,172	1,679	33,254	33,320	33,351
	[Cu]	66,325	65,914	0,094	0,009	0,074
	[O]	33,50	32,407	66,652	66,671	66,575

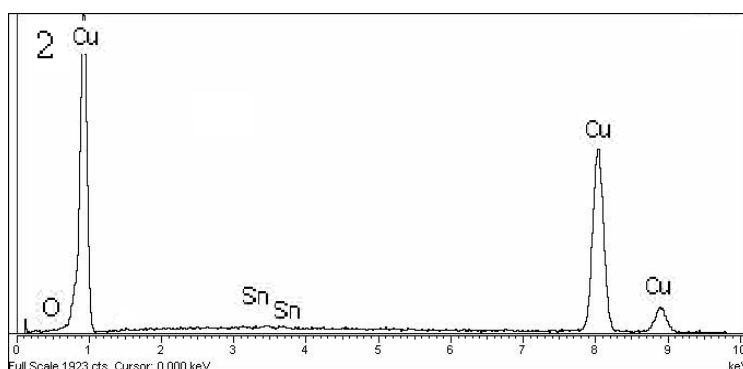
Согласно данным работы [157], более 95 % Sn в расплаве меди с низким содержанием имеет форму неметаллических частиц диоксида олова, не успевших всплыть и усвоиться шлаком. Последнее неизбежно приводит к расхождению результатов расчета и экспериментов. Данный эффект должен отчасти компенсироваться в присутствии 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 [10], существенно отличаются от результатов нашего эксперимента и расчетов. Отличается не только состав металла, но и состав оксидной фазы. Анализируя данные табл. 2.5 (стр. 36) из этой работы, можно предположить, что в равновесии с металлом находятся оксидный расплав, в котором преобладает Cu₂O и твердый SnO₂. Эти данные свидетельствуют о том, что граница *bc* на данной ПРКМ должна проходить несколько правее, чем это показано на рис. 3.1.3. Такое расхождение в данных можно было бы объяснить неудачным выбором температурных зависимостей констант равновесия реакций (2.4) и (3.2). Тогда следовало бы уточнить их таким образом, чтобы линия *bc* на рис. 3.1.3 проходила через точки, соответствующие результатам, приведенным в работе [10]. Но рассматриваемые результаты противоречат не только нашим расчетам и результатам нашего эксперимента, а также и данным других авторов [142]. Поэтому, мы ограничились констатацией отмеченных расхождений.



1 – оксидное включение (SnO_2)

	мас. %	ат. %
[Cu]	$3,74 \pm 0,15$	2,77
[O]	$23,16 \pm 1,2$	68,20
[Sn]	$73,11 \pm 1,12$	29,03



2 – металл

	мас. %	ат. %
[O]	$0,21 \pm 0,39$	0,85
[Sn]	$0,91 \pm 0,25$	0,49
[Cu]	$98,88 \pm 0,49$	98,66

Рис. 3.1.4. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu – Sn – O

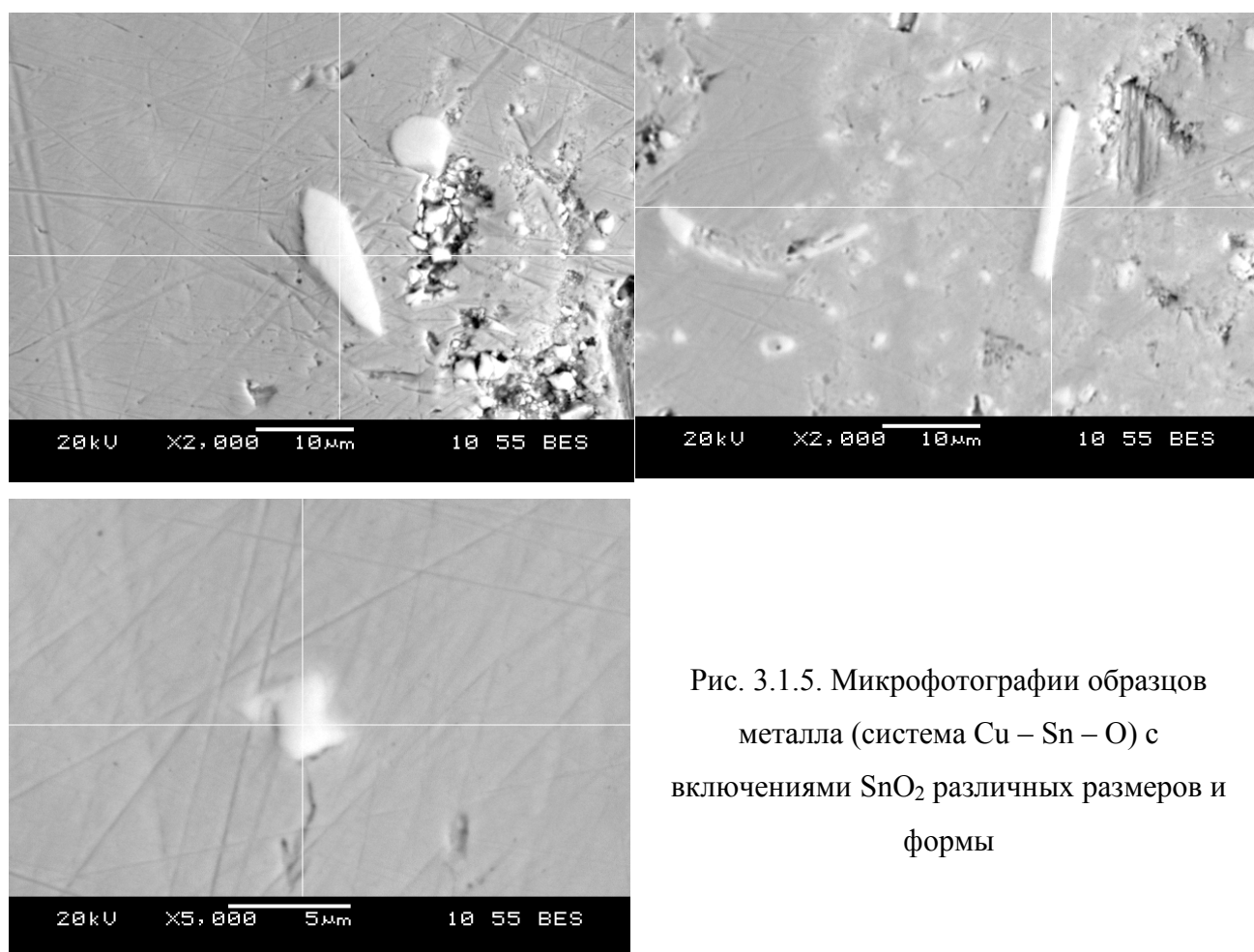


Рис. 3.1.5. Микрофотографии образцов металла (система Cu – Sn – O) с включениями SnO₂ различных размеров и формы

Существование области III уже при относительно невысоких концентрациях олова в меди подтверждается и данными металлографических исследований [16, 200], согласно которым в меди обнаруживаются включения SnO₂. Полученные в ходе нашей работы результаты изучения включений, образующихся в составе медного расплава в ходе взаимодействия растворённых в нём кислорода и олова (см. рис. 3.1.4 и 3.1.5, методика исследования, описанная в приложении 3, является модификацией методики, приведённой Д.Я. Поволоцким в работе [201]), а также результаты изучения состава оксидной плёнки, образующейся на поверхности образцов медно-оловянных сплавов в ходе окисления кислородом воздуха, также подтверждают эти выводы. Так на рис. 3.1.4 представлены микрофотография шлифа образца металла, относящегося к системе Cu – Sn – O, составы обнаруженных в ходе микроскопического исследования фаз, а также соответствующие этим составам спектры, полученные в ходе рентгеноспектрального микроанализа фаз. Представление о типичных формах и размерах включений SnO₂, встречающихся в исследованных образцах, дают микрофотографии на рис. 3.1.5.

3.1.2. Система Cu–Zn–O

Информация о термодинамических характеристиках компонентов системы Cu–Zn–O, в том числе о равновесных концентрациях цинка и кислорода в жидкой меди и составе сопряжённых оксидных фаз, необходима для анализа процессов производства латуней, а также бронз, содержащих цинк, поскольку от того, как происходит взаимодействие в этой системе, какие неметаллические продукты образуются при определенных условиях, напрямую зависит качество сплавов [16, 202]. Кроме того, такие сведения необходимы для улучшения технологических параметров процесса окислительного рафинирования меди от цинка.

Несмотря на это, можно утверждать, что данная система недостаточно изучена в плане рассмотрения реализующихся в ней фазовых равновесий. Относительно хорошо изученной можно считать двойную металлическую систему Cu–Zn. Так, Т. Azakami и А. Yazava [203] измерили давление паров цинка над сплавами Cu–Zn. Рассчитанные по экспериментальным данным значения активностей демонстрируют отрицательное отклонение от закона Рауля для сплавов Cu–Zn. При 1200 °С коэффициент активности Zn в бесконечно-разбавленных растворах равен 0,11. Показано, что сплавы Cu–Zn можно считать регулярными растворами в области от $x_{Zn} = 0-0,6$:

$$RT \ln \gamma_{Zn} = -6400 x_{Cu}^2 \pm 90 \text{ для интервала температур } 850-1200^\circ.$$

Парциальное давление пара Zn над двойными расплавами во всем интервале составов измерено (Baker E. H. [204]) по точкам кипения при различном давлении Ar в интервале температур 1100–1200 °С. Давление пара меди вычислено при 1150° по уравнению Гиббса–Дюгема. По экспериментальным данным вычислены также активности Zn, парциальные молярные теплоты и энтропии и избыточные энтропии растворения цинка в меди. Подтверждается, что во всём интервале составов система Zn–Cu показывает отрицательное отклонение от закона Рауля.

Gerling U. и Predel B. [205] методом э.д.с. определены температурные и концентрационные зависимости парциальных молярных свободных энергий смешения жидких сплавов Cu–Zn. Полученные результаты позволили рассчитать интегральные избыточные свободные энергии смешения, интегральные энтальпии смешения и интегральные избыточные энтропии. По мнению авторов, полученные результаты свидетельствуют, что основное влияние на эти термодинамические характеристики оказывает образование пар из противоположных атомов.

Из описанных результатов для определения значения параметра взаимодействия e_{Zn}^{Zn} наилучшим образом (по изученному интервалу концентраций) подходят результаты, полученные Baker E. H., а также результаты С. Л. Соловьёва с соавторами, представленные в

справочнике [131]. Именно результаты их исследований послужили основой для расчёта зависимости параметра, использованной в настоящей работе (табл. 4, приложение 1).

Зависимости параметров взаимодействия цинка с кислородом рассчитаны, основываясь на значении параметра e^{Zn}_{O} для 1200 °С, заимствованном из книги [197]. Теоретически рассчитанное И. С. Куликовым значение этого параметра [90, 197] практически совпадает с экспериментально определённым (Пичугин Б.А. и др. например в [16]) значением (–0,087 и –0,091).

Анализ имеющейся в литературе информации о термодинамических свойствах компонентов тройной системы Cu–Zn–O [99, 103, 142, 197, 206, 207] показывает, что существующий разрозненный массив данных по этой системе нуждается в обобщении и анализе именно с позиций рассмотрения реализующихся фазовых равновесий. Особенно это относится к той области температур, где медь находится в жидком состоянии. В литературе отсутствуют экспериментальные данные о диаграмме двойной оксидной системы Cu₂O–ZnO. Диаграмма, рассчитанная нами с использованием теории совершенных ионных расплавов, представлена на рис. 3.1.6.

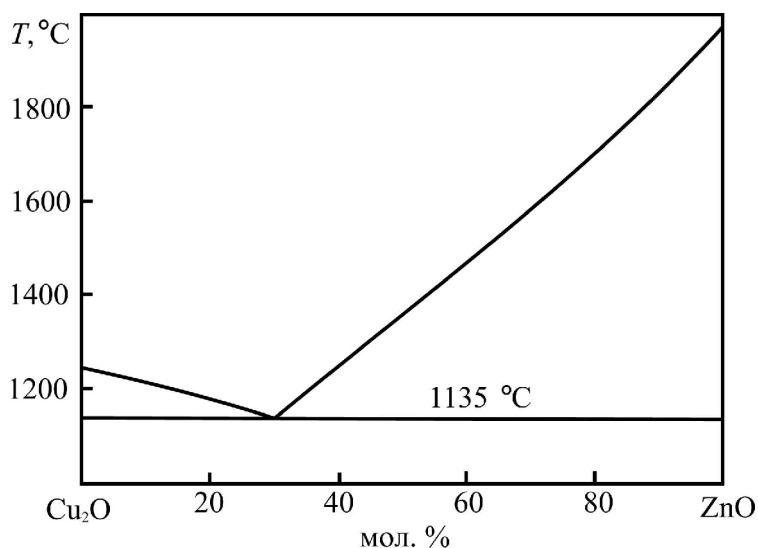
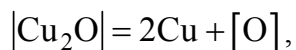
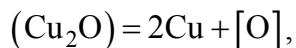


Рис. 3.1.6. Диаграмма состояния системы Cu₂O–ZnO

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:

$$[\text{Zn}] = \{\text{Zn}\}. \quad (3.5)$$

Зависимости констант равновесия этих процессов от температуры, используемые в расчете, представлены в табл. 3 приложения 1.

На рис. 3.1.7 приведены результаты расчета координат проекции ПРКМ системы Cu–Zn–O на плоскость составов этой системы. 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 пар цинка в составе газовой фазы. Изобара ограничивает растворимость цинка в меди при данном фиксированном давлении так, как это показано на схемах фазовых равновесий, приведенных на рис. 3.1.7.

На рис. 3.1.7 а показаны результаты расчета координат проекции ПРКМ системы Cu–Zn–O на плоскость составов этой системы и изотермы растворимости кислорода с цинком в жидкой меди. Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu₂O и оксидным расплавом (Cu₂O, 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. 3.1.7 б показано положение изотерм растворимости цинка и кислорода в меди при относительно высоких концентрациях цинка (более 0,3 мас. %).

Ранее нами было экспериментально изучено равновесие между цинком и кислородом в зависимости от состава оксидной фазы [166]. Результаты этих экспериментов (составы металла) представлены на рис. 3.1.7. Кроме того, на рис. 3.1.7 б приведены данные работы [142]. Данные о составах оксидной составляющей системы, полученные в опытах, отражены (в порядке возрастания содержания цинка в металле) в табл. 3.2. Качественно вид ПРКМ подтверждается данными об образовании неметаллических включений (плен) ZnO в медном расплаве при производстве латуней [16, 202], данными о составе шлака, образующегося на поверхности латуней (он состоит из ZnO, пропитанного металлом [16]), а также тем, что при огневом рафинировании меди (содержание цинка меньше 0,005 %) включения ZnO не образуются.

Поскольку содержание цинка в черновой меди, как правило, невелико, соответственно мало и содержание окиси цинка в медеафинировочном шлаке, поэтому выделение ZnO в качестве отдельной твердой оксидной фазы при рафинировании меди не происходит.

Таблица 3.2.

Составы оксидной составляющей образцов системы $Cu-Zn-O$ [166]

		1	2	3	4	5
Исходные составы оксидных фаз, ат. %	[Zn]	50	50	50	50	50
	[Cu]	0	0	0	0	0
	[O]	50	50	50	50	50
Составы оксидных фаз после опыта, ат. %	[Zn]	50,07	49,83	50,04	49,80	50,09
	[Cu]	0,11	0,24	0,05	0,30	0,07
	[O]	49,82	49,93	49,91	49,90	49,83

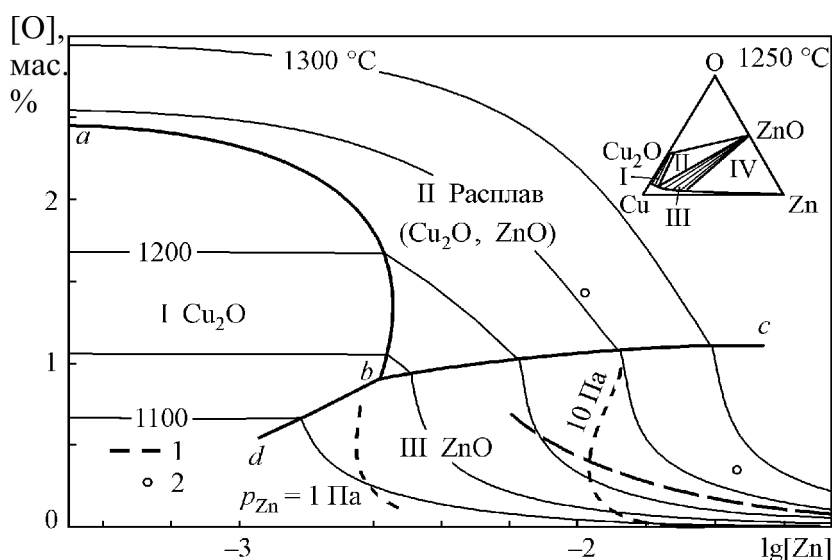


Рис. 3.1.7 а.

Общий вид ПРКМ системы

$Cu-Zn-O$ [208]:

- 1 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе [142], 1200 °С;
2 – экспериментальные данные работы [166], 1250 °С

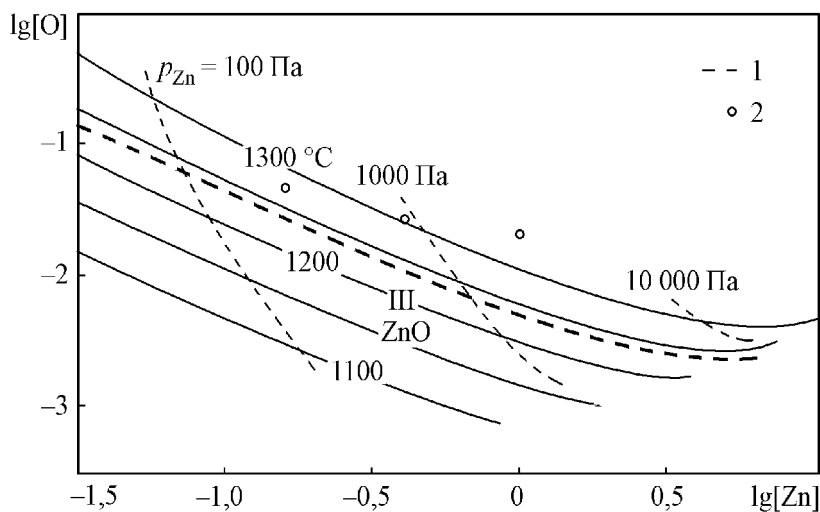


Рис. 3.1.7 б. Область с высоким содержанием цинка на ПРКМ системы $Cu-Zn-O$ [208]:

- 1 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе [142], 1200 °С;
2 – экспериментальные данные работы [166], 1250 °С

Металлографическое и микрорентгеноспектральное изучение образцов металла, проведенное в ходе данной работы, также позволило установить наличие как твердых включений ZnO (рис. 3.1.8, 3.1.9, 3.1.10), так и включений на основе Cu_2O , в составе которых присутствует оксид цинка (рис. 3.1.11). Последний вид включений характерен для образцов с низким исходным содержанием цинка и высоким ($> 1\%$) содержанием кислорода в металле.

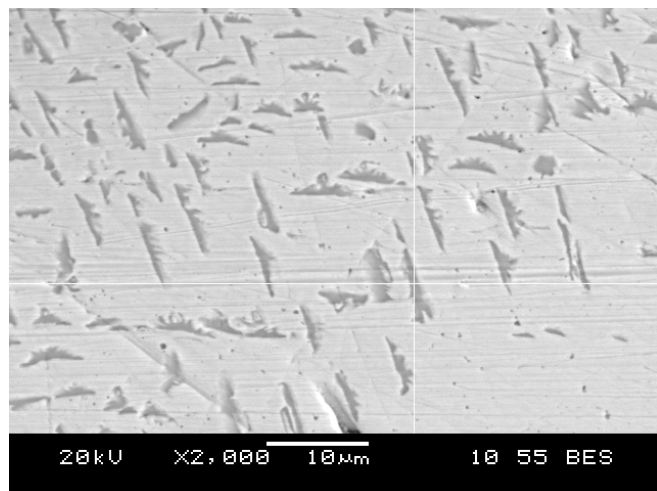
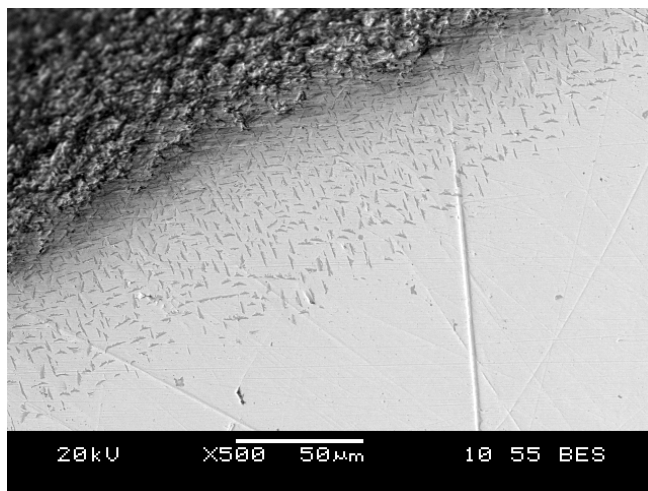


Рис. 3.1.8. Микрофотографии образца металла (система $Cu-Zn-O$, $[Zn] = 8$ мас. %), демонстрирующие распределение включений (дендритов) оксида цинка, образовавшихся в ходе распространения кислорода с поверхности металлического зеркала

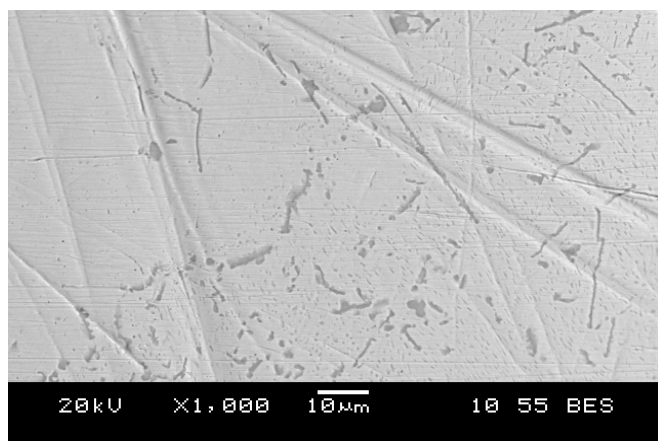
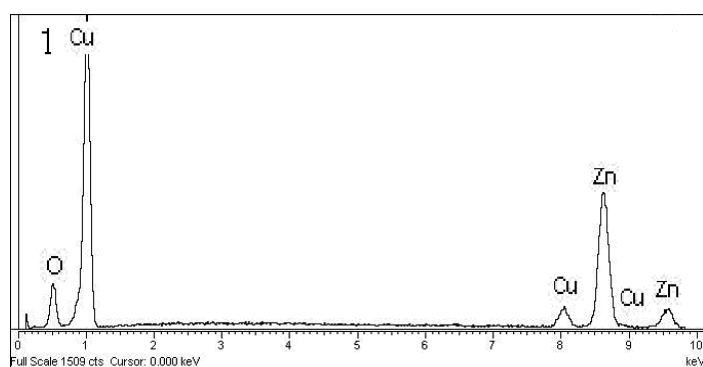
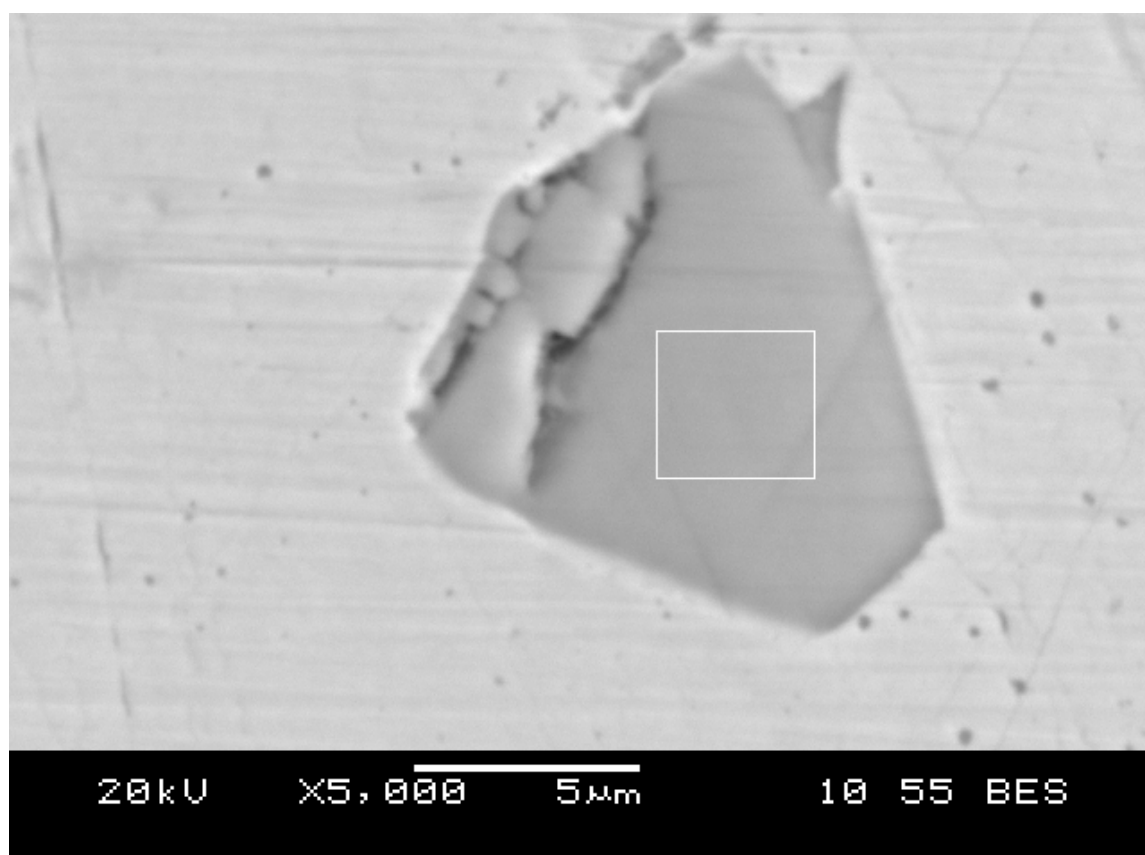


Рис. 3.1.9. Микрофотография образца металла (система $Cu-Zn-O$, $[Zn] = 0,75$ мас. %), демонстрирующая распределение включений оксида цинка в металлической матрице

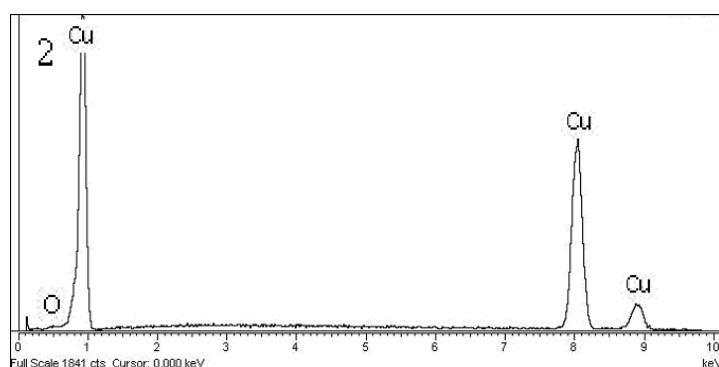
3.1.3. Система $Cu-Co-O$

В черновой меди, подвергающейся окислительному рафинированию, содержится мало кобальта. Значение коэффициента распределения этого элемента между шлаком и металлом достаточно велико (согласно работе [11] – более 500), поэтому кобальт хорошо ошлаковывается еще на стадии конвертирования черновой меди. Тем не менее, кобальт упоминается рядом авторов [157, 209] в качестве элемента, загрязняющего черновую медь, поэтому следует проанализировать термодинамику реакций взаимодействия кобальта и кислорода в жидкой меди, равновесной с оксидными фазами системы $Cu-Co-O$, в рамках подхода, применяемого для анализа других систем [210].



1 – оксидное включение (ZnO)

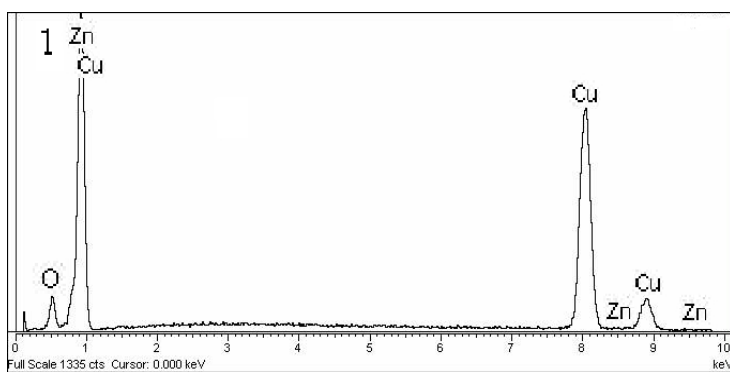
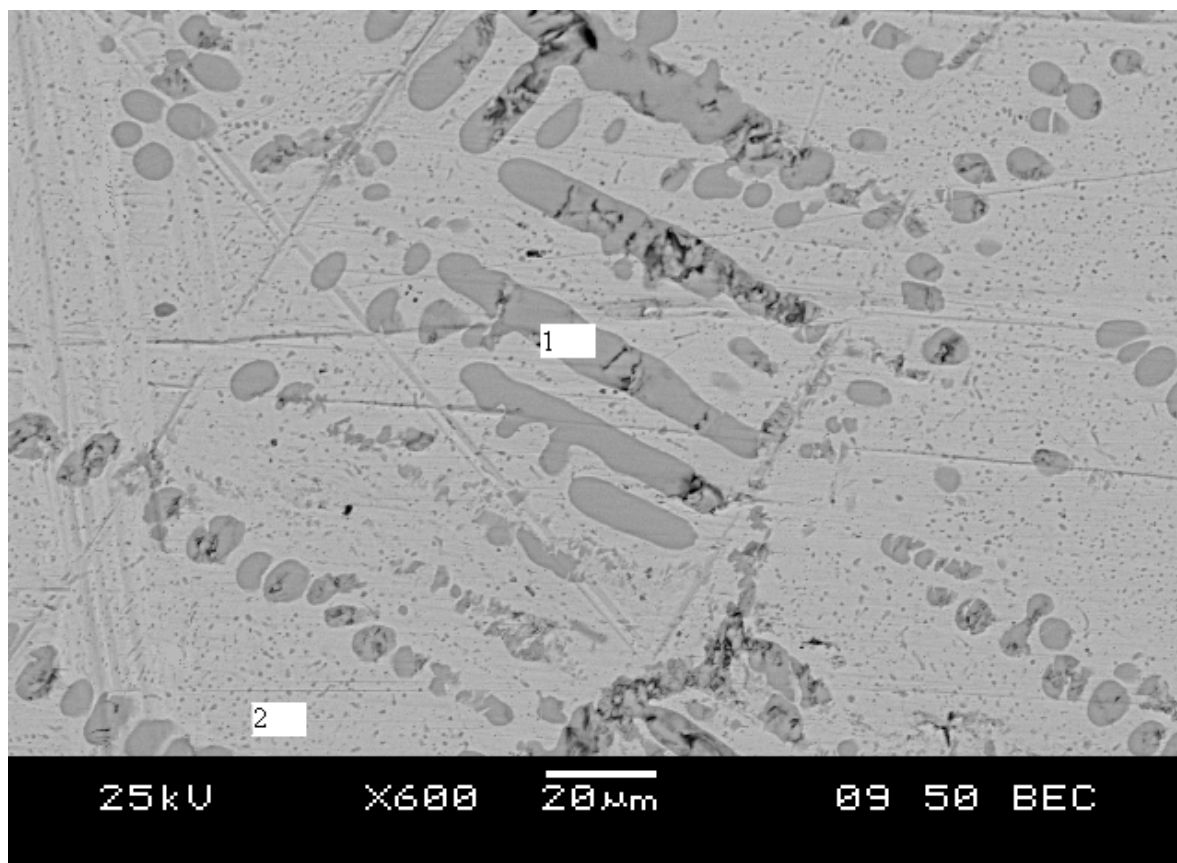
	мас. %	ат. %
[Cu]	5.68±0,27	3,90
[O]	16.09±0,52	52,22
[Zn]	78.23±0,54	43,88



2 – металл

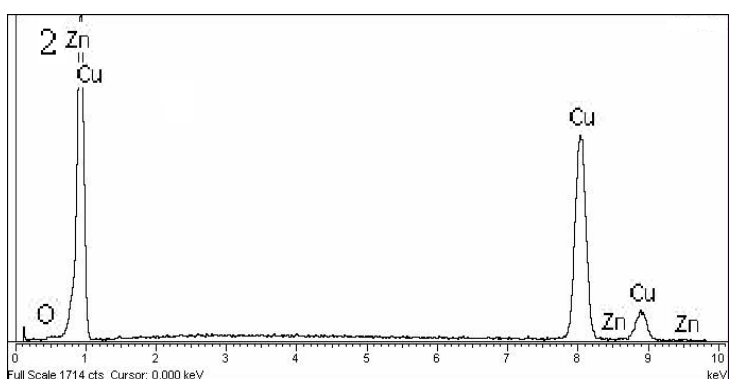
	мас. %	ат. %
[O]	0	0
[Cu]	99.16±0,36	99.18
[Zn]	0.84±0,24	0.82

Рис. 3.1.10. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu–Zn–O



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

	мас. %	ат. %
[Zn]	$0,17 \pm 0,25$	0,12
[O]	$11,69 \pm 0,46$	34,61
[Cu]	$88,15 \pm 0,50$	65,27



2 – металл

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

Рис. 3.1.11. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Cu – Zn – O при высоком содержании кислорода в металле

Информацию о термодинамических особенностях системы Cu–Co содержат, например работы [211–214]. В первой из этих работ (Timberg L. и др.) система Cu–Co (наряду с системой Cu–Fe) исследовалась методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Измерены активности компонентов жидких сплавов и из полученных результатов рассчитаны теплоты смешения жидких сплавов Cu–Co. Обнаружено, что активности компонентов в системах характеризуются большими положительными отклонениями от идеальности.

В. Минцис с соавторами [212] исследовали эту систему методом равновесия жидкость–пар путем продувки сплавов инертным газом с последующей конденсацией и анализом. В ходе исследования определены коэффициенты активности компонентов при 1520°C. Подтверждается наличие значительных положительных отклонений от закона Рауля.

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. К числу работ, описывающих исследования такого рода, относятся работы Пичугина Б.А. и др. [103, 142], Taskinen P [215], Д.Д. Сафарова с соавторами [216], Кузьменко Н.И. и Баталина Г.И. [217]. В работе Чурсина [16] приводятся пять различных значений параметра e^{Co}_{O} . И.С. Куликов предлагает [90] оценку значения параметра, достаточно близкую экспериментальным результатам [103, 142]. В работах [11, 90] приведены значения, характеризующие зависимость констант равновесия реакций взаимодействия кобальта с кислородом в жидкой меди, находящейся в равновесии с оксидом кобальта. Интересная информация об экспериментальных результатах исследования равновесия между кобальтом и кислородом, растворёнными в жидкой меди, содержится в работах [218, 219].

Сравнение констант равновесия из перечисленных работ показывает их принципиальную схожесть, поэтому в настоящей работе для расчёта ПРKM использованы данные о константе равновесия образования CoO, содержащиеся в книге И.С. Куликова [90] (см. табл. 3 приложения 1).

В литературе отсутствует информация относительно диаграммы состояния двойной системы Cu_2O –CoO. По аналогии с двойной системой Cu_2O –NiO можно предположить, что это система эвтектического типа, в которой не образуются сложных оксидов. Высокотемпературный фрагмент диаграммы состояния такой системы, рассчитанный в приближении теории совершенных ионных расплавов, представлен на рис. 3.1.12.

Из оксидной диаграммы следует, что 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.

ПРКМ системы Cu–Co–O и изотермы растворимости кислорода с кобальтом в жидкой меди приведены на рис. 3.1.13. 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 жидкого 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.

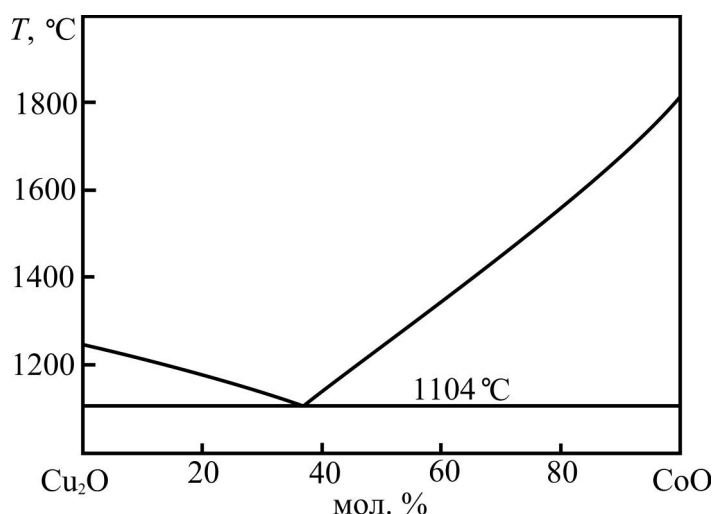


Рис. 3.1.12. Диаграмма состояния системы Cu₂O–CoO

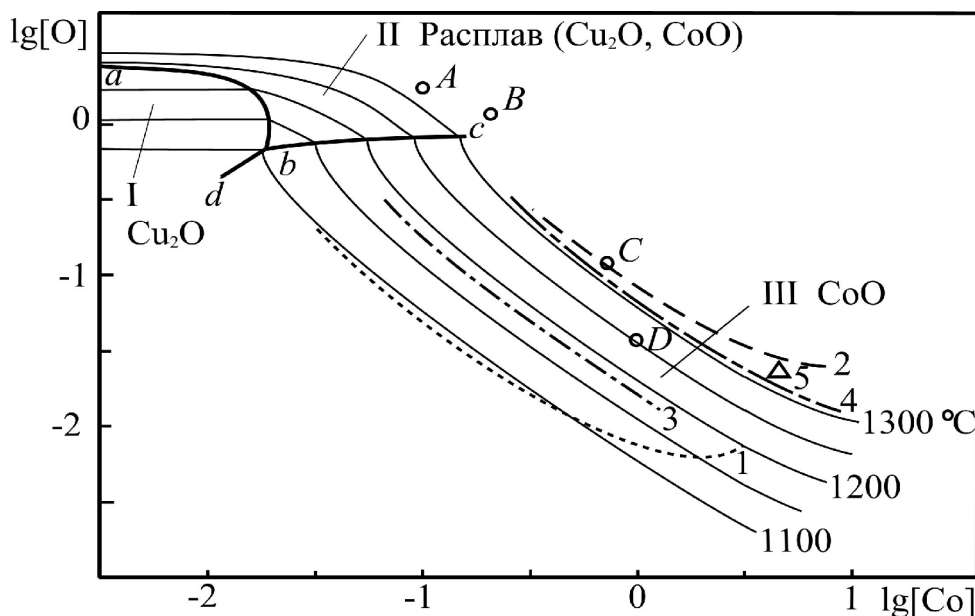


Рис. 3.1.13. ПРКМ системы Cu–Co–O:

1 – расчёт по зависимости, экспериментально полученной в работе [218], металл в равновесии с твердым CoO, 1100 °C; 2 – то же для 1200 °C; 3 – расчет по константе равновесия, полученной по данным работы [219] и параметрам взаимодействия, использованным в ходе построения ПРКМ, металл в равновесии с твердым CoO, 1100 °C; 4 – то же для 1200 °C; 5 – точка для 1300 °C из работы [219]; ○ – экспериментальные данные работы [166], 1250 °C

На рис. 3.1.13 приведены также результаты проведенных нами ранее экспериментов и данные экспериментов других авторов [218, 219]. Видно, что эти данные в целом коррелируют с результатами расчетов. Составы оксидных фаз в наших экспериментах [166]: 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. 3.1.14).

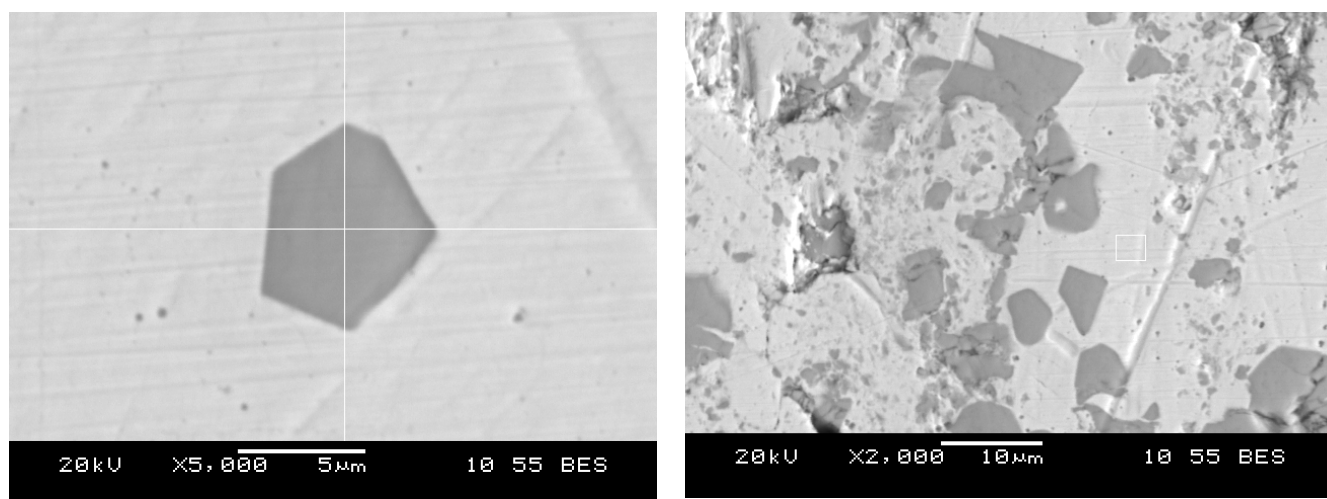


Рис. 3.1.14. Микрофотографии образцов металла (система Cu–Co–O) с обнаруженными включениями CoO, состав которых подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа

3.1.4. Система Cu–Fe–O

Оксидные соединения системы Cu–Fe–O образуются в процессе пирометаллургического производства меди 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 полезен как для изучения процесса пирометаллургического рафинирования, так и для оптимизации раскисления меди железом и комплексными раскислителями, содержащими железо [220–232]. Несмотря на это количество работ, посвящённых детальному исследованию именно этой системы (а не более сложных, включающих её), относительно невелико.

Заслуживает упоминания работы Sánchez M. с соавторами [230, 233], в которых описано исследование той области тройной системы, которая представляет интерес для пирометаллургических способов получения меди. При этом не просто получены новые

значения параметров взаимодействия железа и кислорода в жидкой меди, но и проанализирован химический состав фаз, находящихся в равновесии с медным расплавом. Эксперименты проводились в интервале температур 1100–1300°C, в тиглях из глинозема, в атмосфере аргона. С этой целью навеску, состоящую из чистой меди, куприта, тенорита и гематита, выдерживали в течение 8 ч в изотермической зоне вертикальной трубчатой печи, а после выдержки производили закалку расплава путем сбрасывания тиглей в охлаждаемый водой холодильник. После механического отделения слитков металла от оксидных фаз производился химический анализ, в ходе которого в металле определялись концентрации меди, железа и кислорода, а в шлаке – этих трёх элементов и оксида алюминия. По результатам работы построены изотермические разрезы тройной диаграммы системы Cu–Fe–O. Активность компонентов шлака моделировалась на основе представлений о совершенных ионных растворах. Авторы сочли установленным адекватность такой модели полученным экспериментальным данным. Эксперименты показали также, что с повышением температуры от 1100 до 1300 °C, растворимость оксида алюминия в шлаке увеличивается в среднем с 0,8 до 2,8 %.

Обстоятельное экспериментальное исследование фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Fe–O [234], выполнено Р. Perrot с соавторами. Было построено изотермическое сечение диаграммы состояния этой системы для 1200 °C.

Двойная диаграмма состояния системы Cu–Fe неоднократно становилась предметом экспериментальных и теоретических исследований [136, 211, 235–237]. В настоящей работе для определения параметра взаимодействия e_{Fe}^{Fe} в медном расплаве использованы данные Г.И. Баталина и В.С. Судавцовой [131].

Информация относительно термодинамических характеристик железа и кислорода в случае их совместного присутствия в медном расплаве неоднозначна и противоречива. По данным Пичугина Б.А. с соавторами [103] для 1400 °C значение параметра взаимодействия e_{O}^{Fe} равно –0,9. И.С. Куликов, используя разработанную им методику, предлагает однопорядковые значения –0,87 и –0,55 (1200 °C) [90].

С другой стороны Abracham K.P. рекомендует для 1200 °C значение –2,73, Kulkarni A.D. для этой же температуры: –2,79, Biswas A.K. и Seow H.P. для 1250 °C предлагают схожее значение: –2,32 [16].

Наконец Janke D. и Fischer W.A. [16] фактически рекомендуют концентрационную зависимость параметра взаимодействия (для 1150°C, до 2,3 мас. % Fe):

$$e_{O}^{Fe} = -4,9 + 13,73[Fe] - 16,23[Fe]^2 + 8,02[Fe]^3 - 13,9[Fe]^4.$$

Наличие концентрационной зависимости подтверждается и графической информацией, представленной, например, в работе [16, с. 37] или в справочнике [99, с. 639].

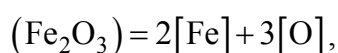
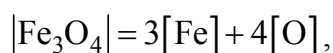
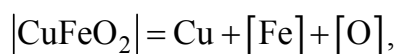
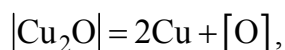
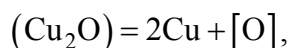
Авторы [103] предполагают, что серьёзное расхождение экспериментальных данных по значениям параметра взаимодействия в данной системе связано с уменьшением “в процессе опыта концентрации растворённого кислорода из-за образования в расплаве окисной фазы FeO в количестве, не позволяющем зафиксировать её визуально” [103, с.89]. Однако, несмотря на то, что данное объяснение позволяет пролить свет на некоторые обнаруживаемые расхождения, оно не является исчерпывающим. Для корректного расчёта активностей компонентов металлического расплава этой системы, по-видимому, целесообразно использовать концентрационные зависимости параметров взаимодействия.

В нашей работе мы предлагаем свои температурно-концентрационные зависимости параметров взаимодействия железа и кислорода в медном расплаве. При их выводе мы отчасти опирались на данные экспериментальных исследований Пичугина Б.А. с соавторами, а также на данные Janke D. и Fischer W.A. С другой стороны принималось во внимание, что значение параметров взаимодействия не должно входить в противоречие с физическим смыслом вида изотерм, рассчитанных для ПРКМ системы Cu–Fe–O.

Анализируя в целом данные о составе шлака, находящегося в равновесии с медным расплавом, можно прийти к выводу о том, что в шлаке могут присутствовать ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} [223–225, 229]. В то же время исключается возможность нахождения медного расплава в равновесии с твердым гематитом (Fe_2O_3). При низких концентрациях железа возможно образование делафоссита (CuFeO_2). Согласно расчетам И.С. Куликова [90], образование окиси железа менее вероятно, чем CuFeO_2 . Отмечается, что образование последнего химического соединения возможно лишь при следовых (порядка 10^{-4} %) концентрациях железа в меди.

На рис. 3.1.15 и 3.1.16 представлены результаты расчёта двойных диаграмм состояния оксидных систем Cu_2O – Fe_2O_3 и Cu_2O – FeO соответственно. Для расчёта использовалась теория совершенных ионных расплавов. 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-} .

Учитывая вышесказанное, процессы взаимодействия железа с кислородом в жидкой меди могут быть описаны следующими химическими реакциями, температурные зависимости констант равновесия для которых приводятся в табл. 3 приложения 1:



$$|\text{FeO}| = [\text{Fe}] + [\text{O}],$$

$$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}].$$

Часть констант равновесия этих реакций заимствована из работы [90]. Другие рассчитаны с использованием справочных данных и с опорой на заимствованные из работы [90] зависимости.

Результаты расчета координат ПРКМ для системы Cu–Fe–O [238] представлены на рис. 3.1.17. В области I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II определены составы металла, находящегося в равновесии с Cu_2O , в области III – с CuFeO_2 , в области IV – с Fe_3O_4 , в области V – с FeO .

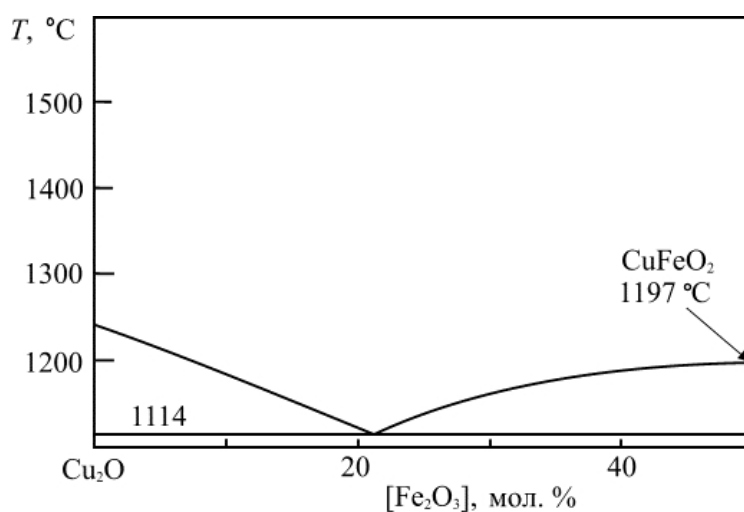


Рис. 3.1.15.
Фрагмент
диаграммы
состояния
системы
 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

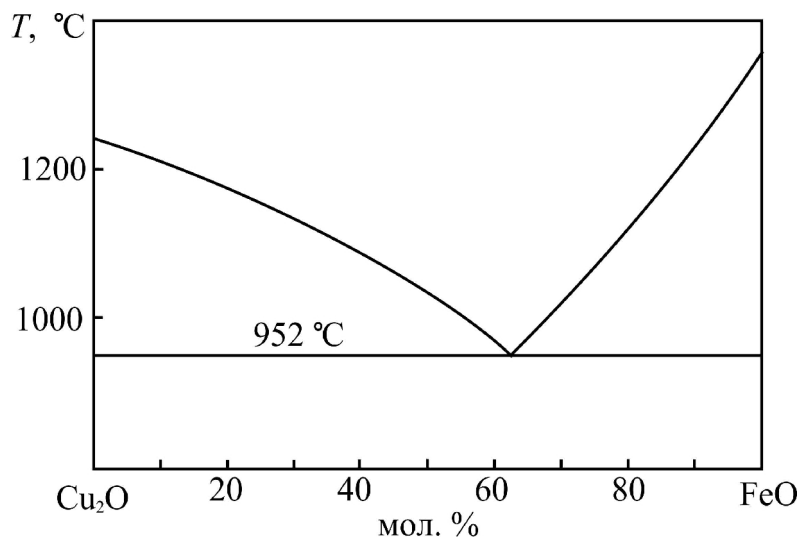


Рис. 3.1.16.
Диаграмма
состояния
системы
 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}$

Также на рис. 3.1.17 отражены результаты экспериментов, проведённых нами ранее [166]. Три опыта проводились при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$, а один при $T = 1225\text{ }^\circ\text{C}$. Изучены составы оксидных фаз. В первом опыте (точка 1) отношение числа атомов железа к числу атомов кислорода составило 0,98; содержание меди в оксидной фазе менее 0,3 %. Таким образом, можно считать, что в равновесии с металлом, состав которого соответствует точке 1, находится вюстит.

Во втором опыте (точка 2) в равновесии с металлом находится магнетит (меди менее 1 %), в третьем – деляфоссит (Cu – 26,6 ат. %, Fe – 25 ат. %, O – 48,4 ат. %). В четвертом опыте состав оксидной фазы: Cu – 9,1 ат. %, Fe – 44,3 ат. %, O – 46,6 ат. %.

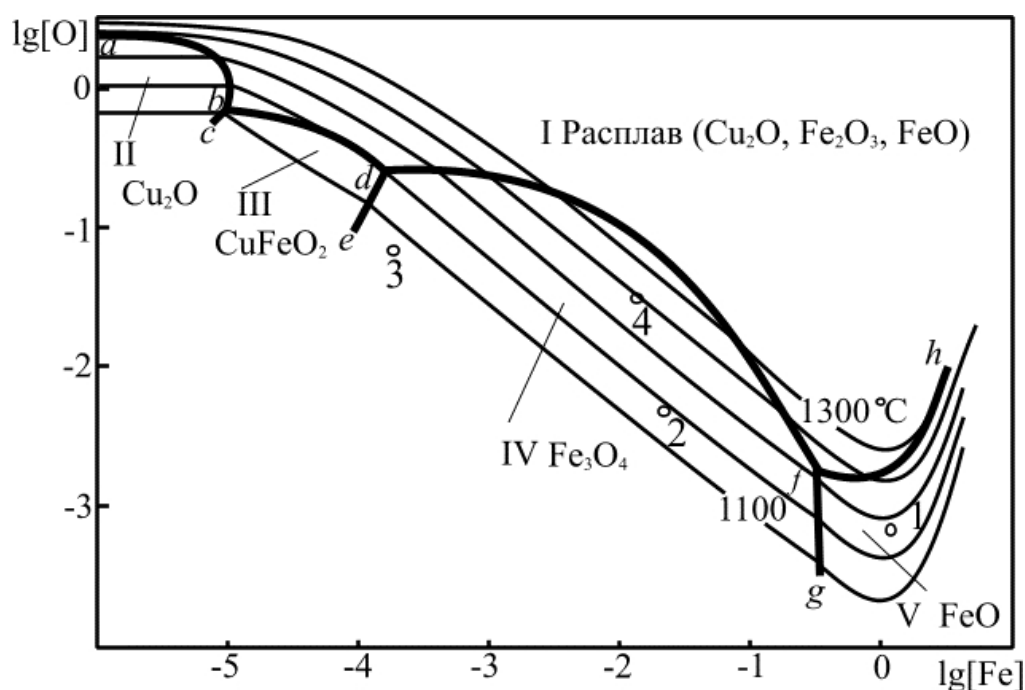


Рис. 3.1.17. ПКМ системы Cu-Fe-O [238]

Проведённое в ходе настоящей работы металлографическое и рентгеноспектральное исследование образцов закалённого металла системы Cu-Fe-O (образцы выплавлены при $T = 1200^\circ\text{C}$) позволило обнаружить включения оксидных фаз большинства перечисленных выше типов (рис. 3.1.18–3.1.20). Составы включений, представленных на микрофотографиях, приведены в табл. 3.3.

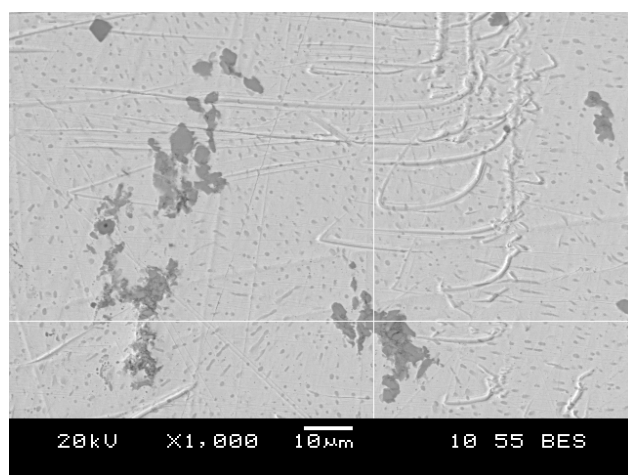


Рис. 3.1.18. Микрофотография образца металла (система Cu-Fe-O) с обнаруженными включениями CuFeO_2

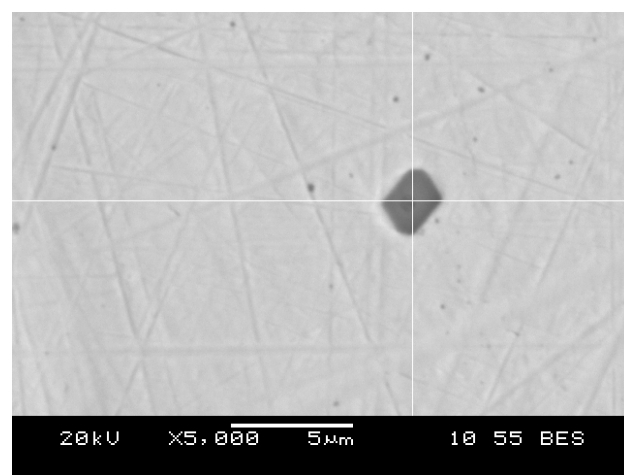


Рис. 3.1.19. Микрофотография образца металла (система Cu-Fe-O) с обнаруженным включением Fe_3O_4

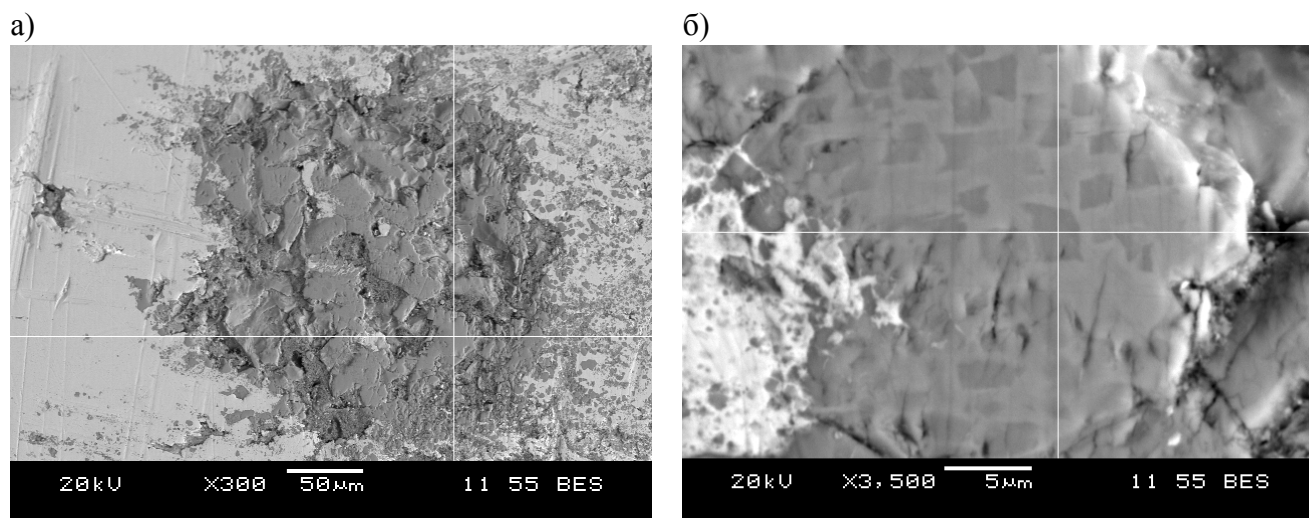


Рис. 3.1.20. Микрофотография образца металла (система Cu–Fe–O) с обнаруженным включением FeO–Fe₃O₄: а) вид включения при небольшом увеличении; б) фотография, демонстрирующая гетерогенность включения

Включения CuFeO₂ встречаются группами (рис. 3.1.18). 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 мас. % представлен одиночными, чётко ограниченными включениями (пример на рис. 3.1.19).

При высоком содержании железа в металле (> 1 мас. %) могут образовываться крупные включения (рис. 3.1.20), состав которых в большей степени соответствует формуле вюстита (FeO). Исследование, проведённое при большом увеличении, позволило установить гетерогенность включений этого типа. Обнаружено, что в матрице из FeO содержатся кристаллы магнетита (рис. 3.1.20 б, табл. 3.3), 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 счёт выделения FeO.

Экспериментальное исследование составов оксидного расплава (область II на рис. 3.1.17) затруднено из-за неизбежной гетерогенизации включений в ходе закалки образцов.

На рис. 3.1.21 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 °C).

На рис. 3.1.22 нанесены составы оксидного расплава, равновесного с жидким металлом и оксидными твёрдыми фазами. Составы оксидных расплавов на линии *a'b'd'f'h'* отвечают

заданному равновесию по линии $abdfh$, приведённой на рис. 3.1.17. Так, на линии $a'b'$ заданы составы расплава, равновесного с Cu_2O и жидким металлом, состав которого определён на линии ab (рис. 3.1.17). На линии $b'd'$ заданы составы расплава, равновесного с делафосситом и жидким металлом на линии bd . Расплав, составы которого определены на линии $d'f'$, находится в равновесии с магнетитом и металлом на линии df . На линии $f'h'$ заданы составы расплава, равновесного с вюститом и жидким металлом, состав которого определён на линии fh .

Таблица 3.3.

Состав оксидных включений по данным микрорентгеноспектрального анализа

Состав включений	[Cu], ат. %	[Fe], ат. %	[O], ат. %
CuFeO_2 (скопления включений на рис. 3.1.18)	27,32	23,71	48,97
Fe_3O_4 (одиночные включения, пример на рис. 3.1.19)	2,23	41,59	56,18
Усреднённый состав крупного включения на рис. 3.1.20 а	0,2	47,16	52,65
Fe_3O_4 (тёмное вкрапление в рамках включения на рис. 3.1.20 б)	0	43,74	56,26
FeO (матрица включения на рис. 3.1.20 б)	0	48,47	51,53

Рис. 3.1.22 демонстрирует, в частности, что правило определения состава продуктов взаимодействия по ближайшему сечению носит условный характер. Если бы продукты взаимодействия принадлежали бинарным сечениям Cu_2O – CuFeO_2 , CuFeO_2 – Fe_3O_4 и Fe_3O_4 – FeO , линия $a'b'd'f'h'$ должна была бы слиться со сторонами трапеции Cu_2O – CuFeO_2 – Fe_3O_4 – FeO в концентрационном треугольнике. Положение линии $a'b'd'f'h'$ является примером отклонения от стехиометрических отношений 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 демонстрирует рис. 3.1.23.

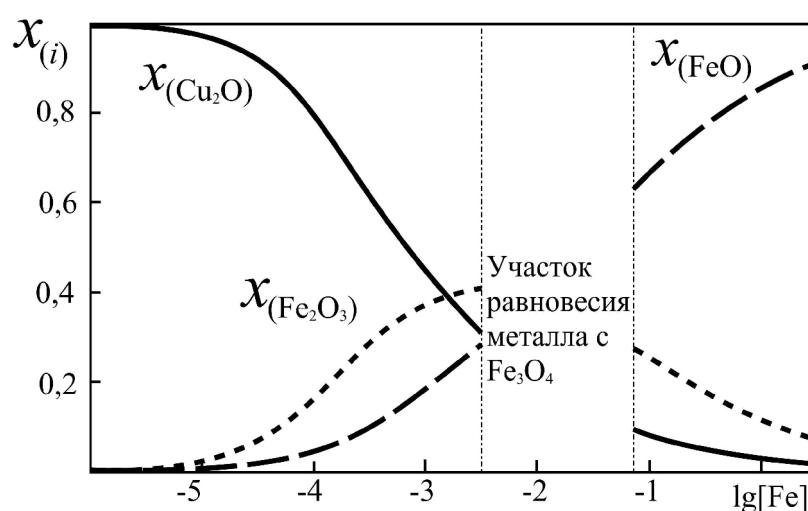


Рис. 3.1.21. Изменение состава оксидного расплава, равновесного с жидкой медью, в зависимости от содержания железа в металле при $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ [238]

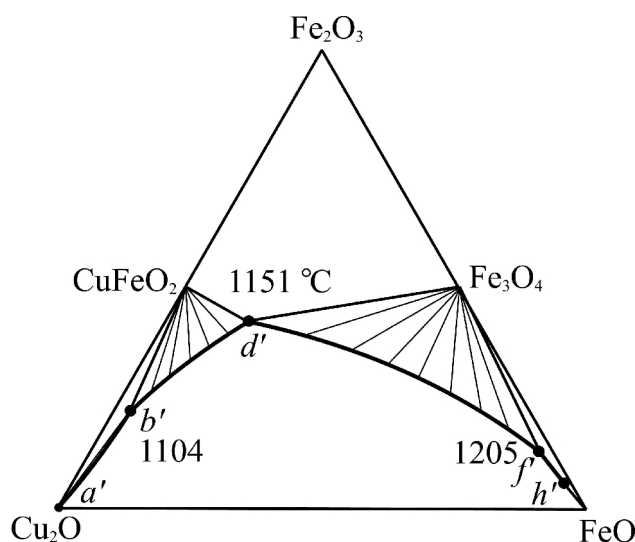


Рис. 3.1.22. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}$, сопряжённой с медным расплавом [238]

На рис. 3.1.24, представленном в работе [234], приводится построенное по экспериментальным данным изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{O}$ для $T = 1200^\circ\text{C}$. Представляется интересным качественно сопоставить результаты проведённого нами анализа с картиной фазовых равновесий, представленной на рис. 3.1.24.

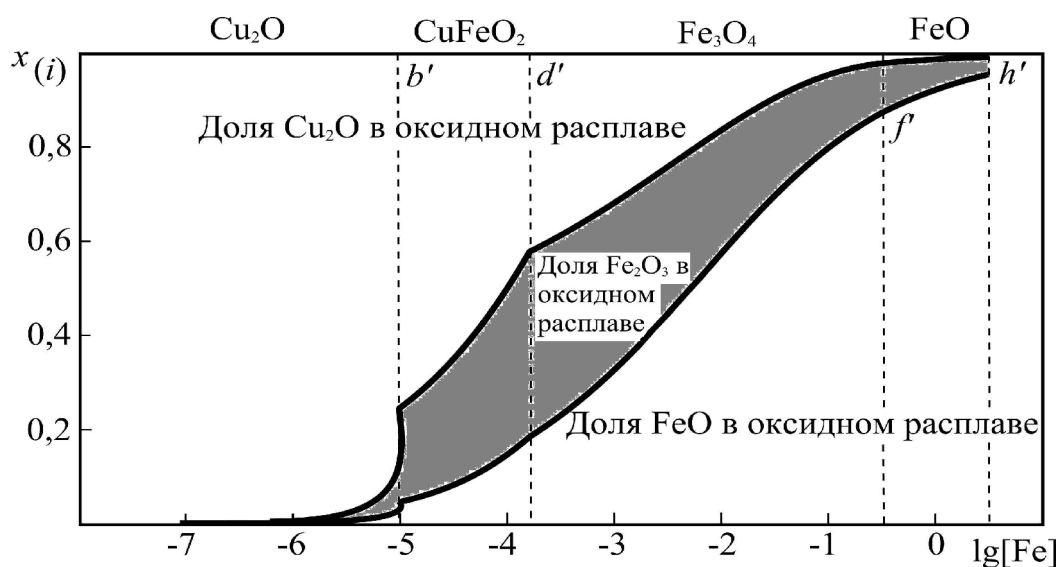


Рис. 3.1.23. Изменение состава оксидного расплава, равновесного с жидкой медью по линии $a'b'd'f'h'$ (рис. 3.1.22) [238]

В соответствии с рисунком, металлический расплав на основе меди последовательно находится в равновесии с твёрдым купритом; купритом и оксидным расплавом; оксидным расплавом; оксидным расплавом и шпинелью, фактически, твёрдым раствором на основе Fe_3O_4 , в составе которого меньшая часть атомов двухвалентного железа может быть замещена на атомы двухвалентной меди; шпинелью; Fe_3O_4 и FeO ; FeO и, наконец с FeO и твёрдым железом. Как видим, за исключением того, что в ходе нашего расчёта не учитывалось образование твёрдого раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CuFe}_2\text{O}_4$, порядок эволюции фазовых равновесий с участием

металлического расплава совпадает с показанным на ПРКМ системы Cu–Fe–O (рис. 3.1.17, средняя изотерма). Для сравнения, на рисунке 3.1.25 представлены результаты моделирования методом CALPHAD того же разреза этой системы, опубликованные в 2011 г. [239].

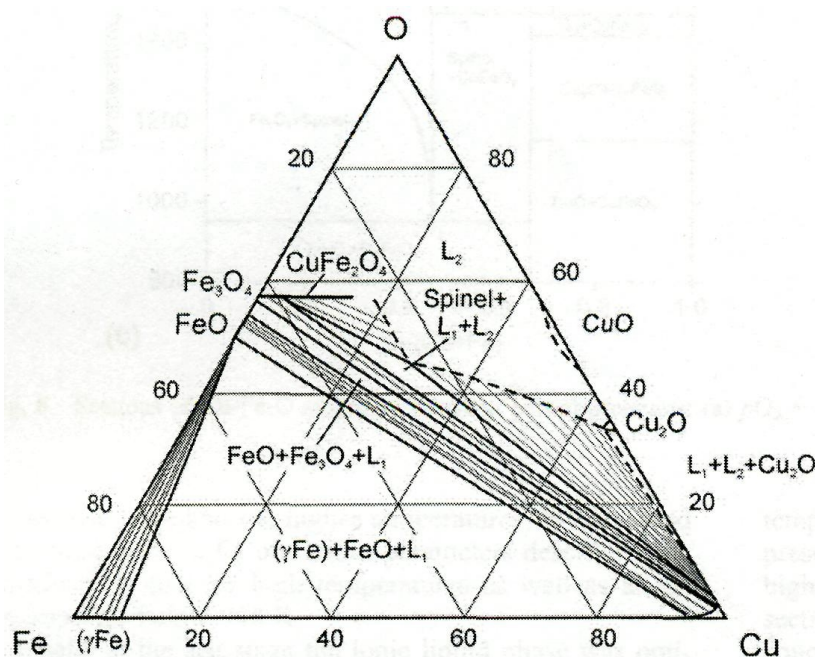


Рис. 3.1.24. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cu–Fe–O для $T = 1200\text{ °C}$ и величины общего давления в системе 1 атм. по данным [234]

Картина фазовых равновесий, очевидно, существенно отличается от представленной на рисунке 3.1.24.

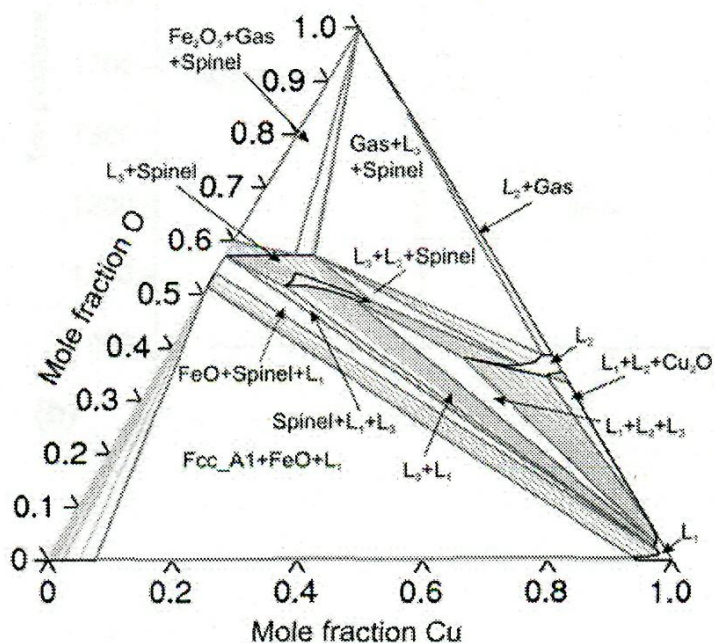


Рис. 3.1.25. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cu–Fe–O для $T = 1200\text{ °C}$ по результатам моделирования авторами [239]

В 2013 г. опубликована большая работа [240], также посвящённая критическому анализу экспериментальных данных и расчёту фазовых равновесий (метод CALPHAD, для реализации которого использован FactSage) в системе Cu–Fe–O. Результаты, полученные авторами [240]

для $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.1.26), качественно соответствуют построенной нами ПРКМ даже в большей степени чем результаты работы [234].

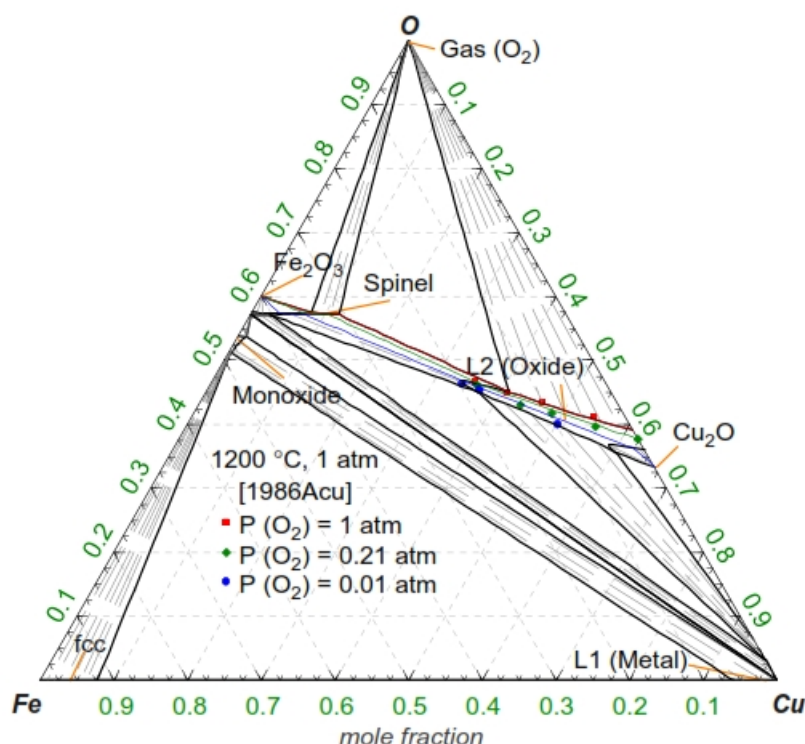


Рис. 3.1.26. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cu–Fe–O для $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 атм. по результатам моделирования авторами [240]. Точками показаны некоторые результаты экспериментов, проведенных авторами работы [233]

3.2. Системы, включающие элементы, образующие легкоплавкие оксиды

3.2.1. Система Cu–Pb–O

Свинец является одним из основных элементов – загрязнителей черновой меди. По данным авторов работы [11] содержание свинца в черновой меди может достигать до 0,5 мас. %. Наличие значительного количества свинца в анодной меди осложняет процесс электролитического рафинирования [10]. Использование вакуумного рафинирования с целью очистки медного расплава от свинца не вышло за пределы экспериментальных работ [241]. Основным методом пирометаллургической очистки меди от свинца является окислительное рафинирование. В связи с этим исследование термодинамических и кинетических (см. например, работы [242, 243]) особенностей взаимодействия в системе Cu–Pb–O не теряет актуальности на протяжении нескольких десятилетий.

Существенная часть работ, направленных на исследование системы Cu–Pb–O, посвящена установлению коэффициента распределения свинца между металлом и шлаком в реальных металлургических системах.

Так, в работе Z. Smeiszek [244] в лабораторных условиях изучен коэффициент распределения свинца между металлическим расплавом и шлаком из отстойника печи для взвешенной плавки. В ходе исследования в алундовые тигли насыпался шлак, полученный в

промышленной печи взвешенной плавки. На шлак опускали медные пластины. Тигли помещались в печь сопротивления и выдерживались в течение 4–10 ч при 1200 °С в атмосфере аргона при парциальном давлении кислорода $5,0 \cdot 10^{-7}$ ат. Содержание свинца в системе регулировалось добавлением PbO в шлак. После достижения равновесия определялись концентрации свинца и кислорода в металле, а также содержания свинца и меди в шлаке. Коэффициент распределения рассчитывался как отношение $R_{Pb} = (Pb)/(Pb)$.

Результаты работы представлены в виде эмпирических зависимостей значения коэффициента от содержания кислорода и свинца в металле, а также от содержания меди в шлаке:

$$R_{Pb} \pm 2,82 = 1,09 + 3,23 \cdot ([\text{мас. \% Pb}]);$$

$$R_{Pb} \pm 1,51 = 0,73 + 18,82 \cdot ([\text{мас. \% O}_2]);$$

$$R_{Pb} \pm 0,32 = 1,26 \cdot \exp \{0,18 \cdot (\text{мас. \% Cu})\}.$$

Определённые автором [244] значения R_{Pb} лежат в пределах 3–18. Согласно представленным данным, для того, чтобы получить медь с содержанием Pb < 0,3 мас. %, следует обеспечить $R_{Pb} > 12$, что соответствует содержанию кислорода в меди 0,5 % и содержанию меди в шлаке порядка 12 %. В работе другого польского автора [245] (М. Kucharski) изучено влияние температуры, парциального давления кислорода и состава шлака на распределение свинца между шлаком и черновой медью Outokumpu–процесса получения меди. Обнаружено, что наибольшее влияние на распределение свинца оказывает температура, содержание SiO₂ в шлаке и парциальное давление кислорода. Содержание свинца в черновой меди также зависит от содержания свинца в шлаке, однако утверждается, что это влияние не очень существенно.

Исследование распределения свинца между жидкой медью и системой Cu₂O–PbO–SiO₂ при температуре 1225 °С выполнено в работе [246]. Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с результатами расчётов, выполненных посредством различных методик. Дана следующая зависимость между ионными концентрациями катионов свинца и меди в шлаке, и содержанием свинца в металле:

$$\lg(x_{Pb}^{2+}/x_{Cu}^{2+}) = \lg x_{Pb} + 2,40 \pm 0,5 \text{ при } x_{Pb} \text{ от } 0 \text{ до } 0,003.$$

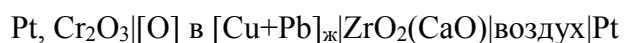
С помощью полученных данных авторы объясняют, почему концентрация свинца в медном расплаве (также как и никеля) не может в ходе окисления расплава уменьшиться до очень малых значений.

Определённое внимание исследователями было уделено экспериментальному и теоретическому изучению диаграммы состояния системы Cu–Pb–O. Для описания термодинамических особенностей процессов взаимодействия в этой системе используются

различные методики разных степеней сложности (см. например работы [247–249]), однако наиболее часто используются параметры взаимодействия первого порядка.

Примером работ такого рода могут служить работы [250, 251], авторами которых (Anik S., Frohberg M. G.) в процессе исследования методом э.д.с. с использованием кислородного концентрационного гальванического элемента с твёрдым электролитом из ZrO_2 стабилизированного MgO , измерены активности кислорода в системе Cu-Pb-O при 1200°C . Полученные результаты, а также результаты исследований закаленных образцов позволили авторам определить область несмешиваемости в этой системе и положение конод. В области гомогенности металлических расплавов во всем концентрационном интервале определены активности кислорода. Результатом обработки экспериментальных данных стали следующие значения параметров взаимодействия ${}^{\text{Pb}}\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Cu}} = -2,7$ и ${}^{\text{Cu}}\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Pb}} = -7,7$.

Другим примером работ, направленных на изучение термодинамики системы Cu-Pb-O , является исследование А. и Р. Taskinen [252]. Методом э.д.с. с использованием кислородного концентрационного гальванического элемента:



исследовано влияние свинца на активность кислорода в разбавленных расплавах Cu-Pb . Продemonстрировано, что при 1100°C зависимость коэффициента активности кислорода (снижение) от концентрации свинца в медном расплаве (до 4 ат. % свинца) носит линейный характер. Влияние свинца на активность кислорода предлагается описывать параметрами взаимодействия первого порядка $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Pb}}$, которые определены равными $-8,8$; $-7,8$; $-7,1$ при 1100 , 1150 и 1200°C соответственно. Температурная зависимость параметра взаимодействия на основе полученных данных может быть выражена следующим образом

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Pb}} = 16,95 - 35,36 \cdot 10^3 / T.$$

Авторами работы [253] (Jacob K.T., Jeffes J.H.E.) методом э.д.с. с использованием гальванической ячейки типа:



определены коэффициенты активности кислорода в жидкой меди при 1100 и 1300°C , а также в жидком свинце при 1100°C . Эта же ячейка использовалась для исследования коэффициента активности кислорода в медно-свинцовых сплавах при 1100° , а также в высоколегированных свинцовых сплавах при 900 и 750°C . Полученные результаты позволили авторам рассчитать значения параметров взаимодействия и стандартных свободных энергий образования оксидов меди и свинца.

Отдельно необходимо остановиться на исследованиях металлической двухкомпонентной системы Cu-Pb , поскольку, как показано, например авторами работ [254, 255], на свойства

более сложных, в частности трёхкомпонентных систем, граничная система Cu–Pb оказывает определяющее влияние.

К настоящему времени опубликовано более десятка различных вариантов диаграммы состояния системы Cu–Pb, как построенных на основе данных экспериментальных работ, так и рассчитанных посредством различных моделей. Первая такая диаграмма, построенная по данным экспериментов, была опубликована в 1907 г [256]. За небольшим исключением, для всех вариантов диаграмм характерно наличие области расслаивания на два металлических расплава. Данные по этой системе, полученные к началу 80-х гг. XX века, обобщены и проанализированы, например, в работе [257].

Для описания термодинамических характеристик растворов свинца в медном расплаве, как правило, используется метод параметров взаимодействия. Так, в работе [258] методом фиксирования температуры конденсации измерены активности свинца в жидких сплавах Cu–Pb для температурного интервала 1000–1200°C. Используя полученные результаты, рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические характеристики сплавов и определено положение области несмешиваемости в жидком состоянии на диаграмме состояния системы Cu–Pb. Значения коэффициентов активности свинца и меди в разбавленных растворах представлены следующими зависимостями:

$$\ln \gamma_{\text{Pb}}^0 = 3461/T + 0,181 \text{ и}$$

$$\ln \gamma_{\text{Cu}}^0 = 3852/T - 0,945.$$

Полученные значения параметров взаимодействия могут быть представлены уравнениями:

$$\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = -7828/T - 3,506 \text{ и}$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = -8804/T + 3,140.$$

В частности, для температуры 1200°C значения коэффициентов активности, параметров взаимодействия и коэффициентов уравнений $RT\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = \eta_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} - T\sigma_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}$ равны: $\gamma_{\text{Pb}}^0 = 12,58$; $\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = 8,85$; $\eta_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = -52\,197 \text{ Дж/моль}$; $\sigma_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = 38,15 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\gamma_{\text{Cu}}^0 = 5,31$; $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = -2,92$; $\eta_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = -63\,970 \text{ Дж/моль}$ и $\sigma_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = 19,19 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Результаты исследований, осуществлённых Hofmann W. и Kohlmeyer J., а также Gebhardt E. и Obrowski W., и диаграммы состояния системы Cu–Pb–O приводятся в справочнике [98]. В частности, приводится схема поверхности проекции ликвидуса этой системы, построенная по данным Gebhardt E. и Obrowski W., которая изображена на рис. 3.2.1. Область расслаивания в жидком состоянии $e_1M_1M_2KM_3b$ очень близка к стороне Cu–Pb, поэтому только небольшая область концентраций дана в реальном масштабе.

Указанные авторы исследовали систему Cu–Pb–O методами термического, микроструктурного рентгеновского и дилатометрического анализов. Исследована область расслаивания в жидком состоянии при 1200°C, построено политермическое сечение системы

$\text{Cu}_2\text{O-PbO}$, которое представляет собой диаграмму эвтектического типа с температурой эвтектики 680°C и содержанием PbO равным 82 мас. %. Химическое соединение $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$, обнаруженное исследователями стабильно только при температурах ниже 580°C .

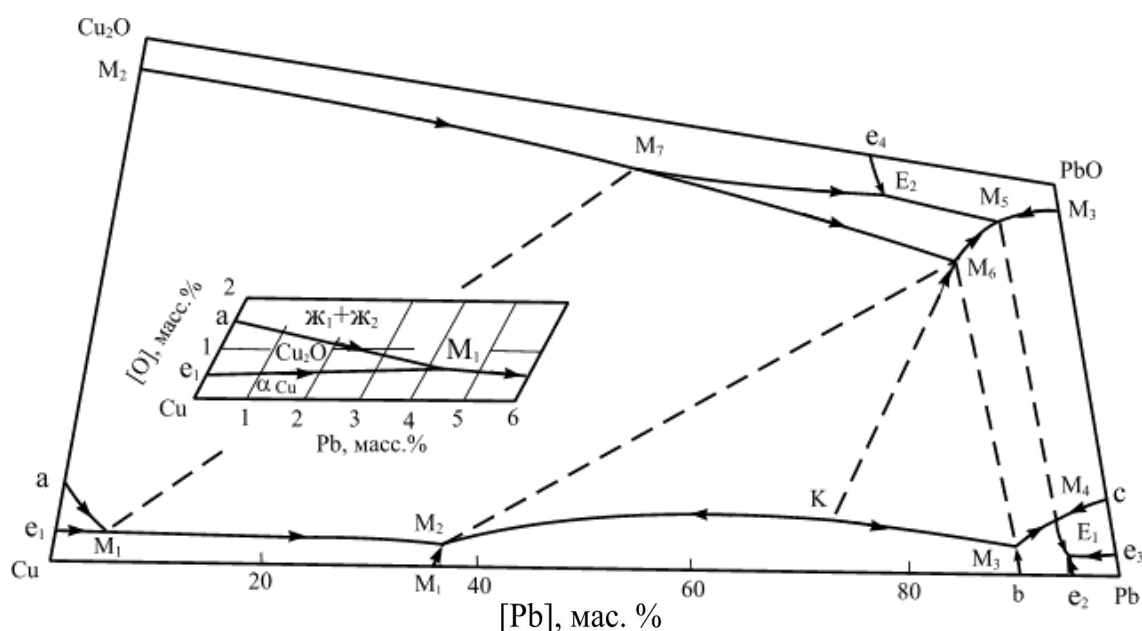


Рис. 3.2.1. Схема поверхности проекции ликвидуса системы Cu-Pb-O по данным Gebhardt E. и Obrowski W. согласно справочнику [98]

В справочнике [259] приведены варианты двойной диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O-PbO}$ (из работ Hofmann W. и Kohlmeyer J., а также Gebhardt E. и Obrowski W.). На данные второй группы авторов мы опирались в ходе расчета ПРКМ. Расчёт активностей компонентов оксидного расплава проведён посредством формул теории субрегулярных ионных расплавов.

Равновесие, устанавливающееся между жидким металлом и оксидным расплавом в системе Cu-Pb-O , может быть описано с помощью реакций (2.3), (2.4) (представленных в главе 2), а также реакции образования жидкого оксида свинца:



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

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

$$(\text{PbO}) = \{\text{PbO}\}.$$

На рис. 3.2.2 показаны схемы фазовых равновесий в системе Cu-Pb-O . В области I (рис. 3.2.2 а) в равновесии с металлом состава ab находится твердый Cu_2O , в области II металл состава 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 2–3), 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 представлены на рис. 3.2.3). При температурах выше 1240°C вид схемы фазовых равновесий несколько изменяется, так как при таких температурах жидкая медь не может находиться в равновесии с твёрдым купритом (см. рис. 3.2.2 б).

На рис. 3.2.3 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) на плоскость составов системы Cu-Pb-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 жидким металлом при заданном давлении паров, а, следовательно, и предел растворимости свинца в медном расплаве. 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 твёрдым Cu_2O и оксидным расплавом. В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым 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.

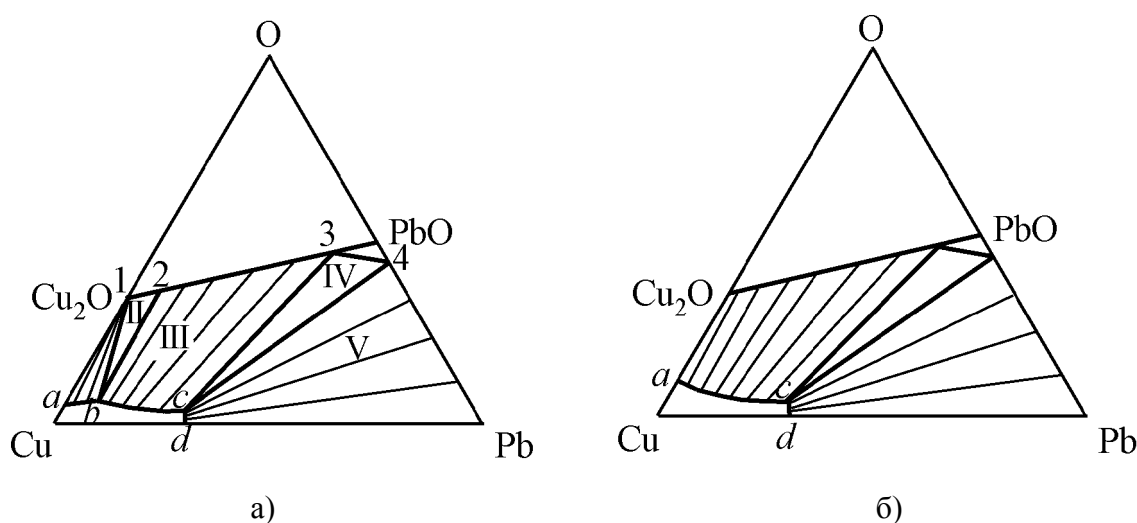


Рис. 3.2.2. Схемы фазовых равновесий в системе Cu-Pb-O :

а) $T = 1100^\circ\text{C}$; б) $T = 1250^\circ\text{C}$

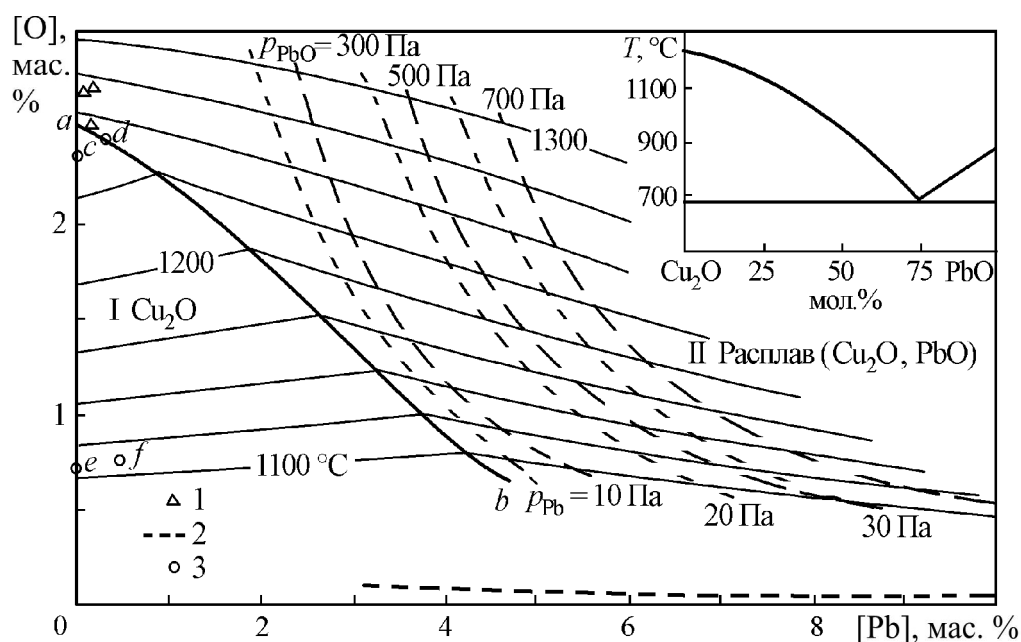


Рис. 3.2.3. ПРКМ системы Cu–Pb–O [199]:

1 – [10], 1250 °C; 2 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе [142], 1200 °C; 3 – данные работы [166]: *c, d* – 1250 °C, *e, f* – 1100 °C

Результаты ранее проведённого [166] экспериментального изучения системы Cu–Pb–O представлены на рис. 3.2.3 и в табл. 3.4. Значительное уменьшение содержания свинца в шлаке в четвертом опыте по сравнению с исходным составом может объясняться тем, что исходный состав оксидной смеси отличался от равновесного. Согласно нашим расчетам металл в этой точке должен (см. рис. 3.2.3) находиться в равновесии с чистым купритом. Тот факт, что большая часть свинца из оксидной фазы перешла в металл (в ходе эксперимента содержание свинца в металле повысилось практически в два раза, что количественно соотносится с убылью свинца из оксидных фаз) подтверждает результаты расчета.

Таблица 3.4.

Составы оксидной составляющей образцов системы Cu–Pb–O [166]

		<i>c</i> – 1250 °C	<i>d</i> – 1250 °C	<i>e</i> – 1100 °C	<i>f</i> – 1100 °C
Исходные составы оксидных фаз, ат. %	[Pb]	0	1,8	0	1,7
	[Cu]	66,7	65,8	66,7	64,4
	[O]	33,3	32,2	33,3	33,9
Составы оксидных фаз после опыта, ат. %	[Pb]	Следы	1,6	Следы	0,334
	[Cu]	67,3	65,9	67,1	66,2
	[O]	32,7	32,5	32,9	33,4

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. 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6, 3.2.7). Интересно проанализировать причины гетерогенности оксидных включений на рис. 3.2.4 и 3.2.5. Очевидно, в составе металлического расплава эти включения гомогенны и представляют собой капли оксидного расплава Cu_2O – PbO . В ходе кристаллизации этот расплав выделяет из себя частицы куприта, что и приводит к гетерогенизации. Полученные нами значения можно сопоставить с результатами исследования [10]. Составы металла, полученные исследователями, отражены на рис. 3.2.3 (треугольники в левом верхнем углу). Содержание свинца в шлаке, соответствующее наибольшему содержанию свинца в меди, – 1,45 мол. %.

3.2.2. Система Cu–Pb–Sn–O

Известно, что свинец и олово часто совместно присутствуют в составе медного расплава. Примером таких систем, помимо черновой меди, может служить класс свинцовых бронз [260]. В связи с практической значимостью системы Cu–Pb–Sn она неоднократно становилась предметом изучения. Исследователей, прежде всего, интересовали термодинамические характеристики взаимодействия свинца и олова в медном расплаве.

Так Т. Азаками, автором работы [261], методом переноса с использованием N_2 в качестве газоносителя измерены термодинамические активности в системе Cu–Pb–Sn при 1100°C.

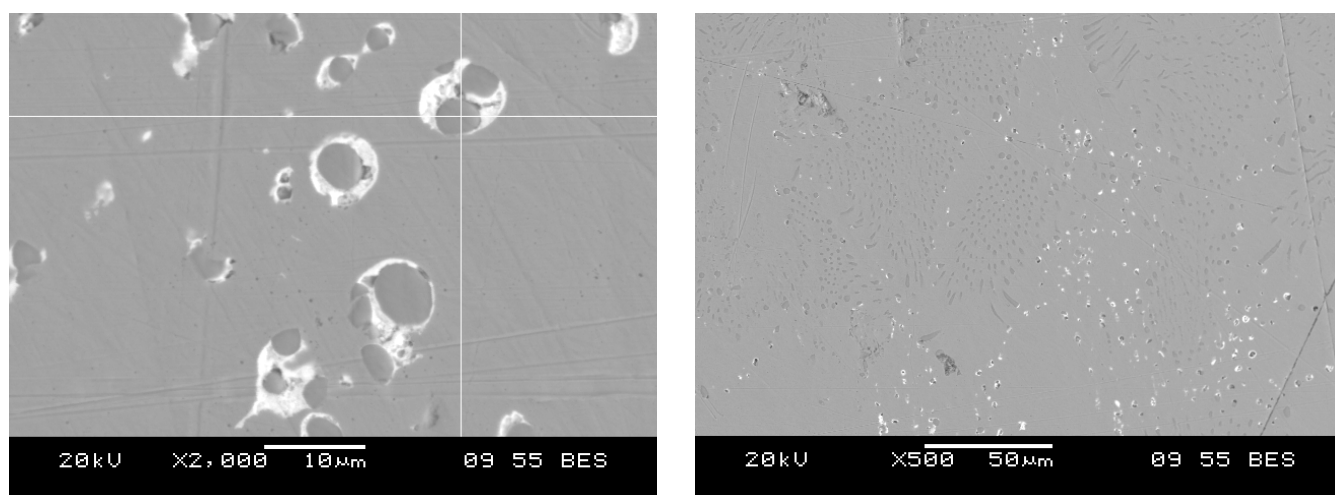
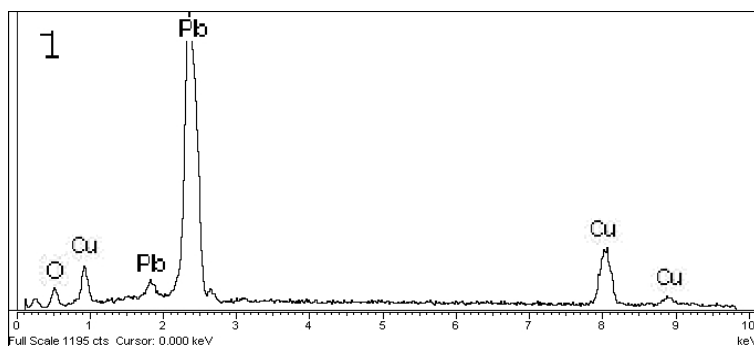
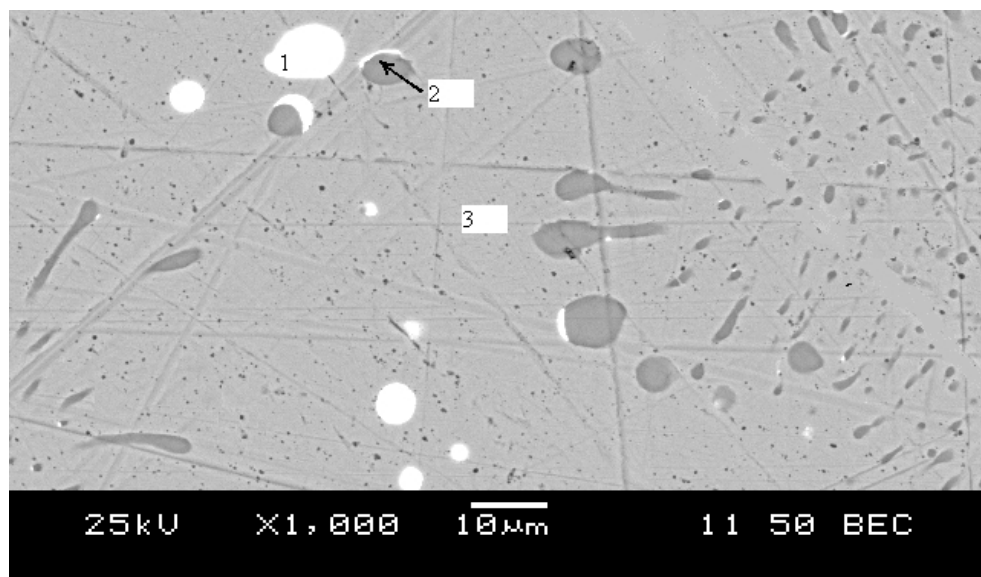


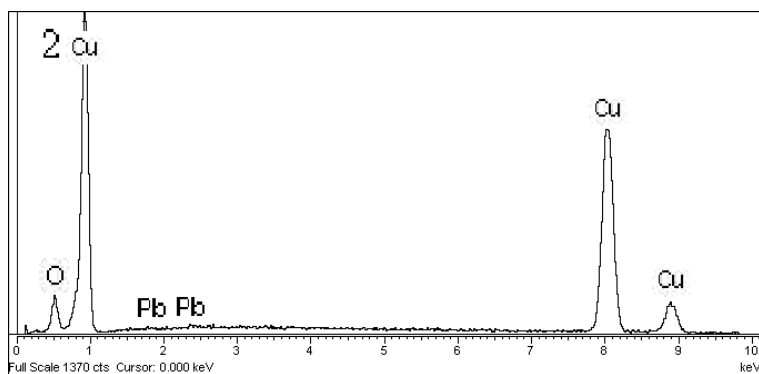
Рис. 3.2.4. Микрофотографии включений, образующихся в системе Cu–Pb–O при значительном содержании кислорода в составе металлического расплава



1 – оксидное включение

($\text{Cu}_2\text{O} + \text{PbO}$)

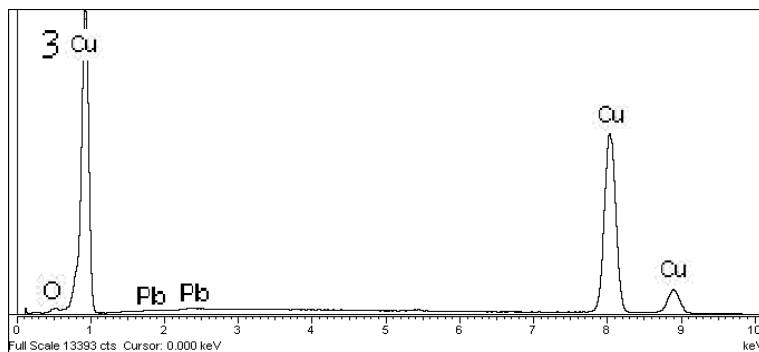
	мас. %	ат. %
[O]	$10,35 \pm 0,75$	50,93
[Cu]	$20,02 \pm 0,43$	23,74
[Pb]	$69,23 \pm 0,77$	25,33



2 – оксидное включение

(Cu_2O)

	мас. %	ат. %
[Pb]	$0,41 \pm 0,37$	0,09
[O]	$12,84 \pm 0,49$	36,99
[Cu]	$86,75 \pm 0,62$	62,92



3 – металл

	мас. %	ат. %
[Pb]	$0,63 \pm 0,14$	0,18
[O]	$1,14 \pm 0,14$	6,01
[Cu]	$98,23 \pm 0,21$	93,81

Рис. 3.2.5. Микрофотография образца металла
и составы обнаруженных фаз для системы Cu–Pb–O

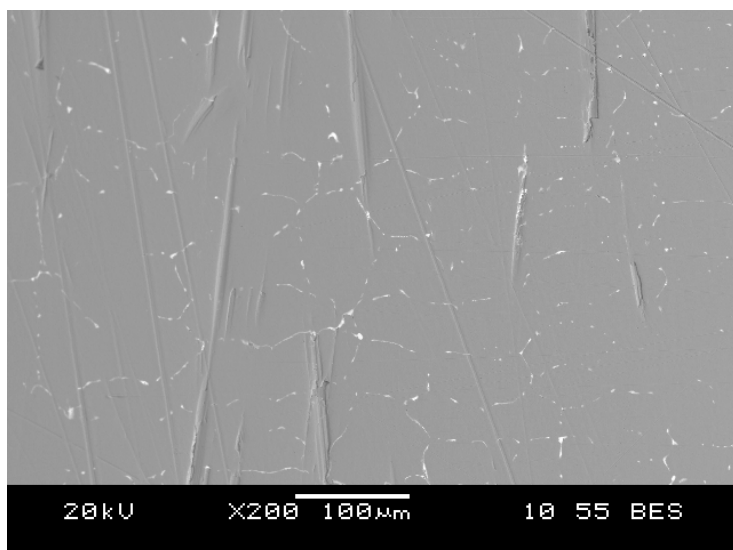


Рис. 3.2.6. Микрофотография прослоек свинца, выделившегося по границам кристаллитов меди в системе Cu–Pb–O в условиях низкого содержания кислорода в составе металлического расплава

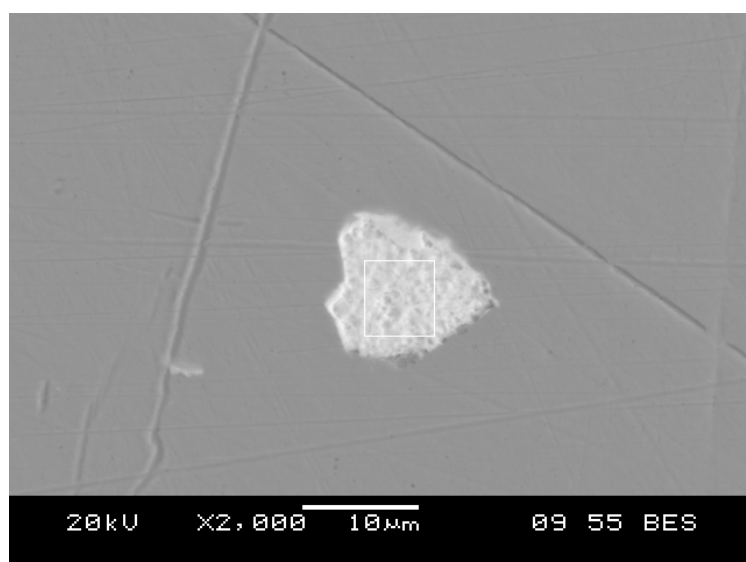


Рис. 3.2.7. Микрофотография включения PbO, образовавшегося в системе Cu–Pb–O

Давление паров свинца измерялось параллельно с проведением химического анализа конденсата. На основе полученных результатов рассчитаны термодинамические функции растворов и построена тройная диаграмма изоактивностей. В системе Cu–Pb–Sn при отношении атомных долей $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Sn}}=7$, активность свинца в интервале концентраций $x_{\text{Pb}}=0,2\dots0,6$ остается практически неизменной, а активности меди и олова, пересчитанные для двойной системы Cu–Sn, хорошо согласуются с экспериментальными данными для этой двойной системы. Определённые значения параметров взаимодействия примесей в сплавах на основе меди: $\epsilon^{\text{Pb}}_{\text{Pb}} = -3,6$, $\epsilon^{\text{Sn}}_{\text{Pb}} = +3,3$. Таким образом, коэффициент активности свинца при 1100°C предлагается рассчитывать по уравнению:

$$\lg \gamma_{\text{Pb}} = 1,9 - 3,6x_{\text{Pb}} + 3,3x_{\text{Sn}}.$$

Авторы работ [262, 263] определяли активность свинца в расплавах Cu–Pb–Sn при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ методом установления равновесия по давлению пара свинца между изучаемым

раствором и раствором сравнения, в качестве которого использовался Cu–Pb. Установлено, что логарифм коэффициента активности свинца в тройных сплавах линейно убывает с ростом содержания свинца и возрастает с увеличением содержания олова в расплаве. Определённое значение параметра взаимодействия: $\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Sn}} = 8720/T - 1,42$. Помимо этого, в работе [263] проанализированы значения параметров $\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{X}}$ для растворов Cu–Pb–X (X – Ge, Ga, Sn, Fe, In, Bi, Ag и Au). Согласно авторам, значения ε линейно возрастают с увеличением относительной разности объемов ионов Pb и X.

В статье [264] авторы рассмотренных выше работ сопоставили полученные экспериментальные результаты по системе Cu–Pb–Sn с результатами расчёта активности компонентов методом Крупковского. Сделан вывод о том, что результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Согласно [11] при окислении расплавов системы Cu–Pb–Sn добавка свинца в медь способствует ошлакованию диоксида олова. Это обусловлено лучшими условиями удаления твердых включений диоксида олова за счет их коагуляции жидкими включениями шлака состава $\text{Cu}_2\text{O–PbO}$ в меди. Поэтому особый интерес представляет ПРКМ системы Cu–Sn–Pb–O.

Станнаты свинца в затвердевшем шлаке этой системы не обнаружены [11]. В твердых пробах шлака этой системы выявлены только SnO_2 и $\text{Cu}_2\text{O·PbO}$. Последний образуется при температурах ниже 800 °С. 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 (2.3), (2.4), (3.1), (3.2), (3.6), температурные зависимости которых приведены в табл. 3 приложения 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 видеоролика, каждый кадр которого будет соответствовать сечению диаграммы, рассчитанному при заданном значении переменной (температуры, концентрации какого-либо компонента, давлении). Примеры такого покадрового изображения диаграммы состояния, рассчитанной для системы $\text{Cu}_2\text{O–SnO}_2\text{–PbO}$ из интервала температур 1100–1280 °С приведены в приложении 4.

На рис. 3.2.8 изображены рассчитанные посредством теории субрегулярных ионных расплавов изотермические разрезы фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{O–SnO}_2\text{–PbO}$. Рис. 3.2.9 отражает 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. 3.2.9 нанесены сечения равной концентрации кислорода в жидком металле.

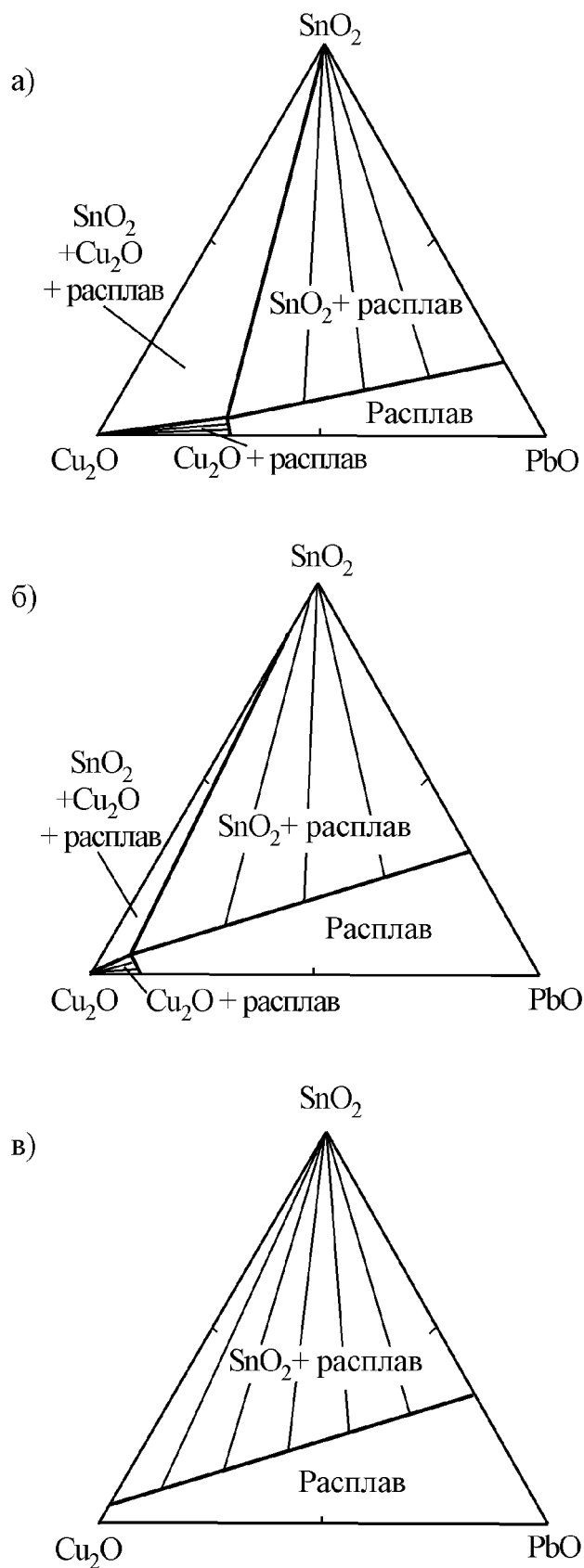


Рис. 3.2.8 Разрез диаграммы Cu_2O - SnO_2 - PbO [199]

а) $T = 1100^\circ\text{C}$; б) $T = 1200^\circ\text{C}$; в) $T = 1250^\circ\text{C}$

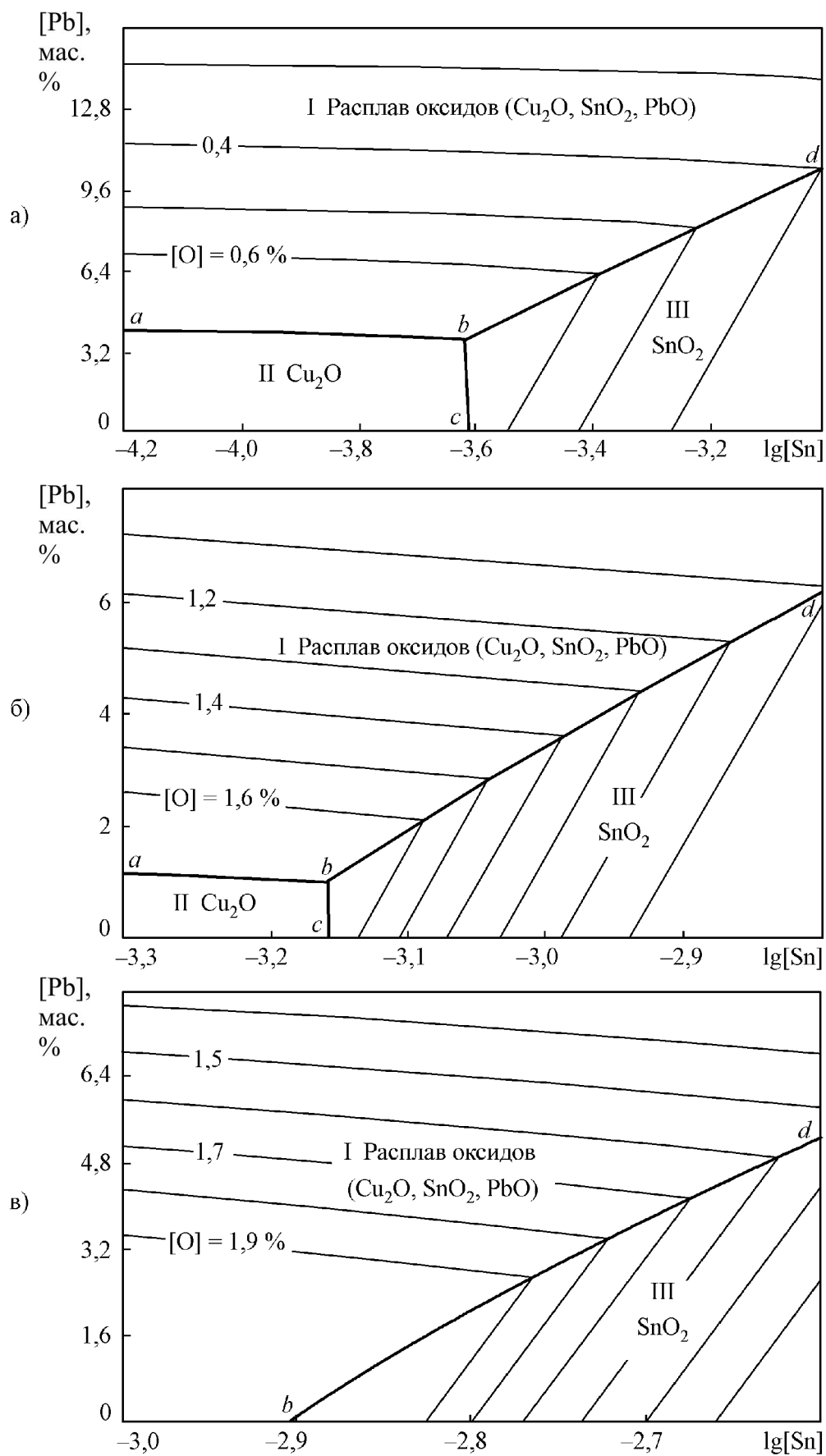


Рис. 3.2.9. Разрез ПРKM системы Cu-Sn-Pb-O [199]

а) $T = 1100\text{ °C}$; б) $T = 1200\text{ °C}$; в) $T = 1250\text{ °C}$

3.2.3. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O

Сплавы на основе меди, как правило, достаточно сложны по своему составу, поэтому для получения полноценной картины фазовых равновесий, реализующихся в ходе их окисления, недостаточно рассматривать трехкомпонентные системы вида Cu–R–O.

Даже используя диаграммы четырёхэлементных систем, можно достаточно корректно моделировать равновесия, реализующиеся в очень небольшом количестве медных сплавов, однако, уже рассмотрение пятиэлементной системы Cu–Pb–Sn–Zn–O позволяет выйти на достаточно многочисленную и широко используемую группу оловянных и оловянно-свинцовых бронз, термодинамический анализ окисления и раскисления которых имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

К этой группе относятся такие сплавы, как широко распространённые литейные бронзы Бр05Ц5С5, Бр04Ц4С17, деформируемые бронзы БрОЦС4-2,5, так называемые пушечные бронзы LG1, LG2, LG4 (по британскому стандарту), свинцовые бронзы С836, С838, С844, С848, С852, С854, С858 и оловянные бронзы С922, С923, С932 (по системе американской Ассоциации содействия развитию промышленности медных сплавов (CDA)).

В ходе экспериментального изучения процесса образования фаз в ходе окисления сплавов системы Cu–Pb–Sn–Zn использовалась методика, описанная в приложении 3.

Состав шихты (~ 10 г) соответствовал составу сплава Бр05Ц5С5 (или С836, LG2), т.е. содержал по 5 мас. % олова, свинца и цинка. Во избежание испарения цинка в ходе плавки и возгорания его паров, в шихту цинк был введён в составе рассчитанного количества содержащей свинец латуни ЛС63. Расплав с температурой 1200 °С окислялся порошком Cu_2O и по достижении температуры 1200 °С выдерживался в течение 2-х минут. Простой осмотр слитков, полученных после закалки образцов и очистки от осколков тигля (пример, на рис. 3.2.10) позволяет наблюдать различающиеся по цвету зоны в слитке. При этом границы между зонами перпендикулярны оси слитка, и само образование этих зон, очевидно связано с постепенным окислением сплава добавленным сверху окислителем.

Электронно-микроскопическое изучение шлифа полученного слитка позволило определить, в каком порядке происходит окисление примесей медного расплава, и каковы продукты окисления.

Верхняя зона слитка характеризуется преобладанием включений куприта. Очевидно, это связано с высокой растворимостью кислорода в медном расплаве. В результате, при кристаллизации избыточный кислород выделяется в форме Cu_2O (рис. 3.2.11).

Помимо большого количества “чистых” включений куприта в верхней части слитка встречаются включения, которые можно отнести к системе Cu_2O – PbO (рис. 3.2.12). Как

правило, это гетерогенные включения, гетерогенизация которых, очевидно произошла в ходе кристаллизации оксидных глобулей и постепенного вытеснения легкоплавкого оксида свинца к краю включений.



Рис. 3.2.10. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Фотографии полученного слитка металла

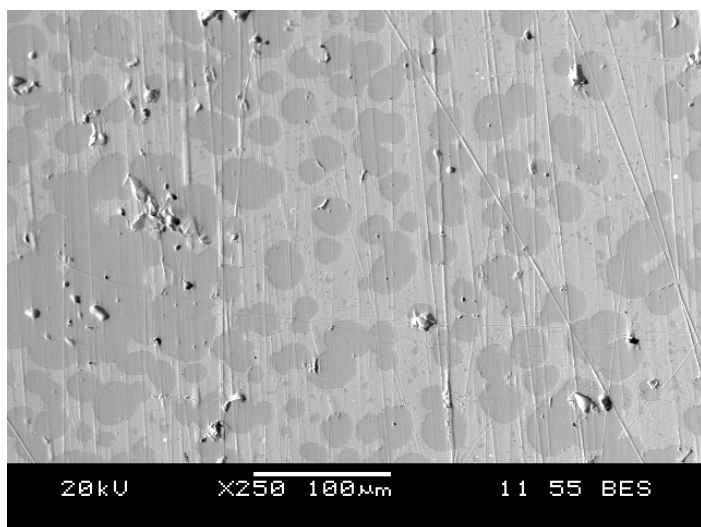


Рис. 3.2.11. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Микрофотография включений Cu_2O в металле

С уменьшением количества кислорода в составе металла включения описанных типов уступают изометричным включениям $2\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$ и ZnO (более светлые и темно-серые соответственно, на рис. 3.2.13–3.2.15). Иногда попадаются составные включения, как на рис. 3.2.14, центр состоит из ZnO , а периферия из $2\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$. Включения чистого SnO_2 в этой области встречаются (рис.3.2.16), однако, относительно редко. Свинец встречается в виде PbO в составе оксидных включений с участием оксида меди (рис. 3.2.17 и 3.2.18). Интересно, что в составе этих включений олово и цинк не обнаруживаются, также как свинец и медь практически отсутствуют в составе включений, содержащих оксиды цинка и олова.

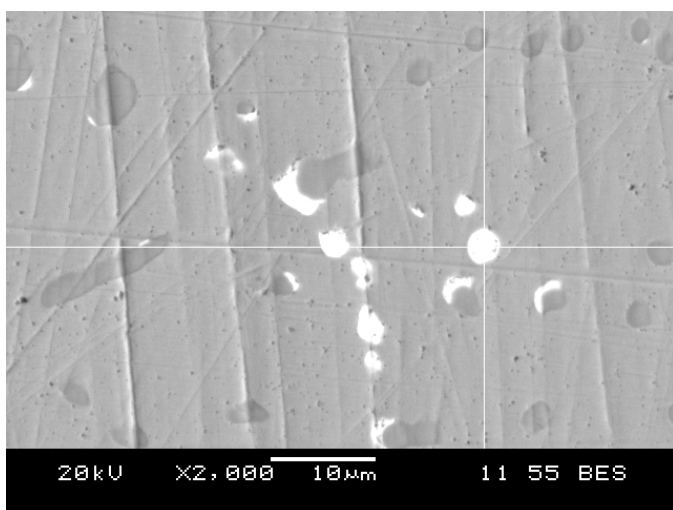


Рис. 3.2.12. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография включений Cu_2O –
 PbO в металле

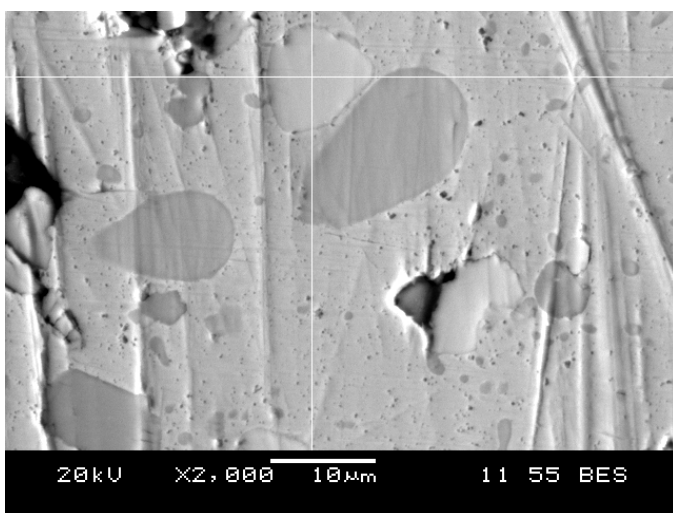


Рис. 3.2.13. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография оксидных
включений в металле. На пересечении
линий – включение $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$.
Рядом, более тёмное включение ZnO

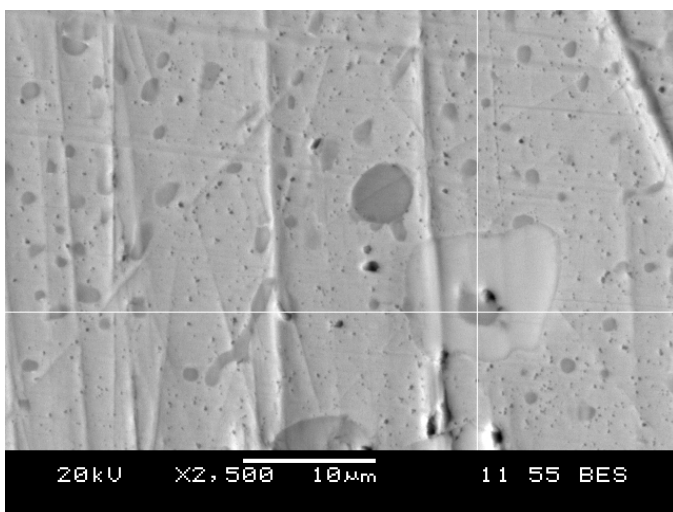


Рис. 3.2.14. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография оксидных
включений в металле. На пересечении
линий – составное включение, центр
которого состоит из ZnO

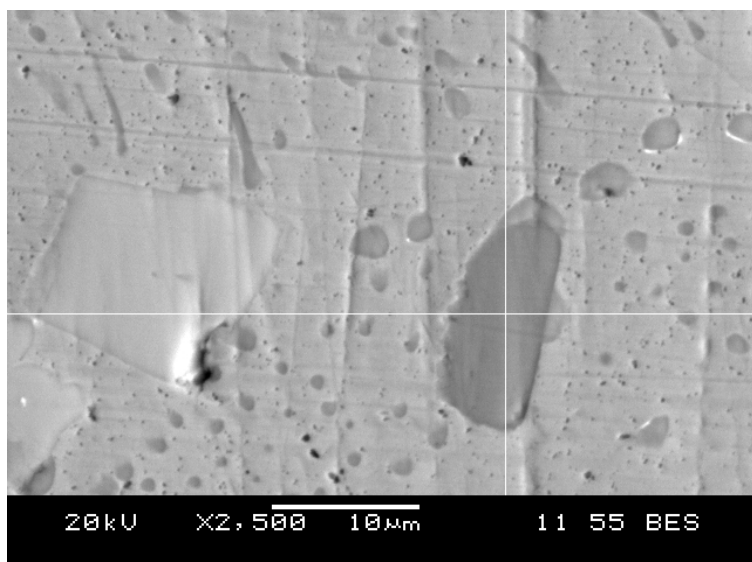


Рис. 3.2.15. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография оксидных
включений в металле. На пересечении
линий – включение ZnO

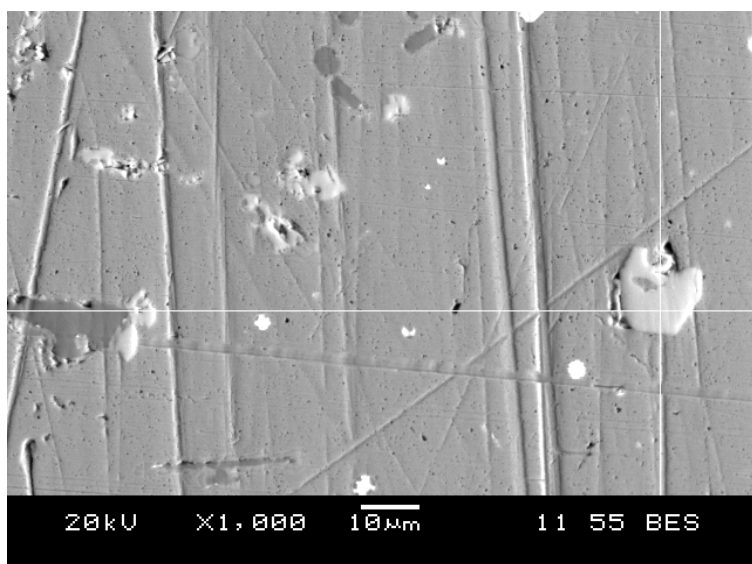


Рис. 3.2.16. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография включения SnO₂ в
металле
(на пересечении линий)

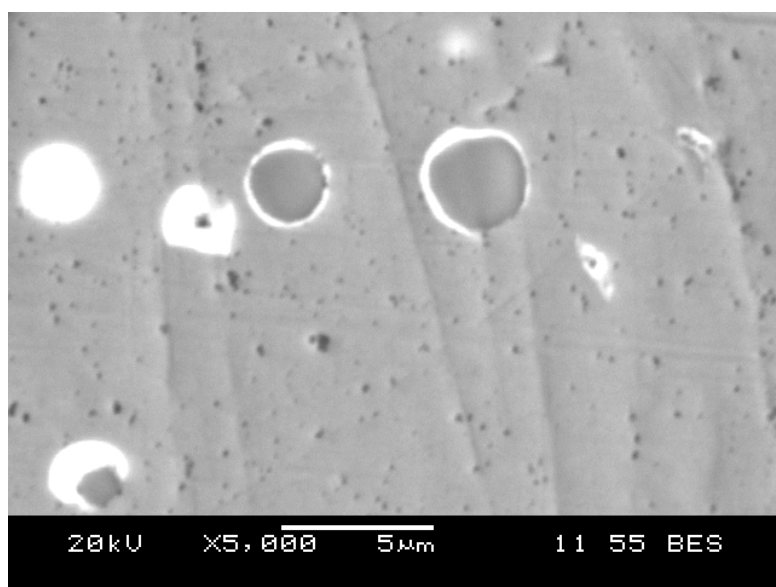


Рис. 3.2.17. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O.
Микрофотография включений Cu₂O–
PbO в металле

Следующая, чётко фиксируемая в ходе электронно-микроскопического исследования, область характеризуется ещё меньшим присутствием кислорода. Практически кислород здесь содержится только в составе дендритов оксида цинка (рис. 3.2.19). Олово и свинец концентрируются по границам зёрен металла (рис. 3.2.20), причем олово не образует отдельных включений (размытый светлый фон на границах), а свинец составляет основу (до 60 ат. %) компактных светлых включений, расположенных в граничных областях.

Наконец, в последней области, при минимальном содержании кислорода в составе металла (рис. 3.2.21) обнаруживается металлическая фаза сложного состава (светло-серые пятна), в которой находится 13–17 мас. % цинка и порядка 4–6 мас. % олова. Свинец в этой фазе не обнаруживается, он находится в виде отдельных (белых, на микрофотографии) включений, переменный состав которых принадлежит системе Pb–PbO.

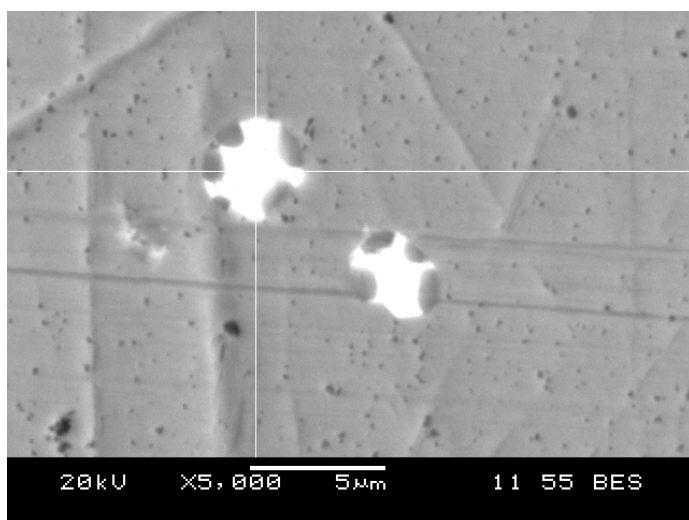


Рис. 3.2.18. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Микрофотография включений Cu_2O – PbO в металле. В результате охлаждения произошла их гетерогенизация, и избыток Cu_2O выделился по краям включений (тёмные их участки)

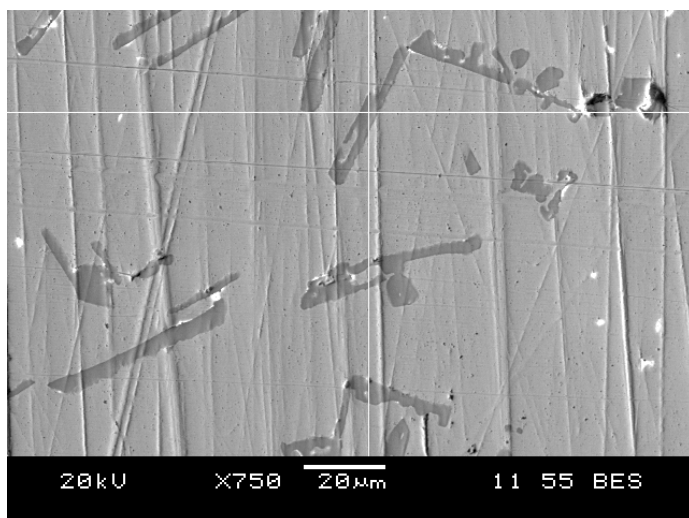


Рис. 3.2.19. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Микрофотография дендритов ZnO в металле (тёмные продолговатые включения)

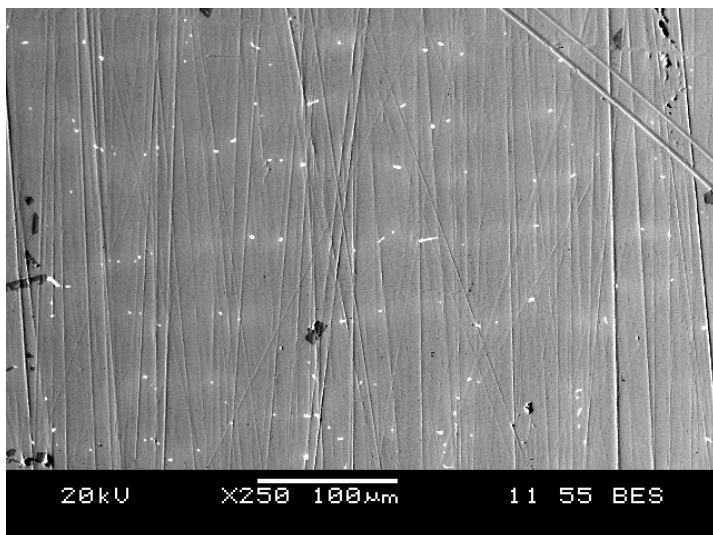


Рис. 3.2.20. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Микрофотография, характеризующая распределение олова (размытый светлый фон на границах зёрен) и свинца (компактные светлые включения) в металле

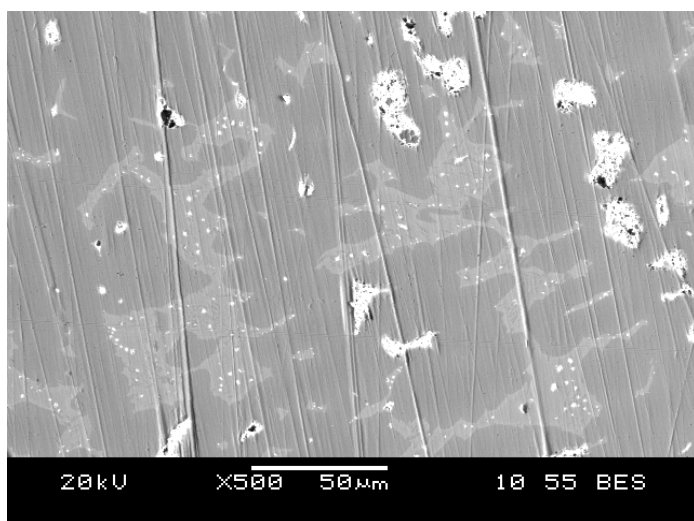


Рис. 3.2.21. Система Cu–Pb–Sn–Zn–O. Микрофотография обнаруженных фаз. Светло-серые пятна – металлическая фаза сложного состава, в которой находится 13–17 мас. % цинка и порядка 4–6 мас. % олова. Белые включения принадлежат системе Pb–PbO

Результаты, полученные в ходе анализа данных исследования, свидетельствуют в пользу того, что при окислении сплава Cu–Pb(5%)–Sn(5%)–Zn(5%) реализуется следующий порядок окисления компонентов металла: Zn–Sn–Pb–Cu. При этом продуктами окисления в зависимости от количества введённого в систему кислорода могут являться: ZnO, $2\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$, SnO_2 , PbO и Cu_2O . Данные о продуктах окисления, особенно об образовании в системе тройного соединения $2\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$, были использованы при построении ПРКМ системы Cu–Sn–Pb–Zn–O.

Изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O, построенные в ходе настоящей работы, представлены на рис. 3.2.22–3.2.26. Для расчёта компонентов неметаллического расплава использовано приближение теории совершенных ионных растворов.

При температуре 1300 °C и [Pb] = 5 мас. % (рис. 3.2.22) металлический расплав может находиться в равновесии с твёрдыми ZnO, $2\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$ и SnO_2 (области I, II и III соответственно), а также с оксидным расплавом (область IV). Понижение температуры приводит к усложнению картины фазовых равновесий – появляется область V, в которой

определены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом меди (рис. 3.2.23 и 3.2.24). При температурах ниже 1242 °С (т.е. в условиях, когда на диаграмме присутствует область V) на ширину области сосуществования металлического расплава с оксидным расплавом оказывает влияние содержание в металле свинца. Чем больше свинца в металле, тем больше легкоплавкого оксида свинца образуется в составе шлаковой фазы, и тем более широкой является область IV.

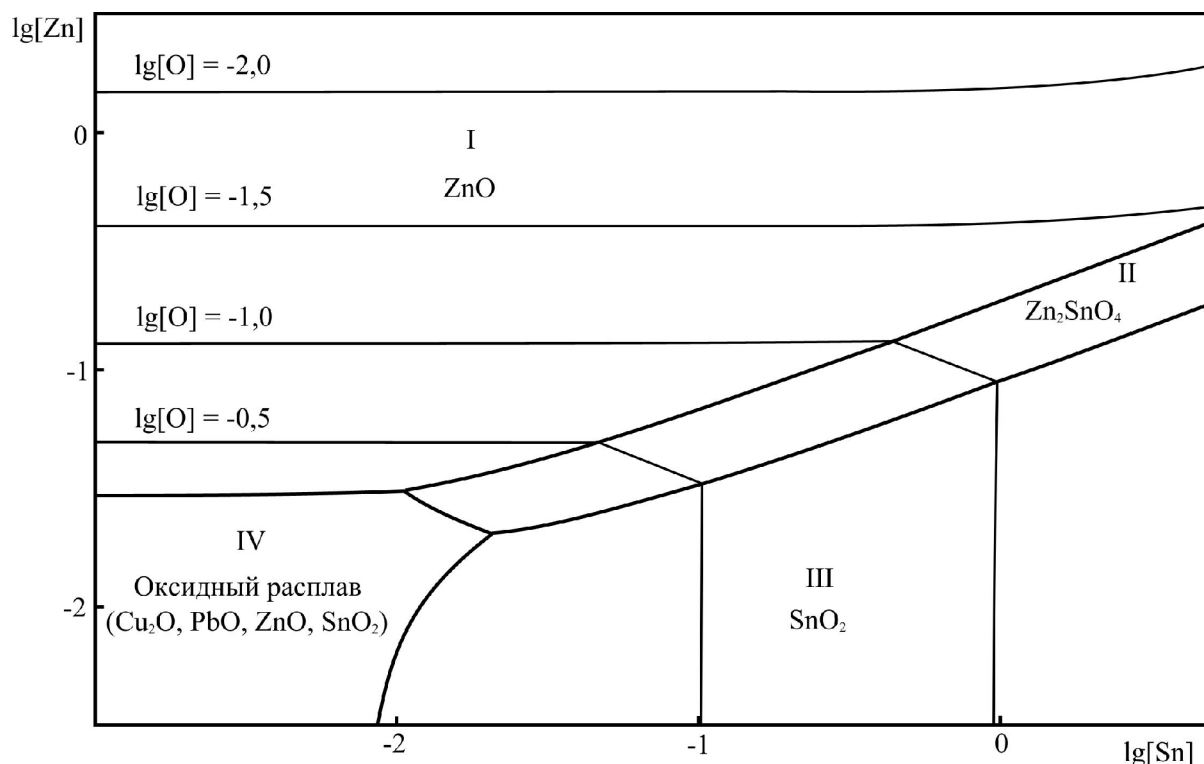


Рис. 3.2.22. Разрез ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $[\text{Pb}] = 5\text{ мас. \%}$

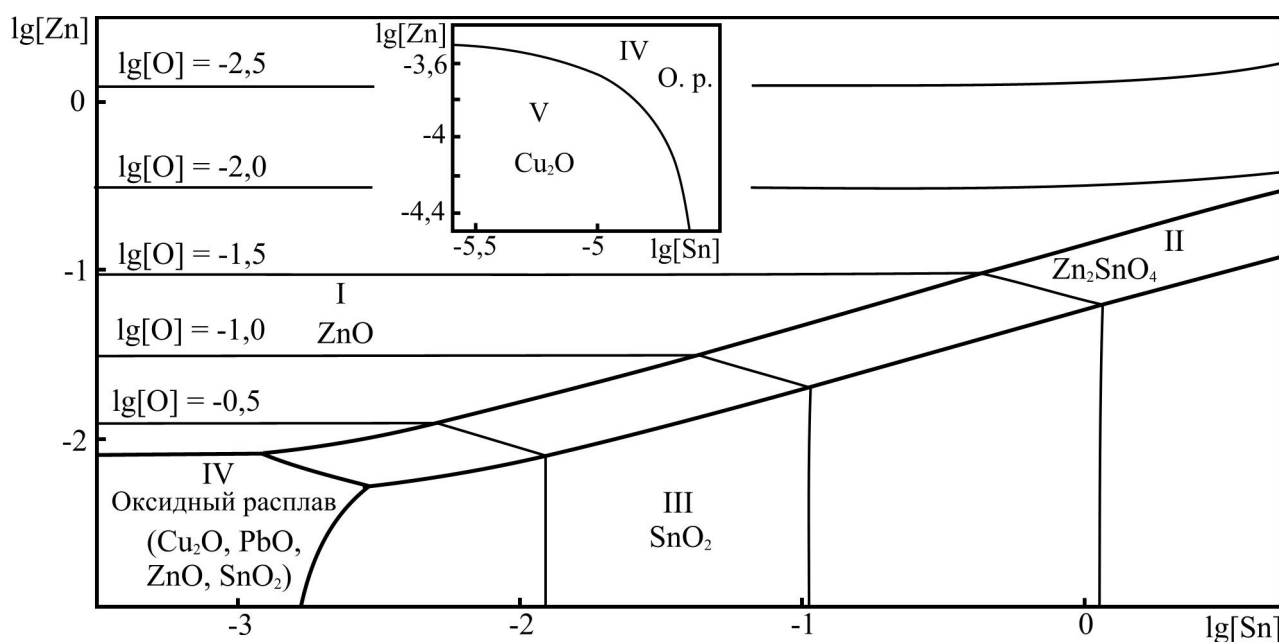


Рис. 3.2.23. Разрез ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $[\text{Pb}] = 5\text{ мас. \%}$

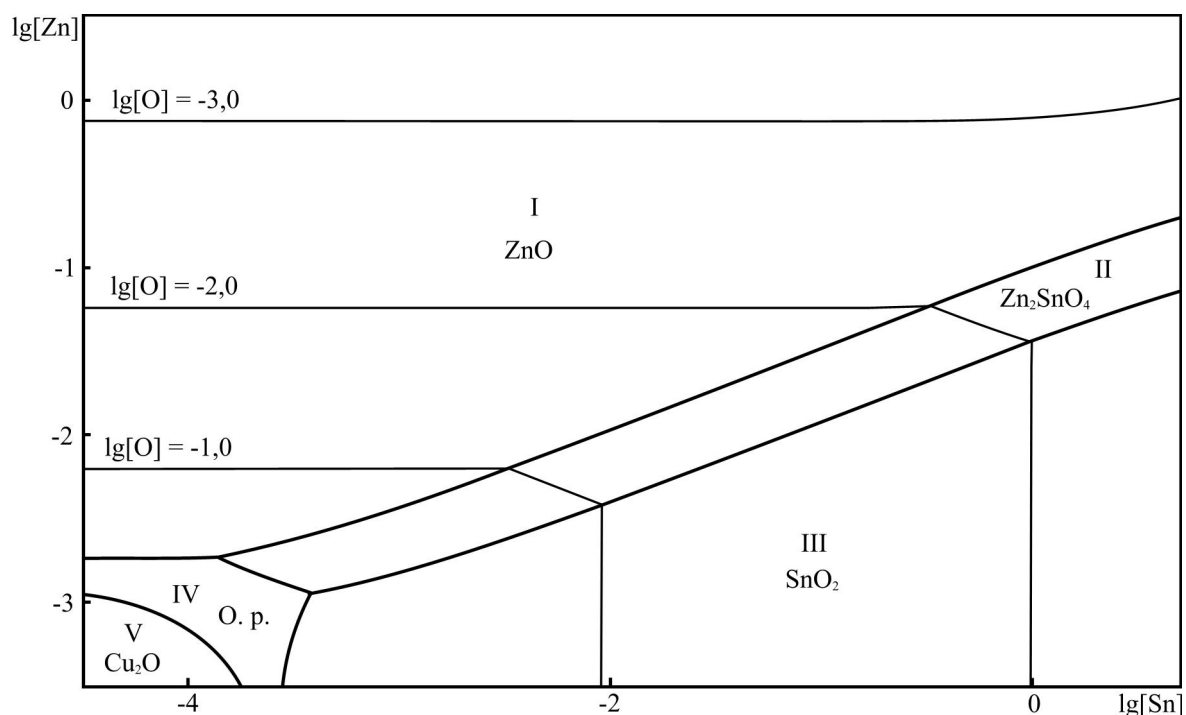


Рис. 3.2.24. Разрез ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $[\text{Pb}] = 5\text{ мас. \%}$

Можно сопоставить результаты расчёта изотермических разрезов диаграммы для температур 1200 и 1100 $^{\circ}\text{C}$ при различном содержании свинца в составе металла – $[\text{Pb}] = 5\text{ мас. \%}$ (рис. 3.2.23 и 3.2.24) и $[\text{Pb}] = 1\text{ мас. \%}$ (рис. 3.2.25 и 3.2.26). В последнем случае область IV на диаграмме отсутствует, т.е. металл при температуре 1100 $^{\circ}\text{C}$ будет находиться в равновесии только с твёрдыми оксидными фазами.

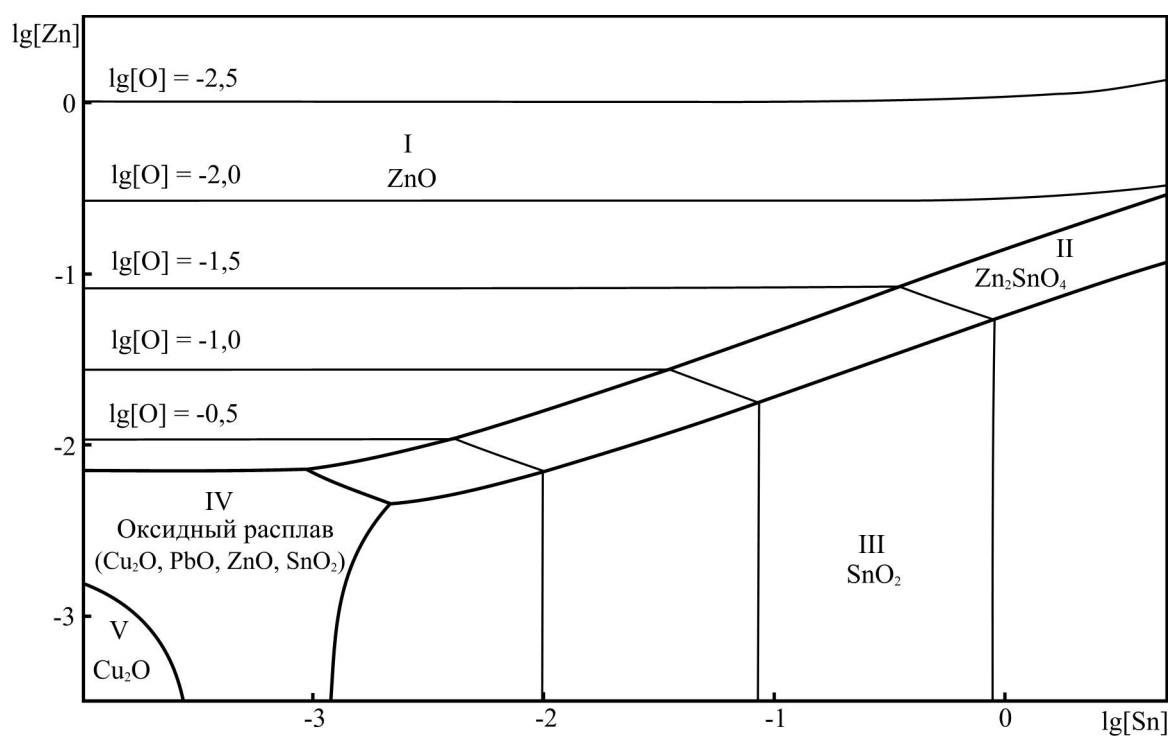


Рис. 3.2.25. Разрез ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $[\text{Pb}] = 1\text{ мас. \%}$

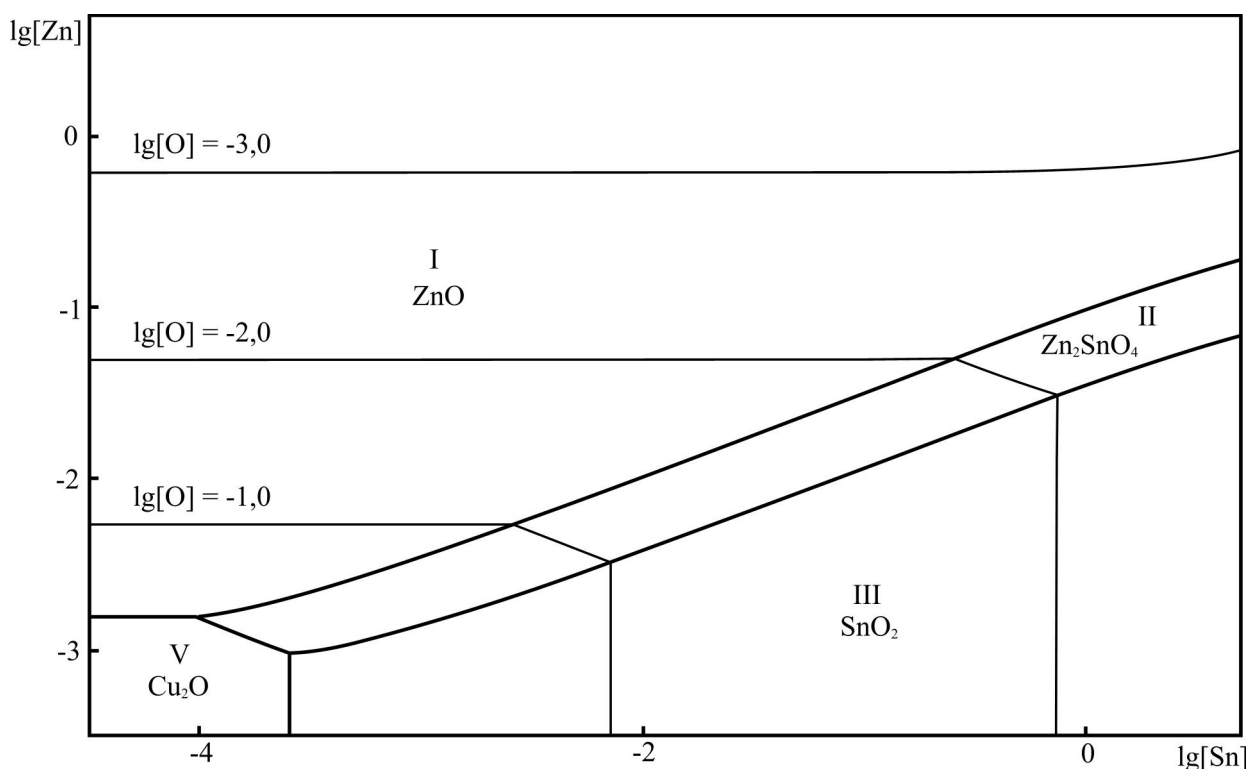


Рис. 3.2.26. Разрез ПРКМ системы Cu–Pb–Sn–Zn–O при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $[\text{Pb}] = 1\text{ мас. \%}$

3.2.4. Системы Cu–As–O, Cu–Sb–O и Cu–Bi–O

Мышьяк, сурьма и висмут – элементы, загрязняющие черновую медь. Содержание As и Sb в черновой меди может достигать до 0,35 %, а Bi до 0,05 % [11]. От мышьяка и сурьмы ее очищают в ходе пирометаллургического рафинирования (коэффициенты распределения без применения специальных мер, о которых пойдет речь ниже – $K_{\text{As}} = 4,1$, $K_{\text{Sb}} = 7,5$) [10]. Висмут в ходе этого процесса практически не удаляется ($K_{\text{Bi}} = 1,4$).

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.

Особенно большое количество работ посвящено прикладным разработкам с целью повышения коэффициентов распределения указанных элементов между шлаком и металлической фазой [265–268].

Очевидным шагом в этом направлении является добавление в состав шлака веществ, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к связыванию кислотных оксидов мышьяка и сурьмы в устойчивые соли активных металлов [269–272].

В рамках изучения влияния состава шлака на процесс рафинирования медного расплава авторами работы [273] (I. Jimbo, S. Goto, O. Ogawa) определялась растворимость меди, мышьяка, сурьмы и висмута в жидких насыщенных кремнеземом железосиликатных шлаках, находящихся в равновесии с жидкой медью. Эксперименты проводились при температурах 1200 и 1250 °С и парциальных давлениях кислорода 10^{-11} – 10^{-7} атм. Показано, что медь находится в насыщенных кремнеземом фаялитовых шлаках в виде Cu_2O . Растворимость As, Sb и Bi зависит от окислительного потенциала, что свидетельствует о том, что эти элементы переходят в шлак в виде оксидов. Получены уравнения растворимости этих элементов в шлаках в зависимости от их окислительного потенциала.

Авторами работы [274] (K. Itagaki, A. Yazawa) с помощью значений термодинамических функций рассчитаны параметры распределения As, Sb и Bi между газом, шлаком и штейном при выплавке меди. Обнаружено, что их распределение зависит от температуры, содержания элемента в загрузке, количества отходящих газов и степени насыщения пара. На распределение мышьяка, сурьмы и висмута большое влияние оказывают коэффициенты активности элементов в штейне, активности железа и меди, потенциал SO_2 и O_2 и распределение элементов между шлаком и штейном. Согласно авторам [274] в ходе окислительной плавки при давлении SO_2 , равном 0,1–1 атм, содержание As и Bi в газовой фазе оказывает основное влияние на распределение этих элементов на этапах плавления и конвертирования. На распределение большое влияние оказывает насыщение пара, и поэтому для перехода мышьяка и висмута в газовую фазу рекомендовано увеличить площадь соприкосновения штейна с газовой фазой. Удаление сурьмы в газовую фазу согласно K. Itagaki и A. Yazawa незначительно. В ходе восстановительной плавки при давлении кислорода 10^{-11} атм содержания мышьяка и висмута в газовой фазе очень малы. Доля висмута в газовой фазе по сравнению с окислительной плавкой меняется мало.

Исследования такого типа в массе своей носят частный характер, что не позволяет прямо использовать их результаты не только для изучения каких-либо других процессов, не связанных с огневым рафинированием, но и для достаточно полного моделирования процесса огневого рафинирования с единых термодинамических позиций.

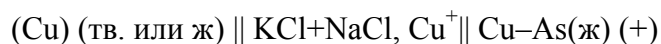
Необходимость как можно более точного моделирования процессов распределения мышьяка, сурьмы и висмута между различными фазами в ходе пирометаллургических процессов получения меди сделала актуальными детальные исследования термодинамических характеристик растворов этих элементов в медном расплаве.

Работа [275] посвящена обобщению данных о термодинамических характеристиках сплавов меди с S, Se, Te, As, Sb и Bi. В работе представлены расчетные уравнения для

активностей компонентов медных расплавов. Обобщены данные о коэффициентах распределения этих элементов между медью и оксидной фазой на основе Cu_2O .

Исследования в этом направлении не потеряли значимости и в более поздний период.

К примеру, в работе [276] исследовались активности компонентов жидких сплавов Cu-As с содержанием мышьяка до 22 ат.% при температурах 950–1175 °С. Исследование проведено с помощью гальванической ячейки вида:



Помимо этого, изопиестическим методом измерялось давление пара мышьяка над расплавом, содержащим 18–40 ат. % As, при температурах 1100–1200 °С. Автором получены температурные и концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов. Рассчитаны термодинамические характеристики твёрдого Cu_3As при температурах до 827 °С. Кроме указанной работы представляющие интерес данные по системе Cu-As содержатся в работах [277–279].

Аналогичные исследования проведены и для систем Cu-Sb и Cu-Bi .

В работе [280] активности измерены при содержаниях этих элементов в меди до $x_{\text{Bi}} = 0,1$ и $x_{\text{Sb}} = 0,3$ соответственно. С использованием полученных результатов рассчитаны давления паров Bi, Bi₂, Sb, Sb₂ и Sb₄ и общее давление газовой фазы. Парциальные давления (в Па) сурьмы и висмута согласно S. Itoh и T. Azakami могут быть описаны зависимостями:

$$\lg P_{\text{Bi}}^0 = 10,1274 - 0,9472 \cdot 10^4 \cdot T^{-1} \pm 0,0056 \quad (833-981 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$\lg P_{\text{Sb}}^0 = 8,0513 - 0,6168 \cdot 10^4 \cdot T^{-1} \pm 0,0049 \quad (808-914 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В статье рассчитаны стандартные энтальпии испарения Bi, Bi₂, Sb, Sb₂ и Sb₄, которые удовлетворительно согласуются с известными значениями. Показано, что активность висмута в разбавленных бинарных расплавах имеет положительное отклонение от закона Рауля. Значение коэффициента активности висмута в разбавленном растворе на основе меди при 1100 °С равно 2,6.

Напротив, активность сурьмы в бинарных разбавленных растворах согласно [280] имеет большие отрицательные отклонения от закона Рауля, а значения коэффициента активности рассчитаны, равными $2,0 \cdot 10^{-2}$ при 1100 °С, 10^{-2} при 1000 °С и $4,9 \cdot 10^{-3}$ при 900 °С. Согласно Itoh и Azakami полученные ими значения коэффициентов активностей свидетельствуют, что удаление Bi и Sb из жидкой меди при окислении или испарении более сложно, чем удаление других примесей.

Интересная информация содержится в работах, посвящённых исследованию более сложных систем [254, 281, 282]. В последней работе, в частности, определены значения параметра взаимодействия

$$\epsilon_{\text{Sb}}^{\text{Sb}} = -7,874 + 28\,402/T$$

и константы равновесия реакции:

$$2\{\text{Sb}\} = \{\text{Sb}_2\}, \quad \ln K = -5,913 + 25\,426/T.$$

Вопрос о равновесном давлении паров рассматриваемых примесей медного расплава заслуживает особого рассмотрения ввиду высокой летучести этих элементов при температурах существования медного расплава. С последним обстоятельством связаны попытки осуществления вакуумного рафинирования медного расплава [241, 283]. В последней работе описаны опыты, проведённые на плавках весом 35 кг в вакуумной индукционной печи с внутренним объемом рабочего пространства 3 м³ и мощностью 150 кВт. Исследован процесс испарения Bi, As и Sb из меди в интервале температур 1177–1337 °С и давлений 3–30 Па. Автор (R. Harris) пришёл к выводу, что удаление сурьмы в промышленных условиях существенно затруднено.

Тем не менее, идея удаления сурьмы в ходе вакуумного рафинирования привлекает внимание исследователей. Группой авторов работы [284] (Джумабаева З. Ш. и др.) проведены исследования с целью определения эффективности извлечения сурьмы из медного расплава вакуумной дистилляцией. Методом переноса пара потоком аргона определялось давление паров и активность чистой сурьмы, а также сплавов меди с 5–25 ат. % Sb при температурах 1100, 1150 и 1200 °С. Подтверждено, что для Sb в системе Cu–Sb характерно резко отрицательное отклонение от закона Рауля. Выдвинуто предположение, что в расплаве образуется устойчивое соединение с очень низкой летучестью, что препятствует удалению сурьмы.

Примеси рассматриваемого типа в медных расплавах встречаются, как правило, совместно, поэтому представляет интерес исследование взаимного влияния этих элементов, растворённых в жидкой меди, на активность друг друга. К сожалению, работ, посвящённых изучению термодинамических аспектов такого взаимного влияния, немного. К их числу можно отнести, например, работу Jiang X.H., Lunch D.C., Davenport W.G. [285]. Авторами с использованием метода изопиестического распределения получено выражение для параметра взаимодействия:

$$\varepsilon_{\text{Bi}}^{\text{As}} = -24 + 44\,000/T$$

для интервала температур 1125–1200 °С. По результатам экспериментов рассчитаны кривые изоактивности для каждого компонента богатой медью области диаграммы состояния системы Cu–Bi–As. Другим примером такого рода работ является статья [286] (S. Yao и др.).

Достаточно большое внимание экспериментаторов было уделено исследованию термодинамических характеристик взаимодействия мышьяка, сурьмы и висмута, растворённых в жидкой меди, с растворённым в ней кислородом. Результатом работ этого типа, как правило, становилось новое значение параметра взаимодействия первого порядка.

Так авторами (Wypartowicz J., Fitzner K.) работы [287] для изучения системы Cu–As–O при 1100 °С использована твёрдая гальваническая ячейка на базе стабилизированного ZrO₂. Получено значение параметра $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{As}} = +3,3$.

Для исследования этой же системы в интервале 1100–1150 °С применен метод кулонометрического титрования. Полученная температурная зависимость:

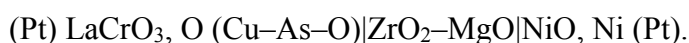
$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{As}} = -46\,632 + 67\,288/T.$$

В ходе другого исследования [288] жидких сплавов системы Cu–As–O в интервале температур 1100–1200 °С активность кислорода измерена с помощью электрохимической ячейки



В исследованном температурном диапазоне содержание кислорода в расплаве менялось от $2,0105\cdot 10^{-4}$ ат. % до $15,064\cdot 10^{-4}$ ат. %. При этом коэффициент активности кислорода изменялся в пределах от 0,127 до 0,223. Отмечается, что присутствие в расплаве мышьяка до 0,0015 ат. % не влияло на величину коэффициента. В работе также обсуждены данные по влиянию других элементов группы VB Периодической системы на активность кислорода в жидкой меди.

Авторы работы [289] (G. Liu, J.M. Toguri, N.M. Stubina) активность кислорода рассчитывали по результатам измерения э. д. с. электрохим. ячейки



Определённые значения параметров взаимодействия первого порядка $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{As}}$ для сплавов системы Cu–As–O составляют $9,8(\pm 1)$, $9,1(\pm 1)$ и $7,4(\pm 2)$ при температурах 1100, 1150 и 1200 °С соответственно.

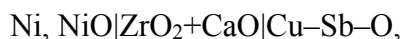
Не меньше работ, посвящённых исследованию металлических расплавов системы Cu–Sb–O. В работе [290] методом э.д.с. с использованием кислородного концентрационного гальванического элемента с твёрдым электролитом из ZrO₂ (стабилизированного CaO) определяли коэффициент активности кислорода при 1100 °С в жидких сплавах Cu–Sb. Исследователи получили изгиб кривой зависимости коэффициента активности кислорода от состава сплава. Полученные данные сопоставлены с теоретическими моделями растворов – квазихимической моделью Jacob и Alcock:

$$\frac{1}{\gamma_{\text{O}(A+B)}^n} = x_A \frac{\gamma_{A(A+B)}^\alpha}{\gamma_{\text{O}(A)}^n} + x_B \frac{\gamma_{B(A+B)}^\alpha}{\gamma_{\text{O}(B)}^n},$$

где $z=8$, $n=4$, $\alpha=1/2$; а также моделью Вагнера с одним параметром h :

$$h = \frac{2\varepsilon}{z^2} + 0,09 \left\{ \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^2 \right\} + 0,04 |\Delta G^\circ(A) - \Delta G^\circ(B)|.$$

Автор другой работы [291], используя гальваническую ячейку:

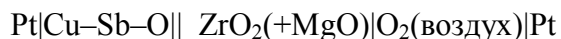


исследовал влияние сурьмы на активность кислорода в медном расплаве. Эксперименты осуществлены в интервале температур 1100–1200 °С при содержаниях кислорода в сплаве ~0,1 ат. %, а сурьмы – от 0 до 7 ат. %. Получена температурная зависимость параметра взаимодействия:

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Sb}} = 4,85 - 11,12 \cdot 10^3 / T.$$

Полученные результаты хорошо согласуются с данными предыдущей рассмотренной работы ([290] Otsuka и др.). Помимо проведения экспериментов и обработки их результатов, в ходе работы проанализирована применимость модели Belton–Tankins к описанию влияния ряда элементов (в т.ч. Bi и Sb) на активность кислорода в жидкой меди.

Подобное исследование несколько позже было проведено S. Anik и M. G. Frohberg [292]. С помощью гальванической ячейки



исследована активность кислорода в этой системе при 1200 °С. Содержание кислорода в образце изменялось экспериментаторами путем введения в металлический расплав таблеток CuO или Sb₂O₃. Коэффициенты активности для бесконечно разбавленных растворов кислорода в меди и сурьме составили $\ln \gamma_{\text{O(Cu)}}^0 = -1,55$ и $\ln \gamma_{\text{O(Sb)}}^0 = -4,68$ соответственно, а параметры взаимодействия – $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Cu, Sb}} = -1,0$; $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Sb, Cu}} = -6,0$. Методом анализа закалённых в воде образцов установлены положения конод в двухфазной области системы. Полученные экспериментальные результаты обсуждены на основе статистической модели раствора в рамках квазихимического приближения.

Изучению взаимодействия в системе Cu–Bi–O посвящена работа [293] (S. Otsuka и др.). Методика эксперимента аналогична описанной в работе [290]. Эксперименты проводились при температуре 1100 °С. На всем интервале исследованных составов получили сильно вогнутую кривую логарифма коэффициента активности кислорода ($\ln \gamma_{\text{O}}$) в зависимости от x_{Bi} , что качественно соответствует нескольким моделям растворов: квазихимическому уравнению Jacob и Alcock, уравнению Вагнера с одним параметром и моделью регулярного раствора по уравнению Alcock и Richardson. Отмечается, однако, что измеренные величины γ_{O} значительно меньше рассчитанных по этим моделям величин, особенно велики расхождения с моделью регулярного раствора. Для разбавленных растворов висмута в меди (≤ 2 ат. %) определили величину параметра взаимодействия кислорода с висмутом при 1100 °С: $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Bi}} = -12$.

Авторами работ [251, 294] для исследования системы Cu–Bi–O при 1200 °С использована электрохимическая ячейка



В ходе обработки результатов измерений определены значения коэффициентов активности и параметров взаимодействия: $\gamma_{(\text{Cu})}^0=0,212$; $\gamma_{(\text{Bi})}^0=0,170$; ${}^{\text{Cu}}\epsilon_{\text{O}}^{\text{Bi}}=-7,05$; ${}^{\text{Bi}}\epsilon_{\text{O}}^{\text{Cu}}=-6,78$. По результатам исследования построено изотермическое сечение диаграммы состояния исследованной системы.

В ряду исследований, посвящённых системе Cu–Bi–O, особняком стоит работа [295]. Экспериментаторы избрали не электрохимический способ определения активностей компонентов металлического расплава. Кроме того, температура, при которой изучалась система (1300°C), несколько выше традиционного интервала для такого рода исследований расплавов на основе меди.

Эксперименты проводились в печи сопротивления. Температуру контролировали в двух крайних зонах – в одной при температуре 1300°C находилась трубка из Al₂O₃ с шестью медными образцами весом по 5 г каждый; в другой зоне при 1100°C в кварцевой трубке находилась кварцевая колба с висмутом. Кислородный потенциал в печи задавался смесью CO, CO₂ и Ar, подаваемой с расходом 400–600 см³/мин. Парциальное давление висмута определялось по потере его веса. Интервалы концентраций примесей медного расплава: $0,0021 < x_{\text{Bi}} < 0,0053$ и $3 \cdot 10^{-4} < x_{\text{O}} < 0,044$. Результаты работы были обобщены в форме следующих концентрационных зависимостей:

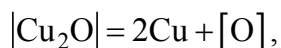
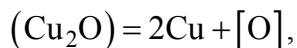
$$\lg \gamma_{\text{Bi}} = -0,91x_{\text{O}} + 0,49,$$

$$\lg \gamma_{\text{O}} = -0,91 x_{\text{Bi}} - 0,51,$$

а также значения параметра взаимодействия – $\epsilon_{\text{Bi}}^{\text{O}} = -2,1$.

Вопрос о том, какие соединения образуются в системах Cu–R–O (где R – As, Sb или Bi) чрезвычайно важен с точки зрения проведения анализа фазовых равновесий, реализующихся в этих системах. Известно, что при интересующих нас условиях медь и кислород не образуют тройных соединений с рассматриваемыми элементами [11]. В соединениях As, Sb и Bi проявляют, как правило, степени окисления +3 и +5. Известно, однако, что свободные оксиды пентавалентных мышьяка, сурьмы и висмута при высоких температурах неустойчивы. Устойчивые соединения этих элементов в степени окисления +5 обнаруживаются в медеафинировочных шлаках, только если в системе присутствуют некоторые другие элементы (Ni, Pb, Na, Ca и др.) [10, 11, 15].

Всё это позволяет предположить, что равновесие, устанавливающееся между жидким металлом и оксидными фазами в рассматриваемых здесь тройных системах, может быть описано с помощью следующих реакций:



$$0,5(R_2O_3) = [R] + 1,5[O] \quad (\text{где } R - \text{As, Sb или Bi}).$$

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

$$[R] = \{R\}.$$

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

$$(R_2O_3) = \{R_2O_3\}.$$

На рис. 3.2.27 отражены рассчитанные нами высокотемпературные фрагменты линий ликвидуса для систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3$. В процессе расчёта для систем с мышьяком и сурьмой использовалась теория совершенных ионных расплавов. Для системы с висмутом – приближение теории субрегулярных ионных расплавов.

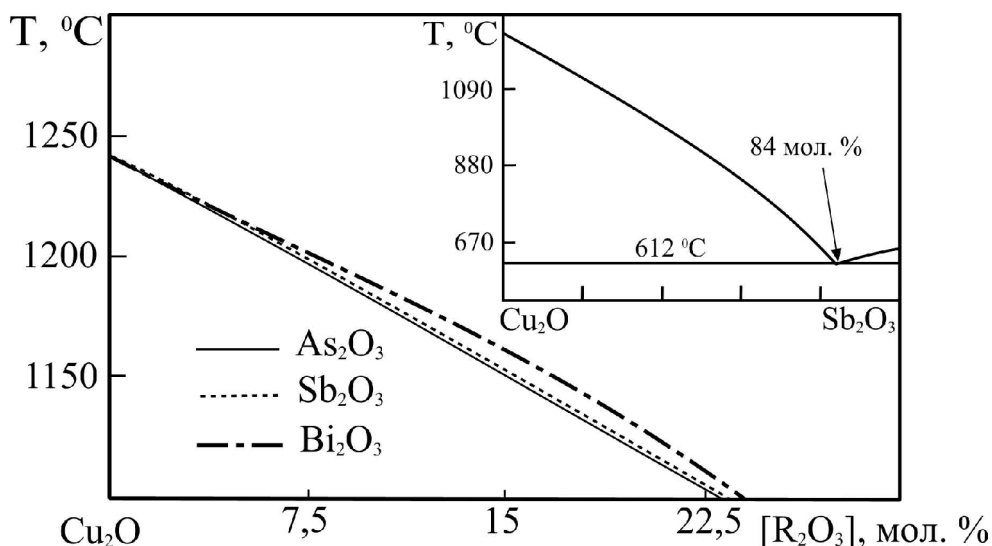


Рис. 3.2.27. Высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, а также диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ для всего интервала концентраций [296]

ПРКМ систем $\text{Cu}-\text{As}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{O}$ представлены на рис. 3.2.28, 3.2.29 и 3.2.30 соответственно. На рисунках изображены также изобары, политермические линии, отвечающие составам металла, равновесным с паром примеси и паром ее оксида (для систем с As и Sb) при заданном его давлении. Слева от пересечения 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.

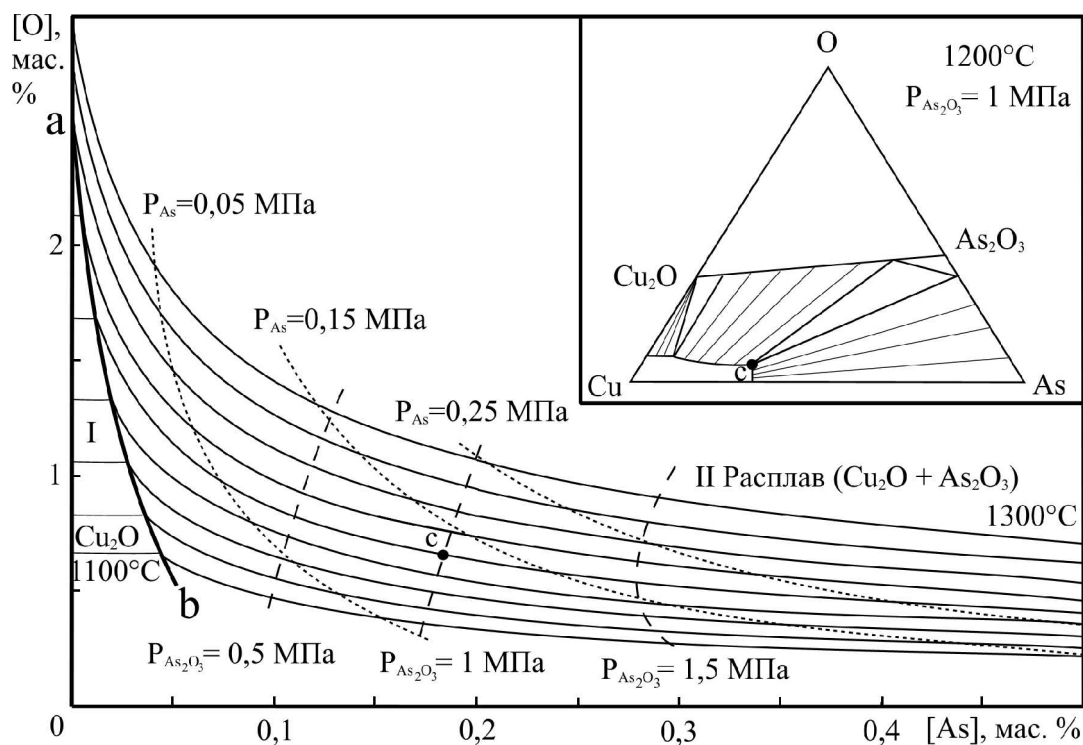


Рис. 3.2.28. ПРКМ системы Cu–As–O [296]

Схема фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–As–O, представлена на рис. 3.2.28. Линии ab на ПРКМ (рис. 3.2.28–3.2.30) показывают 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.

В работе [166] было экспериментально изучено равновесие между сурьмой и кислородом в медном расплаве в зависимости от состава оксидной фазы. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 3.2.29 и в табл. 3.5.

Чем больше содержание в металле сурьмы, тем больше отклонение экспериментальных значений от рассчитанных. По-видимому, это связано с высокой летучестью сурьмы. Помимо этого, отклонение может быть связано с тем, что оксидный расплав с высоким содержанием Sb_2O_3 частично пропитывает материал тигля.

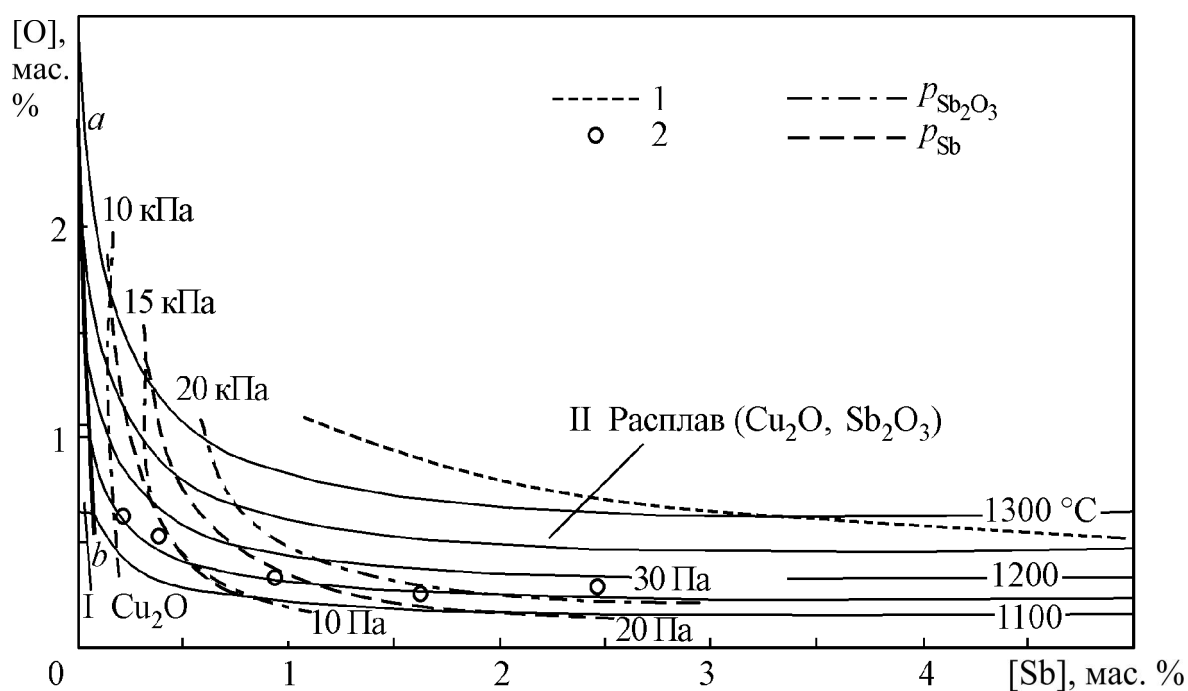


Рис. 3.2.29. ПРКМ системы Cu–Sb–O [296]:

1 – расчет по зависимости, экспериментально определённой в работе [142], 1200 °C;

2 – экспериментальные данные работы [166], 1100 °C

Таблица 3.5.

Составы оксидной составляющей образцов системы Cu–Sb–O [166]

		1	2	3	4	5
Исходные составы	[Sb]	19,35	25,00	30,56	32,43	33,92
оксидных фаз, ат. %	[Cu]	34,41	25,00	15,74	12,61	10,13
	[O]	46,24	50,00	53,70	54,95	55,95
Составы оксидных фаз	[Sb]	19,58	21,04	24,34	27,74	26,38
после опыта, ат. %	[Cu]	33,96	25,13	19,91	14,58	14,85
	[O]	46,46	53,83	55,75	57,68	58,77

Металлографическое исследование образцов закаленного металла систем Cu–Bi–O и Cu–Sb–O позволило обнаружить включения различных фаз (примеры микрофотографий представлены на рис. 3.2.31–3.2.36). Рентгеноспектральное исследование составов обнаруженных включений продемонстрировало качественное соответствие состава оксидных включений результатам расчёта ПРКМ. Для обеих систем (как и для рассмотренной ранее системы Cu–Pb–O) наблюдается гетерогенизация оксидных включений. Особенно наглядно это проявляется в системе Cu–Sb–O (рис. 3.2.35). Очевидно, в составе металлического расплава эти включения гомогенны и представляют собой капли оксидного расплава Cu₂O–Sb₂O₃. Проведённое моделирование кристаллизации включения по Шейлу [297] позволяют с большей

уверенностью утверждать, что в жидком металле эти включения представляют собой однородный оксидный расплав системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$. Сопоставление составов различных участков включения с диаграммой состояния оксидной системы позволяет сделать вывод в пользу предположения о возникновении гетерогенной структуры в процессе кристаллизации оксидного расплава. В ходе кристаллизации выделяются частицы куприта, что и приводит к гетерогенизации. На рис. 3.2.35 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 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ (вставка на рис. 3.2.27).

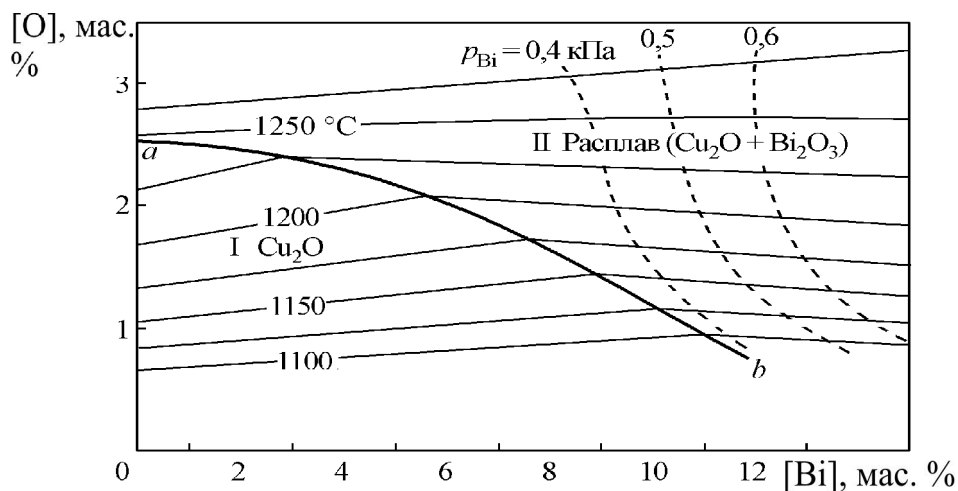


Рис. 3.2.30. ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{O}$ [296]

Оксидные включения в системе $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{O}$ редки даже при высоких (10 % мас.) содержаниях висмута (рис. 3.2.31 и 3.2.32). При высоких содержаниях кислорода висмут присутствует в составе оксидных включений в незначительном количестве (рис. 3.2.34). Оксидные включения, обнаруженные в металле, содержащем 1 % мас. Bi , имеют в среднем порядка 1,5 атомов кислорода на один атом висмута (за вычетом кислорода связанного медью). Включения в металле, содержащем порядка 10 % мас. Bi , имеют в среднем порядка 51–54 % ат. кислорода, ~ 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 зёрен металла вместе с металлической висмутсодержащей эвтектикой.

Наряду с оксидными включениями 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 зёрен меди (рис. 3.2.31 и 3.2.33), что соответствует известным данным о характере выделения висмута в меди и его влияния на её механические свойства [10].

Выделения сурьмы более редки, и часто тяготеют к оксидным включениям (так на рис. 3.2.36 наряду с индивидуальным включением на основе сурьмы, присутствует включение Sb_2O_3 , на поверхность которого из металлического расплава выделилась сурьма).

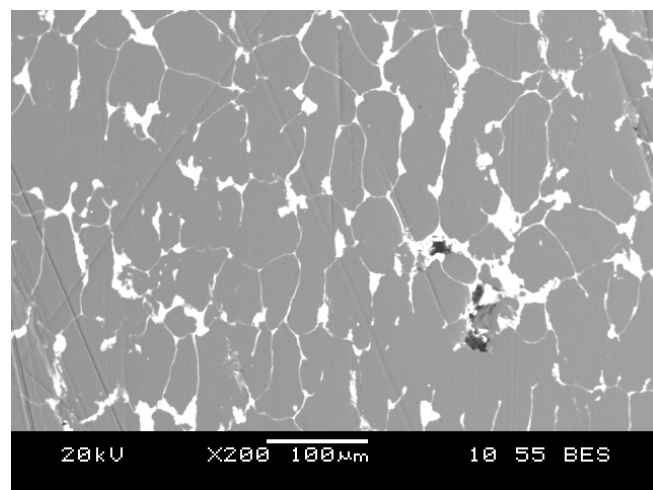
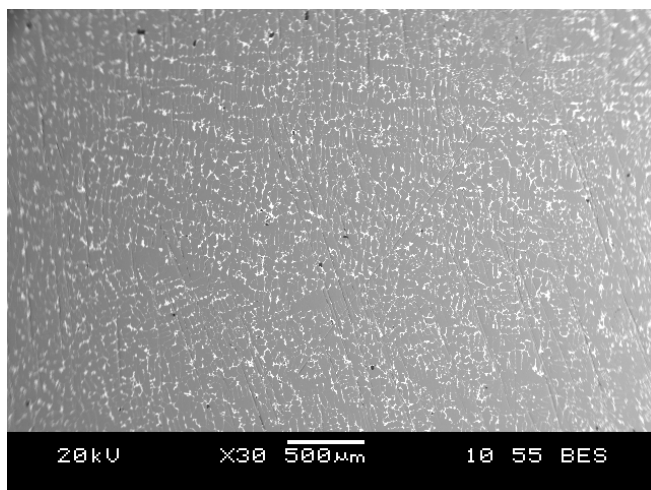


Рис. 3.2.31. Микрофотографии прослоек висмута, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Bi-O ([Bi] = 10 % мас.)

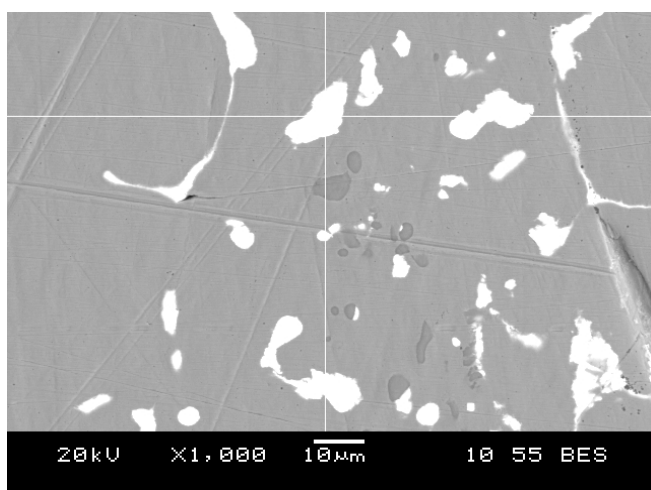
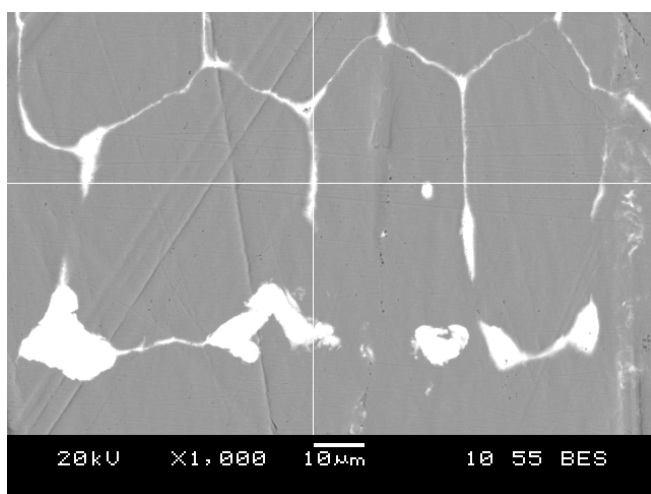


Рис. 3.2.32. Микрофотография оксидных включений, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Bi-O ([Bi] = 10 % мас.)

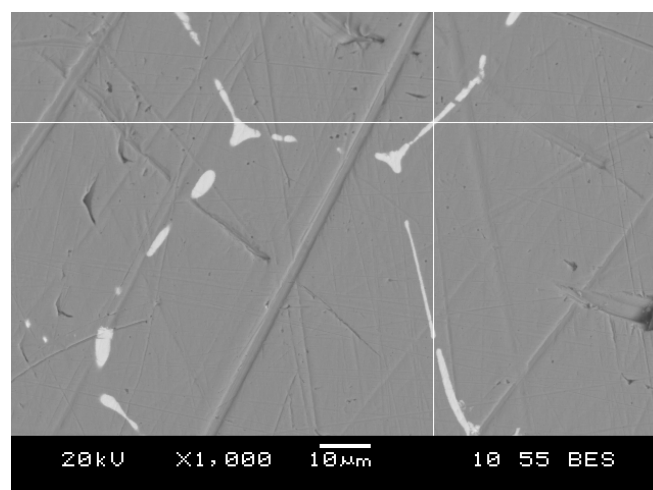


Рис. 3.2.33. Микрофотография прослоек висмута, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu-Bi-O ([Bi] = 1 % мас.)

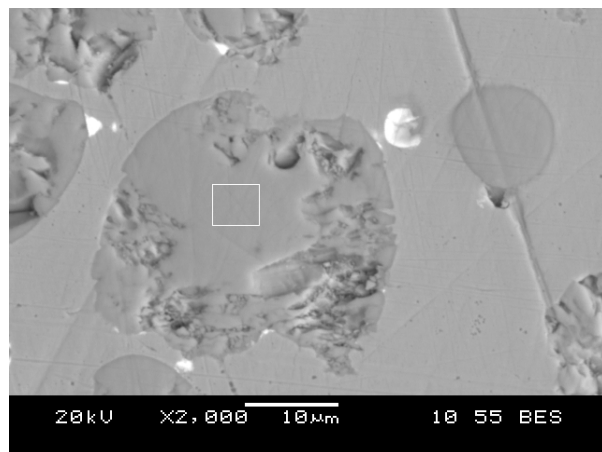
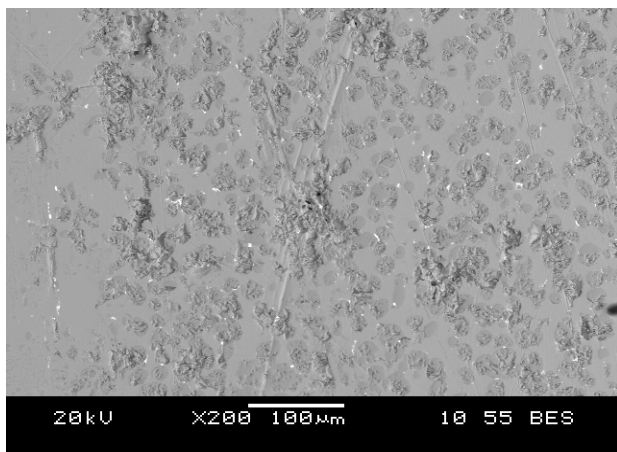


Рис. 3.2.34. Микрофотографии оксидных включений, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu–Bi–O ([Bi] = 1 % мас.)

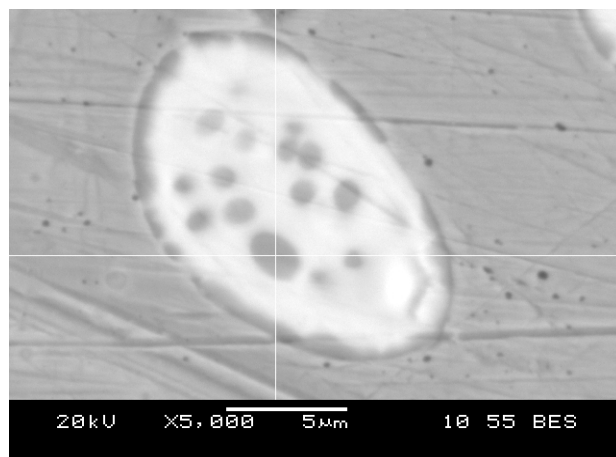
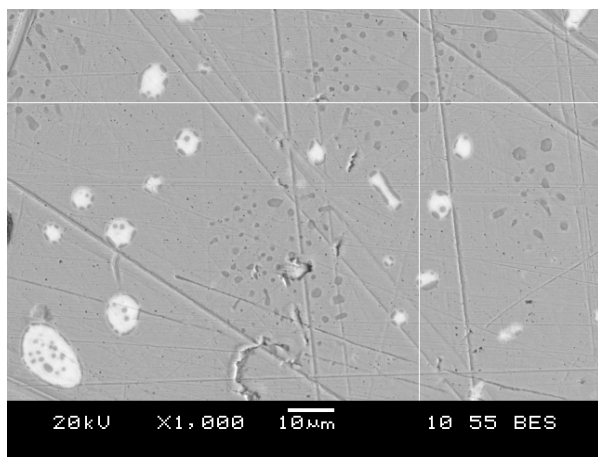
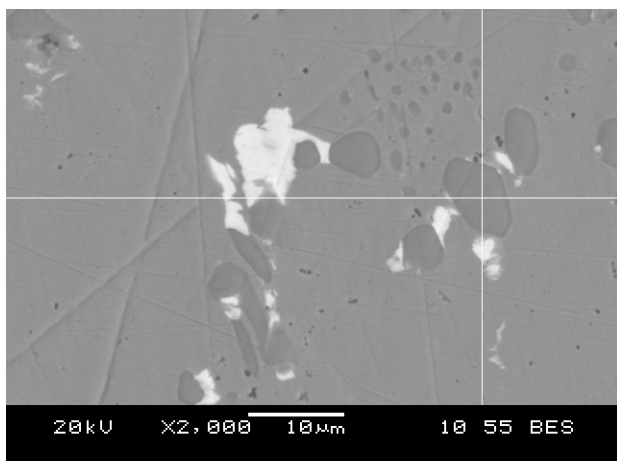
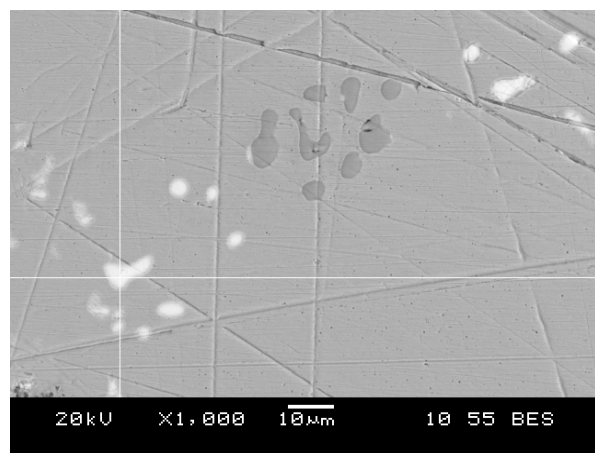


Рис. 3.2.35. Микрофотографии оксидных включений, образовавшихся в ходе кристаллизации расплава системы Cu–Sb–O ([Sb] = 1 % мас.)



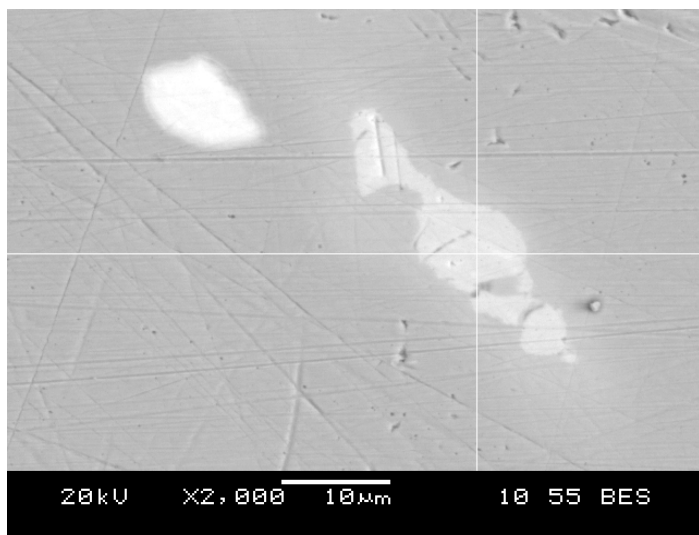


Рис. 3.2.36. Микрофотография включения сурьмы, образовавшегося в ходе кристаллизации расплава системы Cu–Sb–O ([Sb] = 1 % мас.)

3.3. Системы, включающие элементы с большим сродством к кислороду

Наряду с оксидом меди (I) и оксидами удаляемых примесей в состав медеаффинировочного шлака в значительном количестве входят оксиды кремния (10...30 %), алюминия (до 3 % Al_2O_3), кальция и магния (до 4 %) [298]. Поэтому представляется актуальным 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.

3.3.1. Система Cu–Si–O

Растворы кремния в жидкой меди (основа кремнистых бронз) неоднократно становились предметом как экспериментальных, так и теоретических исследований. В литературе можно встретить результаты исследований 30-40 гг. XX века, посвящённых исследованию диаграммы состояния системы Cu–Si (фрагменты диаграммы в этот период независимо построили N. Takamoto, A.G.H. Andersen, T. Isawa, C. S. Smith и M.G. Corson).

Исследования условий образования расплавов, относящихся к этой системе, и активностей компонентов таких расплавов (а также более сложных систем на основе Cu–Si) продолжались и позднее, в том числе и автором настоящего исследования, в рамках работ по систематическому описанию термодинамики гетерогенных химических реакций с участием компонентов металлических расплавов [299–303].

Примерами таких работ других авторов могут служить исследование Г. И. Баталина и В. С. Судавцовой [304], работа F. Sommer с соавторами [305], а также работа V. Witusiewicz и др. [306]. Авторами работы [307] в рамках исследования системы Cu–Si–Ti получено значение параметра взаимодействия в медном расплаве при 1550°C – $\varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 6,69$.

С другой стороны, оксидные расплавы системы Cu–Si–O представляют собой основу медерафинировочных шлаков [308]. Кроме того, согласно данным, приведенным в справочнике [259], диаграмма состояния этой системы имеет большое значение для анализа состава медьсодержащих стекол, для рассмотрения второго периода конвертирования медных штейнов, а также для анализа процесса рафинирования вторичной меди. Поэтому исследования этой системы периодически предпринимаются с начала XX века. Несмотря на это экспериментальные данные по системе Cu–Si–O сравнительно немногочисленны. Это не в последней степени связано со сложностью экспериментального исследования систем на основе Cu₂O [309].

В справочнике [259] приводятся результаты исследований А. С. Бережного с соавторами [310]. Эксперименты проводились в атмосфере воздуха, поэтому нельзя исключить присутствие в системе CuO. По данным [310] содержание высшего оксида CuO в Cu₂O не превышает 5 %. Авторами построены кривые плавкости и диаграмма состояния системы.

А.М.М. Gadalla с соавторами [311] (результаты этого исследования также отражены в справочнике [259]) исследовали равновесные отношения в системе CuO–Cu₂O–SiO₂ при парциальных давлениях кислорода 0,21, 0,5 и 1 атм. Результаты измерений относятся к очень ограниченной области, при этом данные для псевдобинарной системы CuO–SiO₂ практически совпадают с данными [310].

Результаты исследования этой системы содержатся также в работе [312]. Согласно её авторам координаты эвтектики: $T = 1186^{\circ}\text{C}$, $[\text{SiO}_2] = 22,8$ мол. %. Таким образом, температура точки эвтектики более чем на сто градусов превосходит температуру, определённую в работах [310, 311]. Что, на наш взгляд, справедливо подвергается сомнению, например авторами работы [189], поскольку не соответствует известным данным о теплоте плавления куприта.

Авторами работы [313] (Peddada S. R. и Gaskell D. R.) измерены активности оксида меди в расплаве Cu₂O–SiO₂ (с небольшим избытком кислорода) вдоль изобары давления кислорода при температуре 1300°C . Подтверждается, что в системе наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, которые, согласно авторам, могут быть описаны моделью регулярных расплавов. В работе польских авторов [314] визуальным методом с использованием высокотемпературного микроскопа определены температуры плавления смесей системы Cu₂O–SiO₂ при содержаниях до 15% SiO₂.

Таким образом, посредством металлографических и рентгенофазовых исследований было установлено, что силикаты меди в этой системе не образуются. Установлены также отрицательные отклонения от закона Рауля в расплавах Cu₂O–SiO₂. Построена диаграмма состояния системы Cu₂O–SiO₂. На этой диаграмме имеется эвтектика, соответствующая примерно 17 мол. % SiO₂ и температуре 1060°C (по наиболее правдоподобным данным [259]).

При температуре 1690 °С происходит расслаивание жидкости на силикатный расплав и раствор кремнезема в жидком оксиде меди.

Неоднократно предпринимались попытки моделирования бинарной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Так в работе Во Björkman [315] моделирование этой системы осуществлено исходя из предположения, что жидкие силикаты состоят из различных молекулярных комплексов. Подбором составов этих комплексов было получено удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Подобная методика моделирования применялась и авторами [316]. Однако такие подходы противоречат данным о существовании ионов в составе расплавов этой системы.

В ходе нашей работы предпринята попытка расчёта диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, опираясь на различные модельные представления [317]. Для расчёта диаграмм использовались значения термодинамических функций плавления индивидуальных веществ (табл. 2 приложения 1). Для подбора модельных параметров и оценки достоверности результатов расчёта в работе использованы данные справочника [259]. Результаты расчётов представлены на рисунках 3.3.1 и 3.3.2.

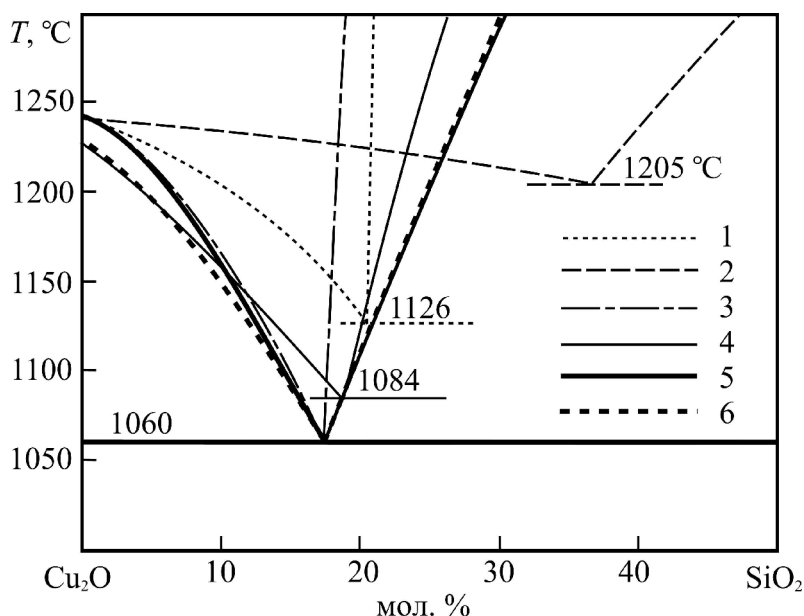


Рис. 3.3.1. Окрестности точки эвтектики на диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [317]:
 1 – результаты расчёта по теории совершенных ионных расплавов;
 2 – результаты расчёта по теории фаз с коллективной системой электронов;
 3 – результаты расчёта по теории субрегулярных ионных расплавов;
 4 – расчёт посредством уравнений Маргулеса, проведённый авторами работы [189];
 5 – расчёт посредством уравнений Маргулеса, проведённый в ходе настоящей работы;
 6 – данные экспериментального исследования, приведённые в справочнике [259]

При расчёте с использованием теории совершенных ионных расплавов принималось, что расплав состоит из ионов: положительных – Cu^+ и отрицательных – O^{2-} и SiO_4^{4-} . Расчет, проведённый исходя из предположения, что расплав состоит из ионов Cu^+ , Si^{4+} и O^{2-} , приводит к следующим координатам точки эвтектики: $T = 793$ °С, 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 оксидном расплаве, которые рассчитываются по теории А.Г. Пономаренко следующим образом:

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

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

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 образуется расплав. В табл. 3.6 представлены значения параметров, рекомендованные автором теории в работе [168] и использованные в ходе нашего расчёта.

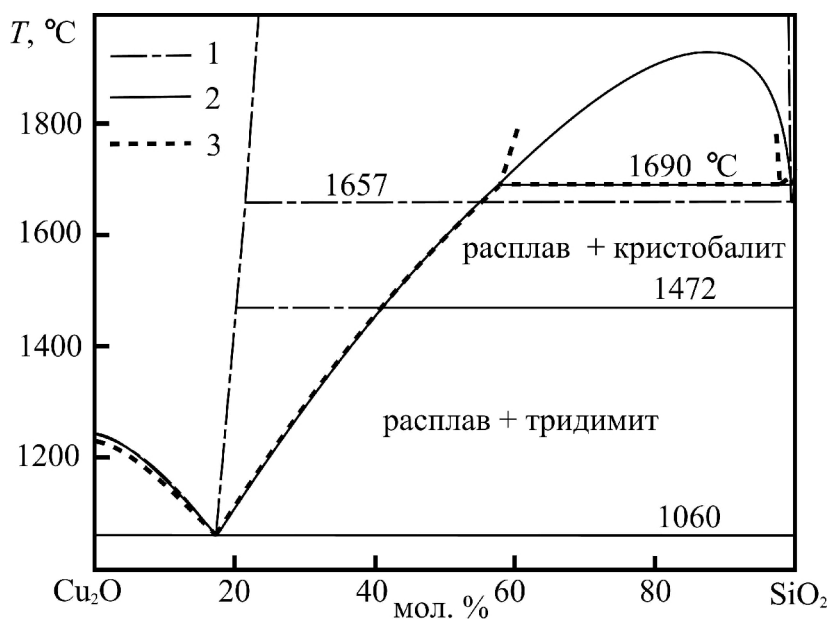


Рис. 3.3.2. Диаграмма состояния системы Cu_2O – SiO_2 [317]:

- 1 – результаты расчёта по теории субрегулярных ионных расплавов;
- 2 – расчёт посредством уравнений Маргулеса, проведённый в ходе настоящей работы;
- 3 – данные экспериментального исследования, приведённые в справочнике [259]

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

Таблица 3.6.

Параметры теории строения фаз с коллективной системой электронов

Элемент i	Cu	O	Si
χ_i по [168], кДж/моль	418	1255	172

Другой подход связан с использованием модифицированных уравнений Маргулеса третьего порядка [318]:

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

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 [189] сделана попытка использования уравнений Маргулеса для расчёта диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Однако, значения, представленные в табл. 3.7, по нашему мнению, позволяют лучше описывать экспериментальные данные, приведённые в справочнике [259].

Таблица 3.7.

Параметры взаимодействия для расчёта по уравнениям Маргулеса

$i-j$	c	d
$\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	55672	-27,06
$\text{SiO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$	25445	-23,52

Металлические расплавы системы Cu-Si-O неоднократно становились предметом изучения. Так, в работе [319] термодинамические особенности сплавов исследованы при 1250 и 1425°C методом достижения равновесия в системе “газ – металлический расплав”. Состав газовой смеси до и после опыта контролировался с помощью масс-спектрометра. В ходе экспериментов 40 г медно-кремниевое сплава (содержание кремния до 0,0173 %) расплавлялись и нагревались в атмосфере аргона до нужной температуры. Газ (смесь углекислого и угарного газов) вводился в металл через фурму, погруженную на несколько миллиметров. Содержание кремния анализировалось калориметрическим методом. Результаты работы демонстрируют линейную зависимость растворимости кислорода в меди от содержания кремния. Влияние кремния на растворимость кислорода согласно A. Hendry и H.B. Bell

характеризуется параметрами взаимодействия $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -29$ при 1425° и $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -62$ при 1250°C . Авторы другой работы [320] (Ковальский И.М. и др.) получили схожие значения параметров взаимодействия.

В работе [321] теоретически исследовано взаимодействие между металлом и шлаком в системе Cu–Si–O. Интересной особенностью этой работы является то, что для описания активностей компонентов медного расплава не используются параметры взаимодействия. Кроме того, насколько известно, эта работа – первый пример использования теории субрегулярных ионных расплавов для описания системы с участием Cu_2O . Однако авторов этого исследования интересовало взаимодействие в достаточно узкой области концентраций кремния в металлическом расплаве (0,2 – 6,0 мас. %) при температурах 1700°C и выше, и поэтому использование результатов этой работы для анализа большинства технологических процессов, в ходе которых реализуется взаимодействие в системе Cu–Si–O.

Для расчета проекции поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) системы Cu–Si–O нами использованы теории субрегулярных и совершенных ионных расплавов. Оба этих подхода позволяют достигать приемлемой точности описания системы Cu_2O – SiO_2 в интервале температур 1100 – 1300°C и при этом дают возможность достаточно легко переходить от описания простых систем к описанию более сложных, многокомпонентных оксидных расплавов. Использованные значения параметров взаимодействия получены в ходе уточнения данных, заимствованных из работы [10].

На рис. 3.3.3 построена ПРKM системы Cu–Si–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 расчёта с использованием теории субрегулярных ионных расплавов. Штриховыми линиями на увеличенном фрагменте представлены результаты расчёта по формулам теории совершенных ионных расплавов. Результаты расчёта качественно подтверждаются данными, полученными в ходе проведённого экспериментального исследования. На рис. 3.3.4 показаны микрофотографии включений SiO_2 (состав определён методом рентгентеноспектрального микроанализа), образовавшихся в медном расплаве при содержании кремния в металле $\sim 0,1\%$.

Интересно сравнить положение линии *cd* на ПРKM с данными по растворимости кислорода в расплаве меди в присутствии SiO_2 , приведенными в работах [10, 189]. 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°C и 1200°C соответствует понижению растворимости кислорода при переходе соответствующих изотерм растворимости от линии ab на ПРКМ (то есть от меди, находящейся в равновесии с твердым Cu_2O) до линии cd .

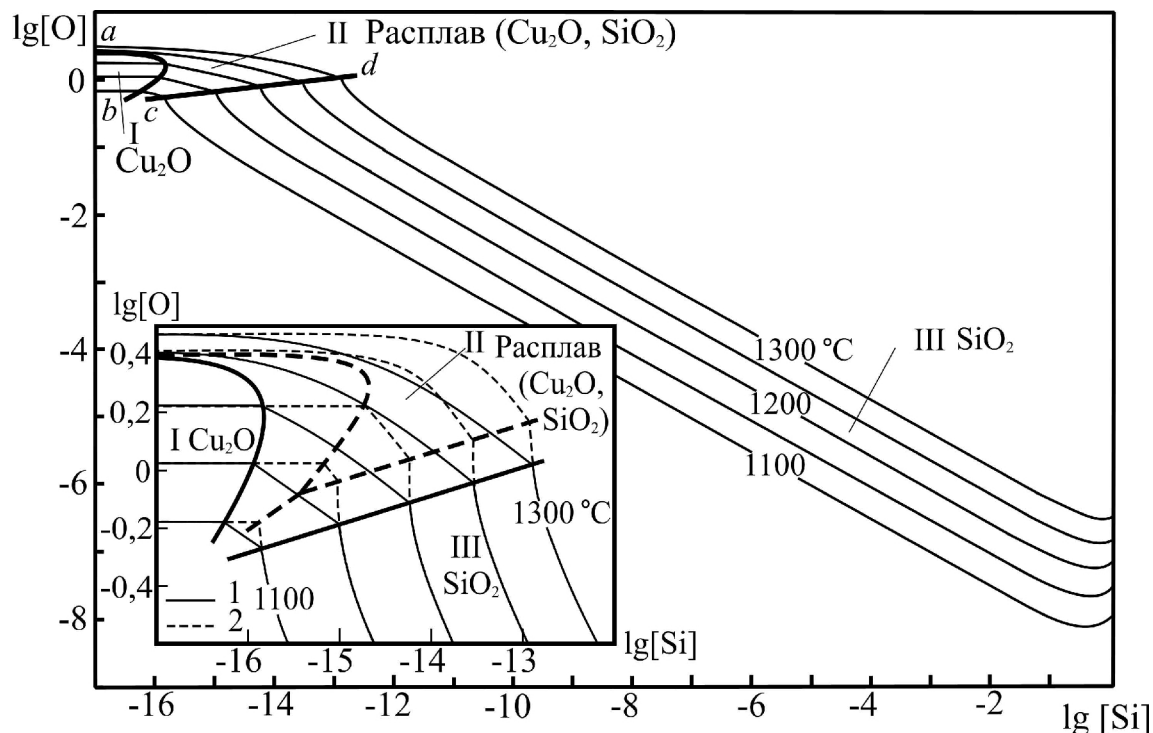


Рис. 3.3.3. ПРКМ системы Cu-Si-O

Известно, что фактическое содержание кремния и кислорода в медном расплаве может намного превышать величину, получаемую посредством расчета, при использовании предположения, что процесс растворения заключается в распаде молекул оксида кремния на растворенные в меди кремний и кислород. В этом случае максимальная растворимость SiO_2 в меди при температуре 1200°C была бы порядка $10^{-5} \%$ (согласно ПРКМ на рис. 3.3.3). В действительности содержание SiO_2 в расплаве меди при этой температуре может достигать $0,0035 \%$ [189], а при температуре 1260°C , согласно данным, приводимым в работе [10], – $0,011 \%$. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что большая часть оксида кремния, содержащегося в медном расплаве, присутствует там в виде неметаллических включений оксидного расплава Cu_2O и SiO_2 переменного состава. Причиной уменьшения растворимости кислорода в меди является снижение активности оксида меди в оксидном расплаве из-за присутствия в его составе SiO_2 . В случае, когда концентрация кремнезема в оксидной фазе выше, чем допустимо для линии cd на ПРКМ, происходит выпадение твердого оксида кремния. Коагуляция твердых частиц SiO_2 и усвоение их оксидным расплавом затруднены, что является причиной завышения содержания кремния и кислорода в металле.

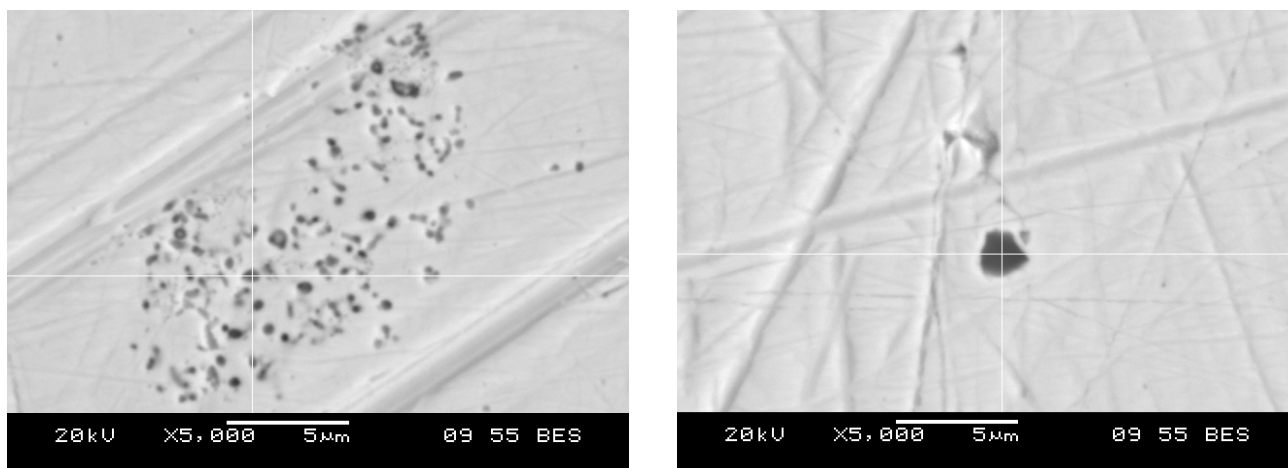


Рис. 3.3.4. Микрофотографии включений SiO_2 , образовавшихся в медном расплаве

В работе [189] высказывается предположение, что при повышенных температурах произойдет еще большее снижение растворимости кислорода в меди, связанное с присутствием оксида кремния в составе оксидной фазы. Наши расчеты (см. линию cd на рис. 3.3.3) подтверждают этот вывод и качественно соответствуют данным о динамике изменения растворимости кислорода, приведенным в работе [10].

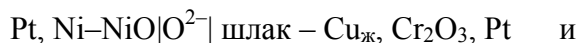
Точная информация о положении линии cd особенно важна в связи с тем, что промышленные процессы рафинирования осуществляются с использованием в качестве футеровок печей материалов, содержащих до 35 % кремнезема. И, таким образом, учитывая состав шлака, можно утверждать, что в случае достижения химического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

3.3.2. Система Cu-Fe-Si-O

Оксиды, принадлежащие системе Cu-Fe-Si-O , составляют основу шлаков медеплавильного производства, которые в значительной степени определяют состав полученной меди. Экспериментальному и теоретическому изучению различных аспектов взаимодействия в этой системе (а также в более сложных системах, включающих эту как составную часть) посвящено достаточно большое количество работ [221–229, 322–326].

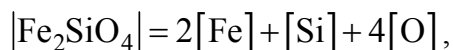
Например, в работе [324] термогравиметрическим методом при температурах 1200–1300°C исследованы условия (парциальное давление O_2 и температура) начала образования шлаковой фазы в результате взаимодействия медного расплава, твёрдых Fe_3O_4 и SiO_2 в атмосфере CO_2/CO . Полученные результаты позволили определить границы стабильности медносиликатных и железосиликатных шлаков. В частности, определены условия образования медножелезосиликатного шлака: парциальное давление кислорода $10^{-4,9}$ атм и температура $\sim 1267^\circ\text{C}$.

Авторами работы [326] методом э.д.с. с использованием концентрационных ячеек вида



измерены парциальные давления кислорода в интервале температур 1217–1307 °С, на основе которых рассчитаны некоторые термодинамические характеристики насыщенных кремнеземом силикатных шлаков, находящихся в равновесии с жидкой медью. Обнаружена прямая корреляция между парциальным давлением кислорода и содержанием Cu в шлаке. Содержание Cu повышается с величины менее 1% (при насыщении шлака железом) до ~4% при давлении кислорода $7,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Показана и корреляция между отношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и давлением кислорода. Согласно полученным данным содержание кислорода в медном расплаве уменьшается с повышением содержания в нём железа и слегка увеличивается вблизи области составов насыщения железом (что соответствует виду ранее рассмотренной ПРКМ системы Cu–Fe–O). Говоря о ранее проведённых исследованиях системы Cu–Fe–Si–O нельзя обойти вниманием работы, включавшие теоретическое обобщение полученных экспериментальных данных, в том числе и с использованием элементов термодинамического моделирования. К числу таких работ относятся, например, упоминавшиеся исследования [26, 27].

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



выражение для константы равновесия которой, приведенное в приложении 1, получено на основе данных, заимствованных из работы [180] 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 (выше 1217 °С) существуют только соединения, характерные для тройных систем.

Рис. 3.3.5 отражает результаты расчета координат поверхности растворимости компонентов в жидком металле в виде проекции на плоскость составов при 1250 °С [327]. 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. 3.3.5 а приведены экспериментальные данные работы [223] (Т.А. Багрова, В.В. Галущенко, В.А. Каплан и А.В. Тарасов), 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.

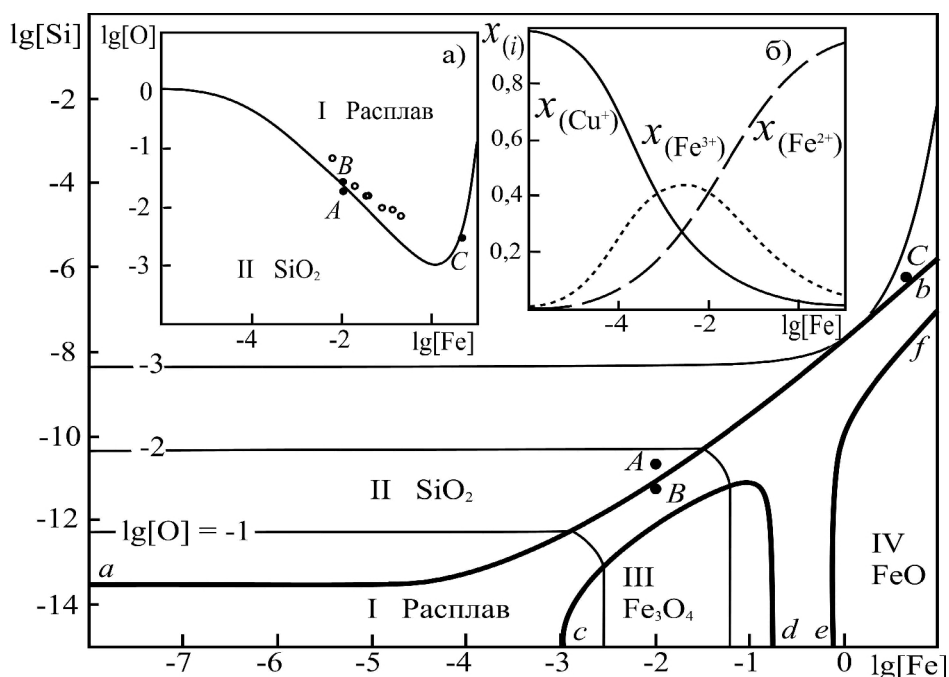


Рис. 3.3.5. ПКМ системы Cu–Fe–Si–O при $T = 1250\text{ °C}$ [327]:
● – экспериментальные данные [223]

Известно, что в реальных шлаках железо содержится, главным образом, в двухвалентной форме [222–225]. Результаты исследований показывают, что двухвалентное железо преобладает в шлаке при относительно высоком его содержании в металле и низкой концентрации кислорода (наши данные совпадают с оценкой И.С. Куликова, приведенной в работе [90]). В расчетах фазовых равновесий зачастую пренебрегают возможностью существования в шлаке трехвалентного железа [328, 329]. 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.

На рис. 3.3.5 б представлены результаты расчета изменения катионного состава в оксидном расплаве, равновесном с медным расплавом и твердым SiO_2 , в зависимости от содержания железа в меди для системы Cu–Fe–Si–O при $T = 1250\text{ °C}$. Такой вид кривых (для концентраций железа в металле свыше 0,01 мас. %) подтверждается данными работы [223].

В ходе проведённого металлографического исследования образцов металла системы Cu–Fe–Si–O помимо включений, характерных для тройных систем, обнаруживаются глобулярные включения железосиликатного (с участием меди) шлака переменного состава (рис. 3.3.6). Кроме того, при высоких содержаниях кремния в металле (свыше 1 мас. %) в медной матрице обнаруживаются включения силицида железа (Fe_3Si), образующегося, вероятно, в процессе кристаллизации металлического расплава (рис. 3.3.7).

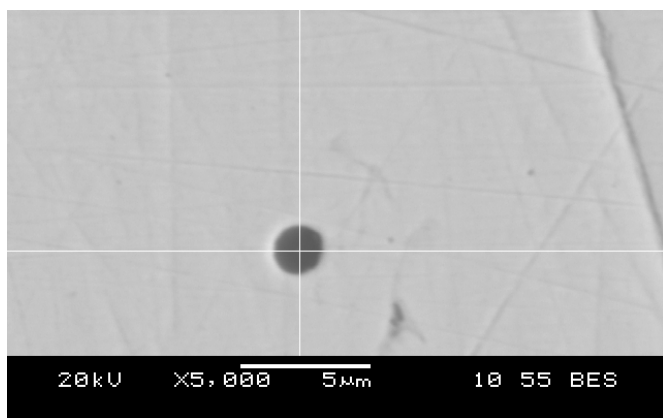


Рис. 3.3.6. Включение шлака, образовавшееся в металлическом расплаве системы Cu–Fe–Si–O

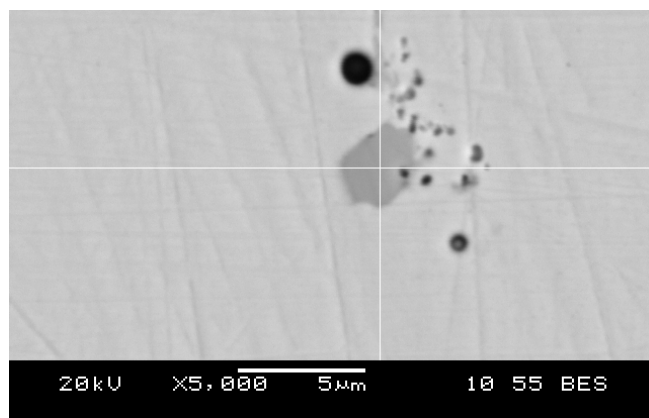


Рис. 3.3.7. Включение Fe_3Si , образовавшееся в металлическом расплаве системы Cu–Fe–Si–O

3.3.3. Системы Cu–Mg–O и Cu–Ca–O

Несмотря на то, что в состав медерафинировочных шлаков оксиды магния и кальция входят в довольно больших количествах, а, кроме того, оксид магния является основой магнезиисиликатных огнеупоров, применяющихся для изготовления футеровки анодных медерафинировочных печей, исследований, посвященных системам Cu–Mg–O и Cu–Ca–O, очень мало. Особенно последнее утверждение справедливо для системы Cu–Ca–O.

Исследованию системы Cu–Mg, её термодинамическим и кинетическим особенностям посвящены, например работы [330–333]. S.P. Garg, Y.J. Bhatt и C.V. Sundaram измеряли давление пара магния над чистым жидким Mg и сплавами Cu–Mg, содержащими 11–90 мол. % Mg при температурах 572–1072 °C. Результаты измерения позволили определить термодинамические свойства жидких сплавов Cu–Mg. Используя методику анализа экспериментальных результатов, относящихся к бинарным металлическим системам (разработанную Туркдоганом и Даркеном), получены уравнения зависимостей интегральных и парциальных молярных термодинамических свойств от содержания магния для двух областей составов X_{Mg} 0–0,33 и 0,6–1,0.

А.В. Клибус с соавторами для изучения активности компонентов, теплоты смешения, избыточной свободной энергии смешения жидких сплавов системы Cu–Mg использовал метод э.д.с. Измерения проводились с использованием ячейки:



где MgCu – исследуемый сплав с меняющимся содержанием Mg (от 0 до 100 %). Измерения проводились для температур 600–900° C. Установлено, что система Cu–Mg характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля, а зависимости термодинамических функций от состава имеют четко выраженную симметрию.

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса процесса растворения магния в меди приводятся в книге Е.Т. Туркдогана [180]. Именно эти данные использованы для расчётов констант равновесия и параметра взаимодействия $e^{\text{Mg}}_{\text{Mg}}$, использованных в ходе настоящей работы.

Для системы Cu–Ca интересные данные получены С.С. Богословским с соавторами [334].

Данные по диаграмме Cu_2O – MgO приводятся в справочнике [335]. Кроме того, В.М. Устьянцевым [336] исследована система MgO – CuO – Cu_2O . Определены температурные интервалы устойчивости различных фаз, температура и состав тройной эвтектики. Построены квазибинарная и тройная диаграммы состояния этой системы.

Экспериментальные данные о диаграмме состояния двойной системы Cu_2O – CaO содержатся в работе Т. Оиши и др [337], а также в работах [312] (J. Kuxmann, K. Kurre) и [338] (P. Coursol и др.). В последней работе приводятся также результаты моделирования части диаграммы для интервала концентраций оксида кальция от 0 до 15 мас. %. Особую ценность результаты этих работ представляют постольку, поскольку в их рамках изучалась система Cu_2O – CaO , находящаяся в контакте с металлическим медным расплавом. Результаты экспериментов и моделирования, включая результаты моделирования, полученные в ходе настоящей работы, с использованием приближения субрегулярных ионных растворов представлены на рис. 3.3.8.

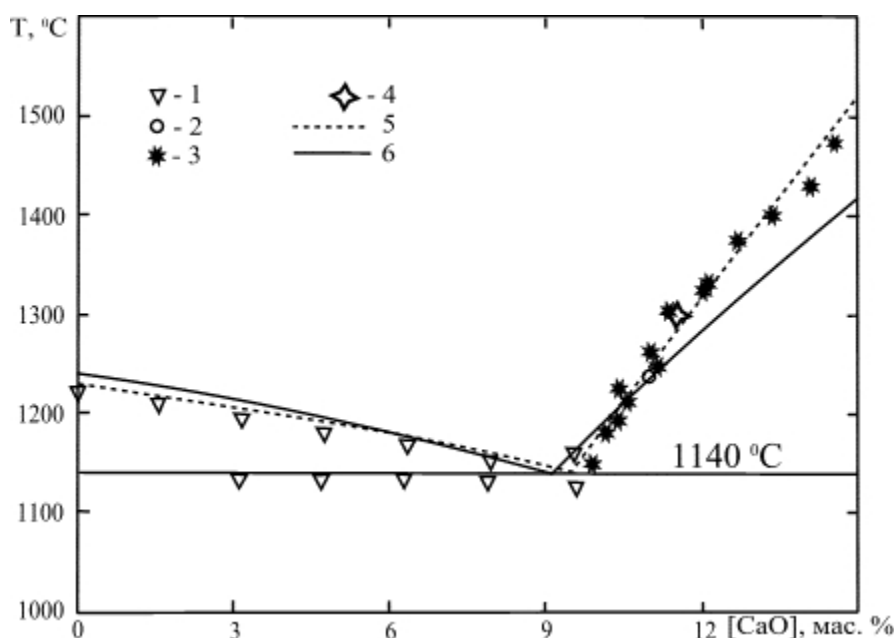


Рис. 3.3.8. Результаты исследования системы Cu_2O – CaO :
 1 – термический анализ из работы [338], 2 – измерение растворимости CaO в расплаве при 1235 $^{\circ}\text{C}$ [338],
 3 – измерение растворимости CaO в расплаве [312], 4 – возможная интерпретация результатов работы [337],
 5 – результаты моделирования из работы [338], 6 – результаты моделирования посредством приближения субрегулярных ионных растворов

Исследованию процессов взаимодействия магния (в ряду других элементов) с кислородом в медном расплаве посвящены работы, проведённые под руководством В. С. Судавцовой [339–341]. В процессе этих работ методом э.д.с. с помощью цепи [341]:



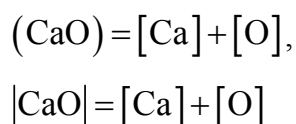
определены термодинамические свойства тройных расплавов систем Cu–Mg–O при 1100–1200 °С. Установлено, что эта система характеризуется сильным межчастичным взаимодействием. Такое поведение исследованных расплавов в целом характерно для растворов щелочноземельных элементов и объясняется высоким сродством кислорода к чистым металлам этой группы и энергией их взаимодействия с медью.

Результаты определения активности кислорода в медном расплаве в зависимости от содержания в нём магния, представленные в работе [341], использованы авторами работы для вычисления значения параметра взаимодействия. Согласно В.С. Судацовой с соавторами для температуры 1100 °С $e^{\text{Mg}}_{\text{O}} = -620$. Показано, что магний, как и другие изученные легирующие добавки, значительно понижает активность кислорода и может быть использован для раскисления меди.

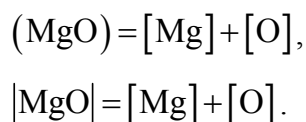
Помимо системы Cu–Mg–O в работе [340] изучена система Cu–Ca–O. Эта система по данным авторов характеризуется ещё большим взаимодействием и, следовательно, большим значением параметра взаимодействия первого порядка.

Исследованию фазовых равновесий в системе Cu–Ca–O посвящена и работа [342].

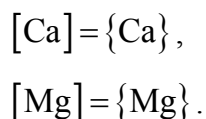
В опубликованных к настоящему времени работах нет никаких свидетельств о возможности существования в этих системах тройных соединений при интересующих нас температурах и составах. Поэтому, можно полагать, что помимо общего для всех ПРКМ систем, включающих медный расплав, построенных в ходе данной работы, равновесия между оксидом меди и растворенным кислородом, процессы в этих системах могут быть описаны с помощью следующих реакций: для системы Cu–Ca–O



и для системы Cu–Mg–O



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



ПРКМ систем Cu–Mg–O и Cu–Ca–O (рис. 3.3.9, 3.3.10) схожи с приведенной выше для Cu–Si–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.

Линия *ab* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и оксидным расплавом (оксиды Ca или Mg и Cu). 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 *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 фазами.

На рис. 3.3.9 и 3.3.10 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 конденсированная оксидная фаза, пар металла при данном фиксированном давлении, а также жидкий металл, состав которого отражается положением точки.

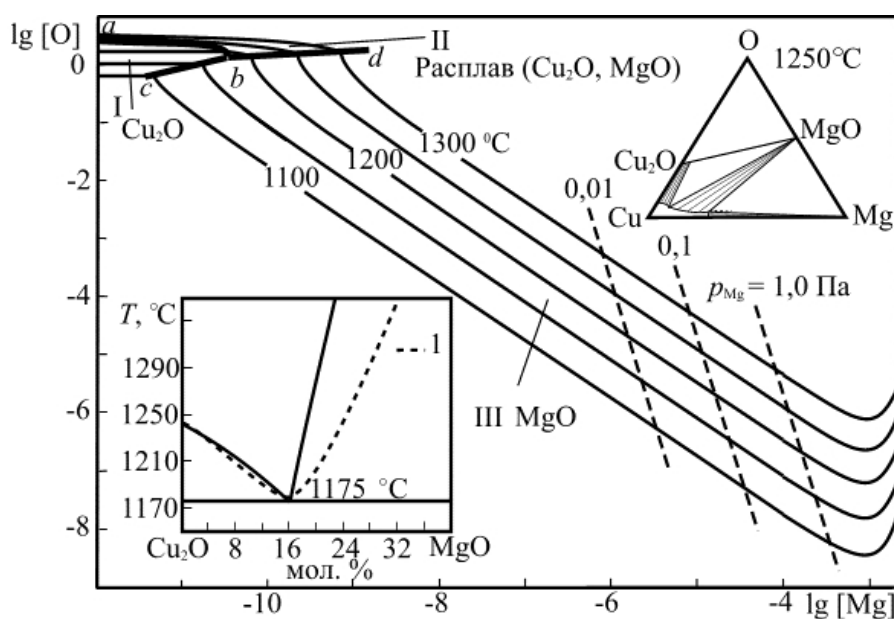
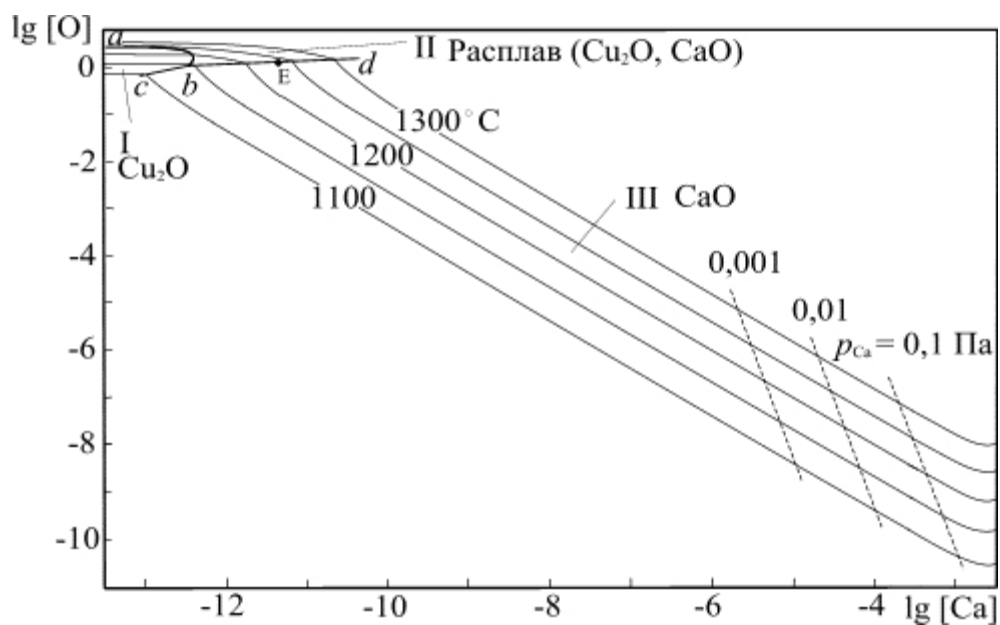


Рис. 3.3.9. ПКМ системы Cu–Mg–O:
1 – данные
Х. Вартенберга,
приведенные в
справочнике [335]

Координаты точки E, представленной на рис. 3.3.10, позволяют сопоставить результаты нашего расчёта с результатами измерения растворимости CaO в оксидном расплаве в равновесии с металлической медью при температуре 1235°C в работе [338]. По данным этой работы содержание кислорода в меди, находящейся в равновесии с оксидным расплавом (11 мас. % CaO) и твёрдым оксидом кальция, при этой температуре 1,2 мас. %. Результат нашего расчёта для аналогичных условий – 1,195 мас. % кислорода и $4,269 \cdot 10^{-12}$ мас. % кальция.

Рис. 3.3.10. ПРКМ
системы Cu–Ca–O



Некоторые результаты проведённого в ходе настоящей работы исследования состава включений в меди, содержащей 1 ат. % Mg, представлены на рисунках 3.3.11–3.3.14.

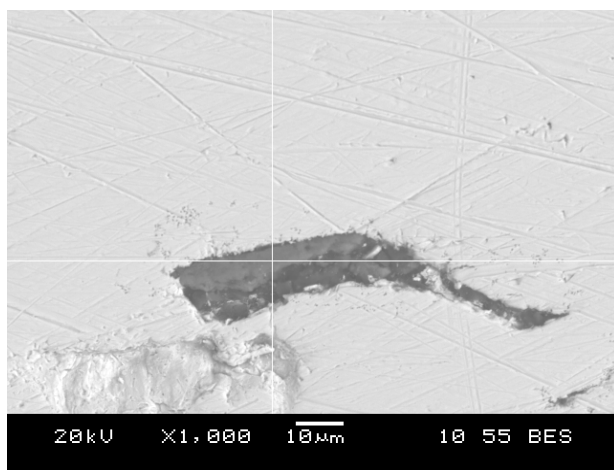


Рис. 3.3.11. Крупное включение MgO в меди

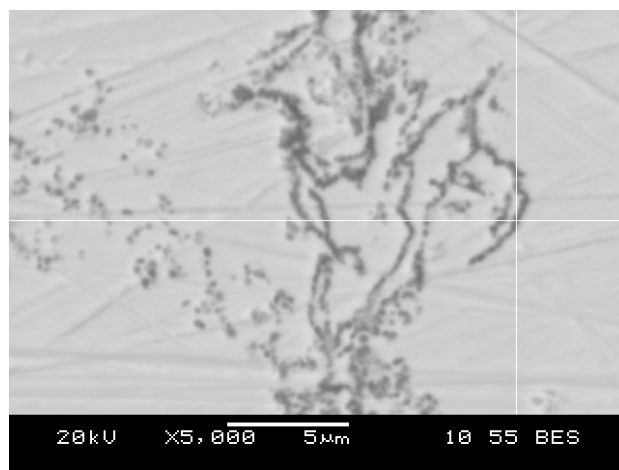


Рис. 3.3.12. Плёнообразные скопления
мелкодисперсных включений MgO в меди

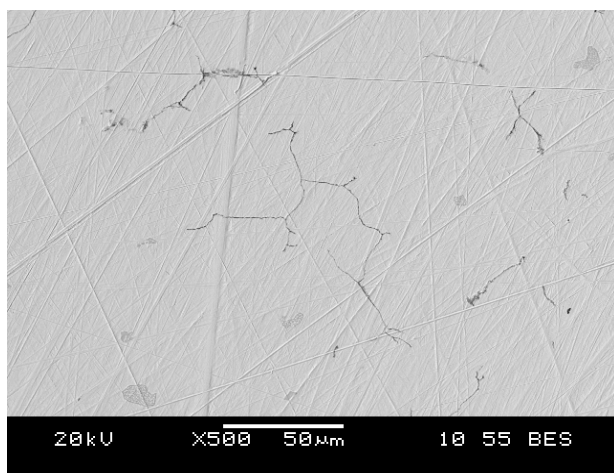


Рис. 3.3.13. Включения MgO, расположенные
по границам кристаллитов меди

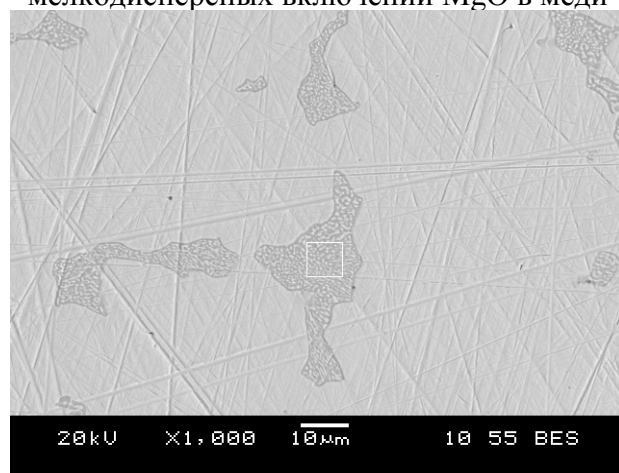


Рис. 3.3.14. Включение Cu_2Mg ,
образовавшееся при кристаллизации медного
расплава

3.3.4. Система Cu–Al–O

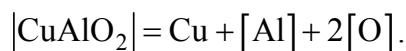
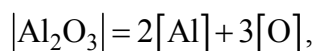
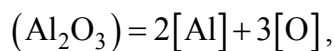
Исследование фазовых равновесий, реализующихся в этой системе, необходимо как для анализа процессов рафинирования и раскисления медных расплавов, так и с точки зрения совершенствования процесса получения медно-алюминиевых сплавов, упрочнённых эндогенными микро- и наночастицами корунда [343–349].

Авторами работы [350] (Yi S., Trumble K. P., Gaskell D. R.) исследованы межфазные реакции между медью и Al_2O_3 . Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Cu–Al–O продемонстрировал существование пяти фазовых равновесий между твёрдой медью с растворённым в ней кислородом, жидкой медью с растворённым в ней кислородом, твёрдыми CuAlO_2 , Al_2O_3 и газообразным кислородом в инвариантном состоянии при $T = 1075^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода $5,6 \cdot 10^{-7}$ атм (0,055 Па). Существование этого инвариантного состояния было экспериментально подтверждено нагревом слегка окисленного медного диска в контакте с глиноземными дисками.

В ходе достаточно большого количества работ [344–349], посвящённых исследованию процесса и результатов внутреннего окисления медно-алюминиевых сплавов, показано, что в условиях высокотемпературного окисления сплавов с содержанием алюминия свыше нескольких сотых процента в объёме металла образуются частицы корунда.

Тем не менее, ПРКМ системы Cu–Al–O (рис. 3.3.15) имеет более сложный вид, чем ПРКМ систем с кремнием, кальцием и магнием, поскольку согласно диаграмме состояния двойной системы $\text{Cu}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3$ (данные S.K. Misra и A. C.D. Chaklader, приведенные в справочнике [259]), в этой системе присутствует четвертая оксидная фаза – CuAlO_2 .

Следовательно, для описания процессов равновесия между металлическим расплавом и оксидными фазами в данной системе наряду с уравнениями (2.3) и (2.4) необходимо рассматривать три уравнения реакций, связывающих растворенные в меди алюминий и кислород с оксидными фазами:



Температурные зависимости констант равновесия этих реакций рассчитаны по данным работы [90]. Для расчёта активностей компонентов оксидного расплава использовано приближение теории субрегулярных ионных расплавов.

Результаты расчета ПРКМ системы Cu–Al–O [351] представлены на рис. 3.3.15. Изображены линии, по которым оксидные фазы сосуществуют, находясь в равновесии с

медным расплавом, и изотермы растворимости кислорода и алюминия в жидкой меди. Таким образом, из результатов расчёта следует, что при реально возможных концентрациях алюминия в меди, равновесной с медным расплавом оксидной фазой является Al_2O_3 .

Качественно виду этой ПРКМ соответствуют данные о неметаллических включениях в алюминиевых бронзах, приведенные в работе [16]. 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 [16].

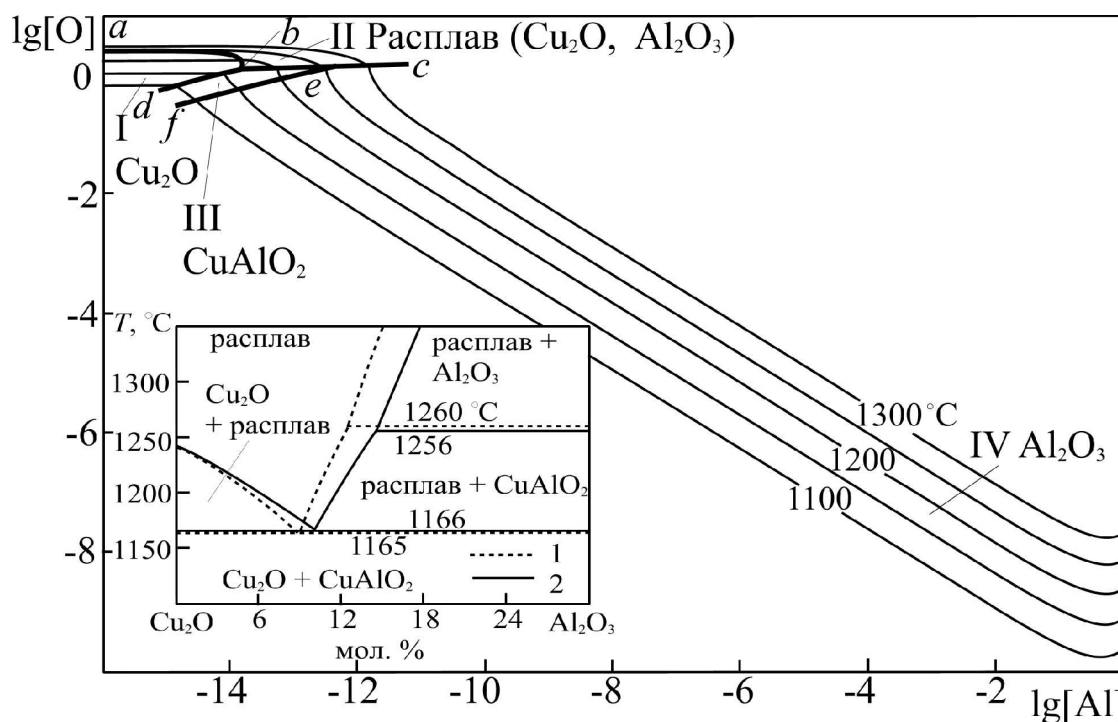


Рис. 3.3.15. ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{O}$ [351]:

1 – [259]; 2 – результаты расчета диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В ходе проведённых нами экспериментов, в процессе взаимодействия растворённых в медном расплаве алюминия с кислородом, получены только включения корунда (рис. 3.3.16, 3.3.17). При этом варьирование условий осуществления процесса взаимодействия позволяет получать корунд, как в виде плёнок, так и в виде ультрадисперсных (наноразмерных) включений, которые могут быть равномерно распределены в объёме металла (рис. 3.3.16), а могут

концентрироваться в ограниченном объёме, образуя плёнообразные скопления (рис. 3.3.17).

В ходе изучения того, как сказалось появление частиц Al_2O_3 в объёме медно-алюминиевого сплава на его механических свойствах, осуществлено сопоставление скоростей высверливания образцов, изготовленных сплавов системы $\text{Cu-Al}(-\text{O})$. Скорость высверливания определялась как потеря массы образца за минуту при высверливании образца сверлом $D=3$ мм (изготовленным из сплава Р6М5) в условиях постоянной нагрузки на сверло (110 Н).

Средние значения скоростей высверливания некоторых образцов полученных материалов, а также (для сравнения) металлов и сплавов без частиц корунда представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Результаты измерения скорости высверливания металлов и сплавов системы $\text{Cu-Al}(-\text{O})$

Металл	Скорость высверливания, г/мин.	Сплавы	Скорость высверливания, г/мин.	Сплавы (образцы с Al_2O_3)	Скорость высверливания, г/мин.
Al	0,870	Cu+2%Al	0,870	частично окисленный образец на основе Cu+2%Al	0,117
Cu	2,591	Cu+10%Al	0,126	частично окисленный образец на основе Cu+10%Al	0,054

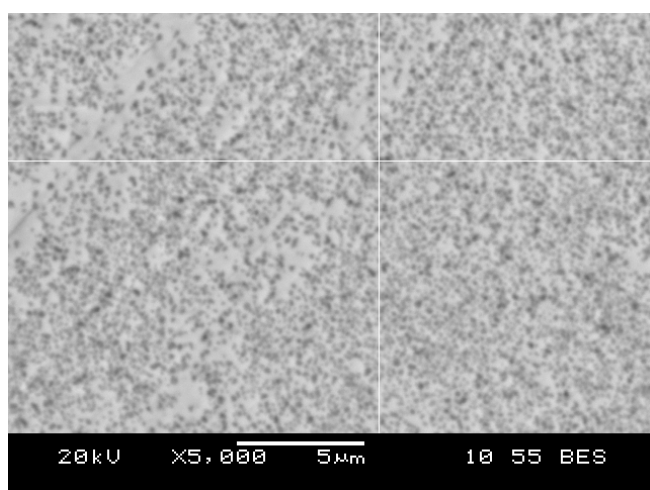


Рис. 3.3.16. Ультрадисперсные включения Al_2O_3 , образовавшиеся в системе Cu-Al-O

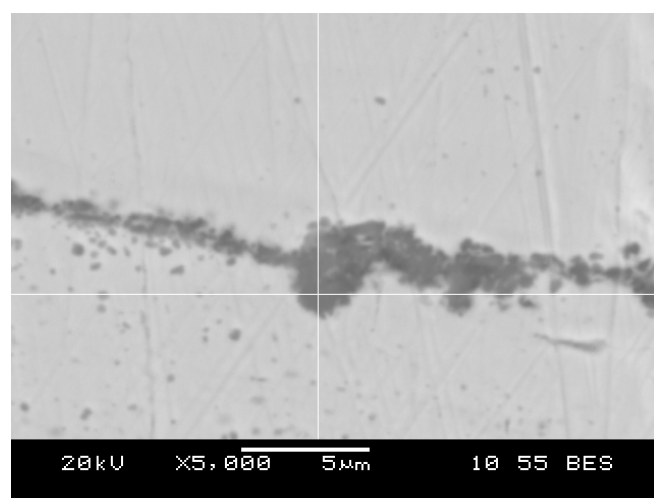


Рис. 3.3.17. Плёнообразное скопление ультрадисперсных включений Al_2O_3 , образовавшихся в системе Cu-Al-O

Если принять, что скорость высверливания обратно коррелирует с износостойкостью (чем выше износостойкость, тем скорость высверливания меньше), можно сделать вывод о существенном повышении износостойкости образцов, упрочнённых частицами Al_2O_3 .

В ходе дальнейших работ изучены различные способы введения кислорода в медно-алюминиевый сплав с целью получения в его объёме частиц Al_2O_3 . В частности, опробованы следующие методы:

- 1) предварительное окисление гранул сплава Cu–Al(1%) на воздухе при температуре 800 °С в течение 10 часов и последующий переплав;
- 2) смешение равных количеств расплавов Cu–Al(2%) и Cu–O(1,8%);
- 3) введение в расплав Cu–Al(1%) кислорода в виде порошка Cu_2O , засыпаемого на поверхность металлического зеркала;
- 4) засыпание в перегретый расплав Cu–Al(2%) равного количества гранул кислородосодержащей (1,8%) лигатуры;
- 5) окисление расплава Cu–Al(1%) кислородом воздуха в ходе длительной (2 часа) изотермической выдержки расплава при температуре 1200 °С и постоянном перемешивании расплава;
- 6) переплав гранул сплава Cu–Al(1%), пересыпанных порошком Cu_2O .

Испытания такого рода продемонстрировали (табл. 3.9), что максимум снижения скорости высверливания наблюдался у образцов, полученных способами 4 и 5. Несколько хуже результаты исследования образцов, полученных способами 1 и 3. Скорости высверливания образцов, полученных способами 2 и 6, практически равнялись скорости высверливания образца чистой меди.

Таблица 3.9.

Результаты измерения скорости высверливания и твёрдости образцов сплавов Cu–Al(–O)

Номер образца соответствует номеру методики, использованной для окисления	Скорость высверливания, г/мин	Средняя твёрдость по Роквеллу, HBR	Твёрдость по Бринелю, HB
Деформированная медь	2,60	34,3	74,7
1	1,08	93,5	204
2	2,22	67,75	122
4	0,5	71	130,3
5	0,69	73,3	136,3
6	2,24	43,5	84,75

Помимо этого, была определена твёрдость образцов полученных материалов (табл. 3.9). Для определения твёрдости использована методика Роквелла (шкала HBR, в качестве индентора использовался стальной шарик из закалённой стали $D=1,588$ мм с приложенной нагрузкой 100 кгс).

Помимо механических испытаний образцы исследовались методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа с целью определения размеров, количества и характера распределения образовавшихся частиц Al_2O_3 .

Некоторые микрофотографии, иллюстрирующие результаты экспериментов, показаны на представленных ниже рисунках. В большей части образцов оксид алюминия встречается в виде крупных, неравномерно распределённых глобул или сплошных плён, существенно снижающих механические характеристики образцов металла (рис. 3.3.18–3.3.20).

В других случаях подобранный метод введения кислорода в медно-алюминиевый сплав позволил добиться получения в объёме медно-алюминиевого расплава большого количества достаточно равномерно распределённых частиц Al_2O_3 различной степени дисперсности (рис. 3.3.21–3.3.24).

Для изучения того, как сказалось появление частиц Al_2O_3 в объёме медно-алюминиевого сплава на его механических свойствах, определена твёрдость полученных образцов, а также осуществлено сопоставление скоростей высверливания образцов изготовленных сплавов системы Cu-Al-O . Скорость высверливания определялась как потеря массы образца за минуту при высверливании образца сверлом $D=3$ мм, изготовленным из сплава Р6М5, в условиях постоянной нагрузки на сверло (110 Н).

Сопоставление результатов микроскопического исследования с результатами исследования механических характеристик образцов позволяет сделать вывод, что при равномерном распределении частиц Al_2O_3 , общая объёмная доля которых менее 1 %, твёрдость образцов металла может быть повышена до 235 НВ. Скорость высверливания уменьшается в 2–7 раз по сравнению с образцами сплавов, содержащими аналогичное количество алюминия в неокисленной форме, и примерно в 50 раз по сравнению с образцами литой меди.

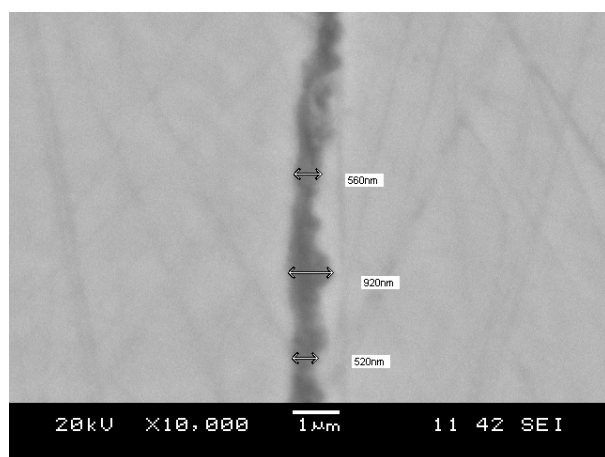


Рис. 3.3.18. Микрофотография плёны Al_2O_3 толщиной порядка 0,5 – 1 мкм в металлической матрице на основе меди

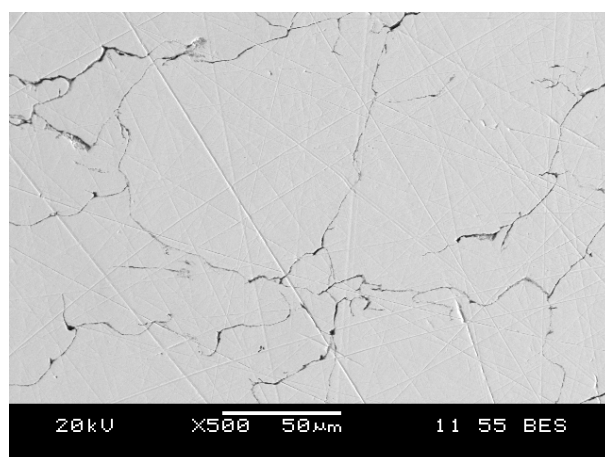


Рис. 3.3.19. Микрофотография большого количества плён Al_2O_3 в меди

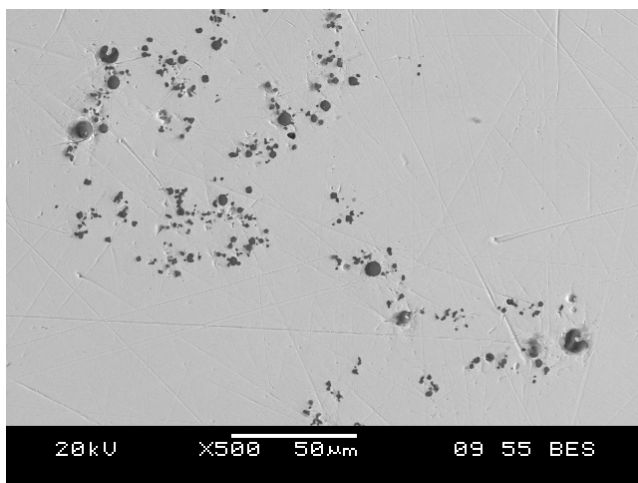


Рис. 3.3.20. Микрофотография крупных глобул Al_2O_3 в меди при небольшом увеличении

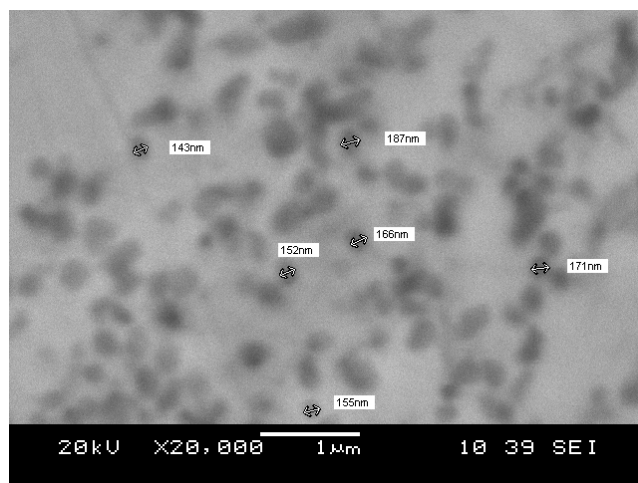


Рис.3.3.21. Скопление мелкодисперсных (100–200 нм) включений Al_2O_3 в меди при большом увеличении с указанием размеров частиц

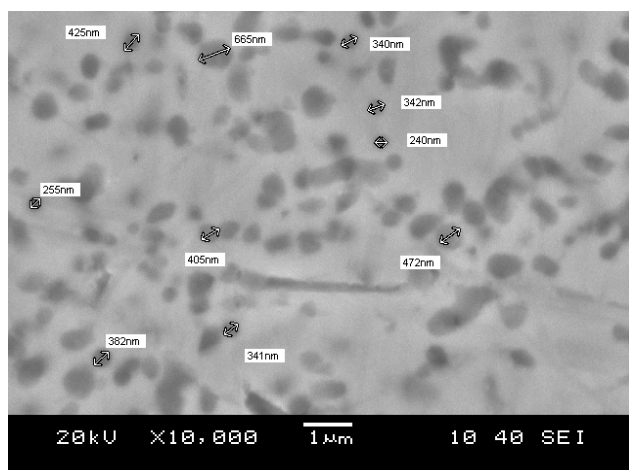


Рис. 3.3.22. Скопление мелкодисперсных (250–500 нм) включений Al_2O_3 в меди при большом увеличении с указанием размеров частиц

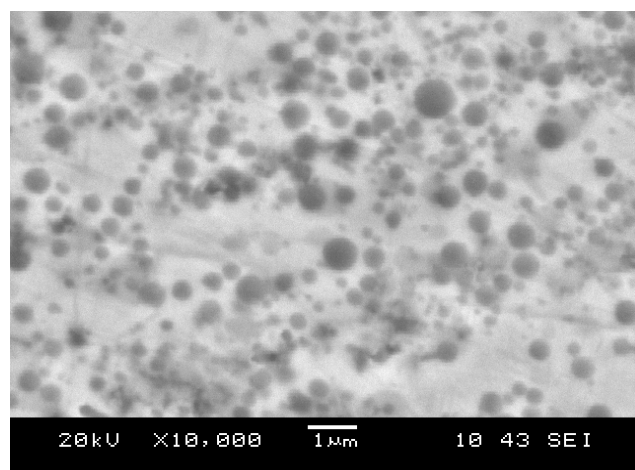
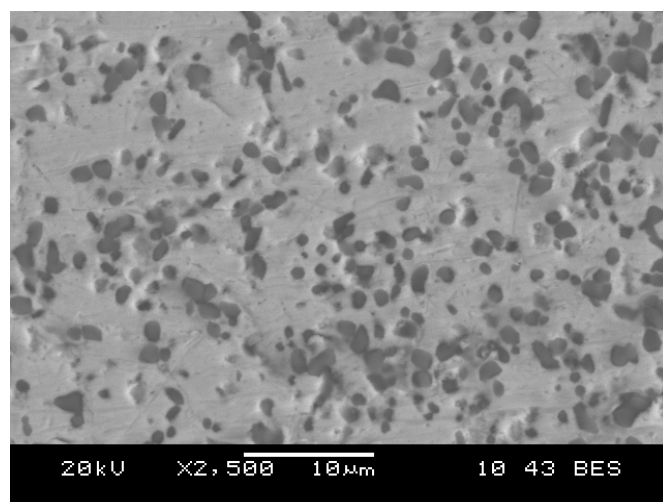


Рис.3.3.23. Микрофотография дисперсных сферических включений Al_2O_3 (размер 70–800 нм) в металлической (медной) матрице

Рис. 3.3.24. Микрофотография крупных (до 0,5-1 мкм) равномерно распределённых в меди включений Al_2O_3



Проведённые исследования позволили выбрать оптимальные способы введения кислорода в медно-алюминиевый сплав. Опираясь на полученные результаты, была разработана методика получения в объёме медно-алюминиевого расплава большого количества равномерно распределённых частиц Al_2O_3 требуемой степени дисперсности.

Полученные посредством разработанной методики сплавы могут использоваться как жаропрочные износостойкие проводниковые материалы, а также как лигатуры для выплавки дисперсно-упрочнённых медесодержащих алюминиевых сплавов.

Отдельная часть исследования была посвящена процессу введения кислорода в медно-алюминиево-магниевый сплав. Предполагалось, что добавка магния облегчит диффузию кислорода в металле, поскольку будет препятствовать образованию сплошных плёнок Al_2O_3 . В пользу такого подхода свидетельствуют результаты ранее проведённого нами термодинамического анализа системы Al–Mg–O. Результаты, полученные в ходе попыток реализации данного подхода, неоднозначны и в настоящее время не позволяют уверенно рекомендовать его использование в процессе получения металломатричных композиционных материалов.

3.4. Системы с участием серы

3.4.1. Система 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 взаимодействия серы и кислорода в системе Cu–S–O. Кроме того, информация о химических превращениях в этой системе имеет большое значение для изучения пирометаллургических процессов плавки сульфидных медных концентратов. Данные по термодинамическим свойствам сульфидных медных расплавов, их поведению в окислительных газовых средах востребованы в ходе расшифровки механизма протекания процесса окисления штейна. В силу своей практической значимости различные аспекты взаимодействия в системе Cu–S–O неоднократно становились предметом как теоретических, так и экспериментальных исследований.

Система Cu–S–O включает в себя более простую систему Cu–S, в чём-то подобную ранее рассмотренной системе Cu–O. Одной из первых работ, посвящённых экспериментальному исследованию диаграммы состояния Cu–S, стала работа О.А. Есина и И.Т. Срывалина [352]. Затем последовали работы N. Asano и T. Ichio (1962 г.) [353], M. Kitano (1964 г.) [354], B. J. Skinner (1966 г.) [355], Б. П. Бурылёва, Н.Н. Фёдоровой и Л. Ш. Цемехмана (1974 г.) [356], а также работы других авторов (например [357–359]). Все авторы сходятся в том, что в данной

системе при температурах выше 1100°C в промежутке $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$ существует область расслаивания на металлический и сульфидный расплавы [360].

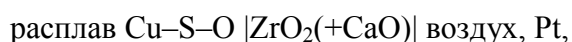
Параллельно с экспериментальными исследованиями развивались методы теоретического описания этой системы [361–363]. В последней работе Н.Н. Kellogg, анализируя известные данные по системе Cu-S для интервала температур $527\text{--}1327^{\circ}\text{C}$, получил зависимость между парциальным давлением S_2 , составом и температурой в гомогенных областях растворов S , в твердой Cu , в жидкой Cu и жидком Cu_2S . Также определена стандартная свободная энергия образования Cu_2S .

Описанные в литературе экспериментальные работы по изучению системы Cu-S-O разнообразны как в части использованных методов, так и с точки зрения целей, преследовавшихся исследователями. Существенная часть работ посвящена изучению взаимодействия системы медь – сера с относительно небольшим количеством кислорода. Так, например, авторами работы [364] методом достижения равновесия расплава с газовой фазой $\text{CO-SO}_2\text{-Ar}$ исследованы термодинамические свойства серы и кислорода в медном штейне при 1200°C . В ходе экспериментов окислительный потенциал газовой среды изменялся в пределах от 10^{-9} до 10^{-7} атм., а давление SO_2 – от 10^{-4} до 10^{-2} атм. Авторами предложена физико-химическая модель, позволившая экстраполировать результаты экспериментов в область состава штейнов, насыщенных оксидами железа.

В работе [365] описано применение термогравиметрического метода в сочетании с уравнением Гиббса–Дюгема для определения термодинамических свойств системы Cu-S-O . По мнению авторов, этот метод, несмотря на некоторые отмеченные ими трудности, эффективен и позволяет определить содержания кислорода и серы. Обнаружено, что растворимость кислорода в Cu_2S при 1200° и при $P^{1/2}(\text{O}_2) < 10^{-4}$ атм $^{1/2}$ мала. При больших значениях парциального давления кислорода кинетический барьер на поверхности расплава не позволил достичь равновесия в системе.

Окислению систем на основе сульфида меди (при температурах несколько ниже температур существования штейнового расплава) посвящены термодинамические исследования авторов [366, 367].

Авторы работ [368, 369], используя концентрационный гальванический элемент:



определяли коэффициент активности кислорода в богатых медью и серой расплавах системы, при 1150 и 1250°C . Определено, что при $x_{\text{S}} > 0,3333$ значение коэффициента активности кислорода резко возрастает с повышением x_{S} . Для сплавов, обогащенных медью, параметр взаимодействия при 1150°C – $\epsilon_{\text{O}}^{\text{S}} = -16,4$. Результаты исследования хорошо согласуются с известными авторам литературными данными.

И. А. Цепяевым с соавторами [370] изучены основные макрокинетические закономерности десульфурации расплавов сульфида меди стехиометрического состава при температурах 1200–1400°C в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе (12–30 об. % O_2). Процессы окисления в реакционной системе газ – расплав рассмотрены с позиций равновесного состояния этой системы. Одним из результатов проведённых работ стала фазовая диаграмма системы Cu–S–O, представленная на рис. 3.4.1. На том рисунке e – точки эвтектик в бинарных системах (Cu–Cu₂O, Cu–Cu₂S и Cu₂O–Cu₂S), E – координаты точки эвтектики в тройной системе.

Примерами немногочисленных исследований, в рамках которых изучалось взаимодействие серы с оксидными расплавами, являются работы [371, 372].

В работах [373, 374] методом э.д.с. с использованием твёрдого электролита в электрохимической ячейке



проведены эксперименты по исследованию взаимодействия серы и кислорода, растворённых в медном расплаве. Опыты выполняли при 1200 и 1300°C. Обнаружено, что с увеличением содержания кислорода в расплавленной меди содержание серы снижается. Показано, что значения активности кислорода в расплаве системы Cu–S–O при низких его концентрациях незначительно отклоняются от линейности вследствие влияния составляющих медного расплава. Определены коэффициенты активности кислорода в растворах системы Cu–O и параметр взаимодействия первого порядка ϵ_O^S .

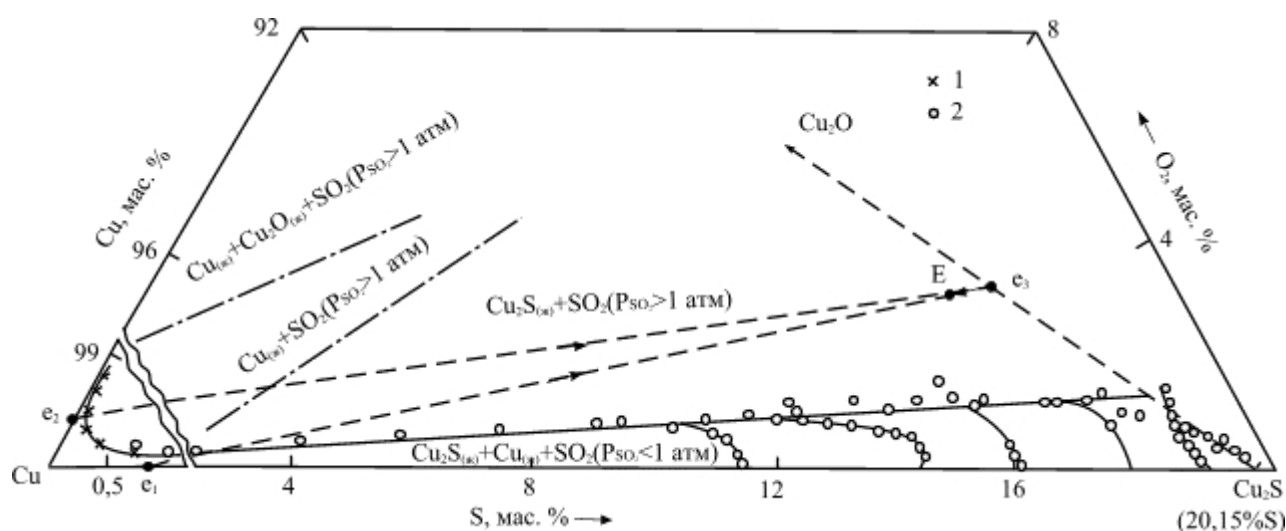


Рис. 3.4.1. Соотношения фаз в системе Cu–S–O

при $T = 1200\text{ °C}$ (согласно [370]):

1 – равновесные данные [375]; 2 – результаты авторов работы [370]

Были проведены эксперименты по определению степени удаления следов кислорода и серы из медного расплава. Результаты экспериментов были сопоставлены с расчетными концентрациями примесей, найденными по величинам э.д.с. Продemonстрировано, что содержание кислорода в медном расплаве можно снизить до уровня 10^{-4} % восстановлением углеродом (в графитовом тигле) или газообразным водородом, а содержание серы – до $5 \cdot 10^{-6}$ % подачей кислорода в медный расплав. При этом сера удаляется в виде SO_2 .

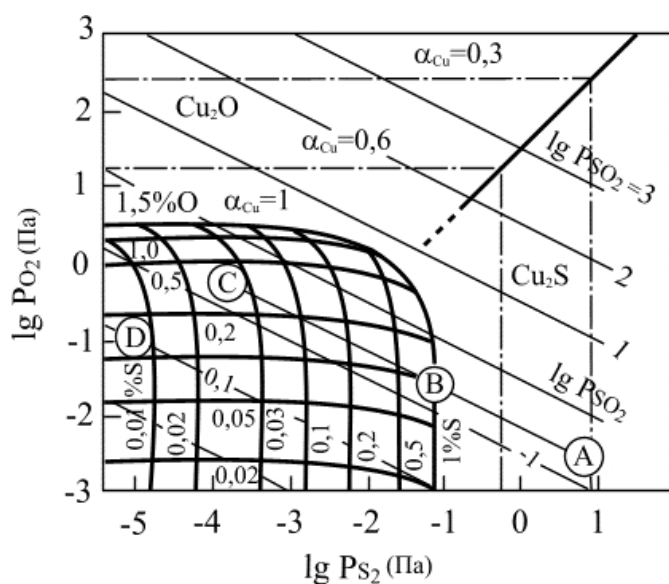
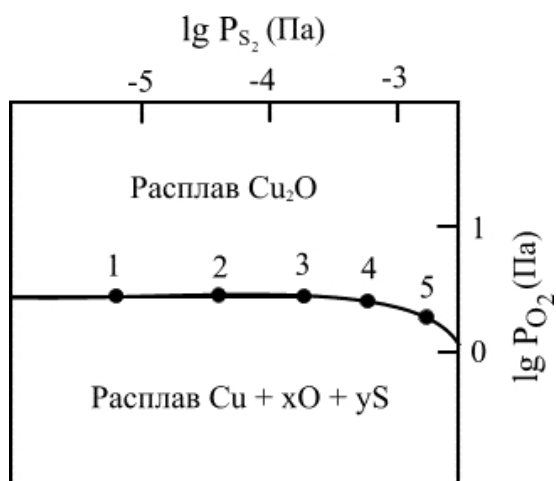
Обобщение термодинамических данных по системе Cu-S-O в ряде работ осуществлено посредством построения диаграмм парциальных давлений этой системы.

В работе [376] состав газовой фазы определялся по значениям активности Cu , Cu_2S и Cu_2O в конденсированной фазе. Для 14 различных температур из интервала 837 – 1300 °C построены диаграммы парциальных давлений (в координатах $\lg p(\text{SO}_2)$ – $\lg p(\text{O}_2)$) над конденсированной фазой $\text{Cu-Cu}_2\text{O-Cu}_2\text{S}$ широкого диапазона составов). Сравнение с известными данными по составам газовой фазы в системе $\text{Cu-Cu}_2\text{S-Cu}_2\text{O}$ (медном угле системы Cu-S-O) показало, что результаты расчетов удовлетворительно с ними согласуются.

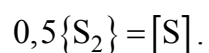
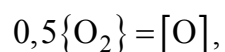
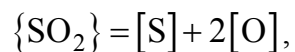
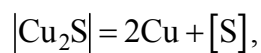
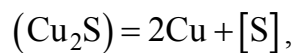
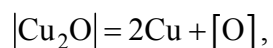
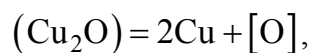
С использованием данных А. Yazawa и Т. Azakami [377] в монографии [81] расчётным путём построена граничная линия между конденсированными фазами – медным расплавом с растворёнными в нём серой и кислородом и расплавленным купритом (построенная в этой работе линия с учётом исправления явных опечаток, допущенных в работе [81], представлена на рис. 3.4.2). Следует отметить, что расчёт проводился без учёта возможности растворения серы (в форме Cu_2S) в расплаве куприта.

Yazawa и Azakami [377] построили диаграмму парциальных давлений системы Cu-S-O для $T = 1200^\circ\text{C}$. Результаты расчёта представлены на рис. 3.4.3. Диаграмма построена в координатах $\lg p(\text{S}_2) - \lg p(\text{O}_2)$ и при этом на диаграмму нанесены изобары $\lg p(\text{SO}_2)$, а также составы жидкой меди (концентрации серы и кислорода). В работе [81] с помощью этой диаграммы анализируется процесс получения черновой меди из белого матта (второй этап конвертирования черновой меди). Показано, как диаграммы состояния такого типа позволяют определить наиболее вероятные реакции окисления сульфидов меди в зависимости от температуры процесса и состава газовой среды.

Анализ результатов перечисленных работ (в частности, результатов, представленных в работах [81, 375, 378]), позволяет сделать вывод, что при температурах 1100 – 1300 °C в системе Cu-S-O могут находиться следующие фазы: жидкая медь с растворёнными 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 приложении 1 (табл. 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. Для расчёта активностей компонентов неметаллического расплава в этом случае была использована теория совершенных ионных расплавов.

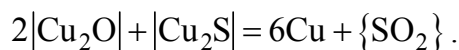
На рис. 3.4.4 изображены схемы фазовых равновесий в системе Cu-S-O при различных температурах. Изотерма растворимости серы и кислорода и составы газовой фазы нанесены условно.

На рис. 3.4.4 а 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. 3.4.4 б изображена схема фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1200^\circ\text{C}$. При данной температуре халькозин находится в расплавленном состоянии ($T_{\text{пл}} = 1129^\circ\text{C}$), 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 $5\text{--Cu}_2\text{S}$ (область VI).

В ходе дальнейшего повышения температуры аналогичные изменения, связанные с плавлением куприта, происходят на другом участке схемы (рис. 3.4.4 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 [81], уже при температуре 730 °С парциальное давление SO_2 в газовой фазе, находящейся в равновесии с твердой фазой, должно составлять 0,102 МПа, а при температуре 1052 °С – 0,653 МПа.

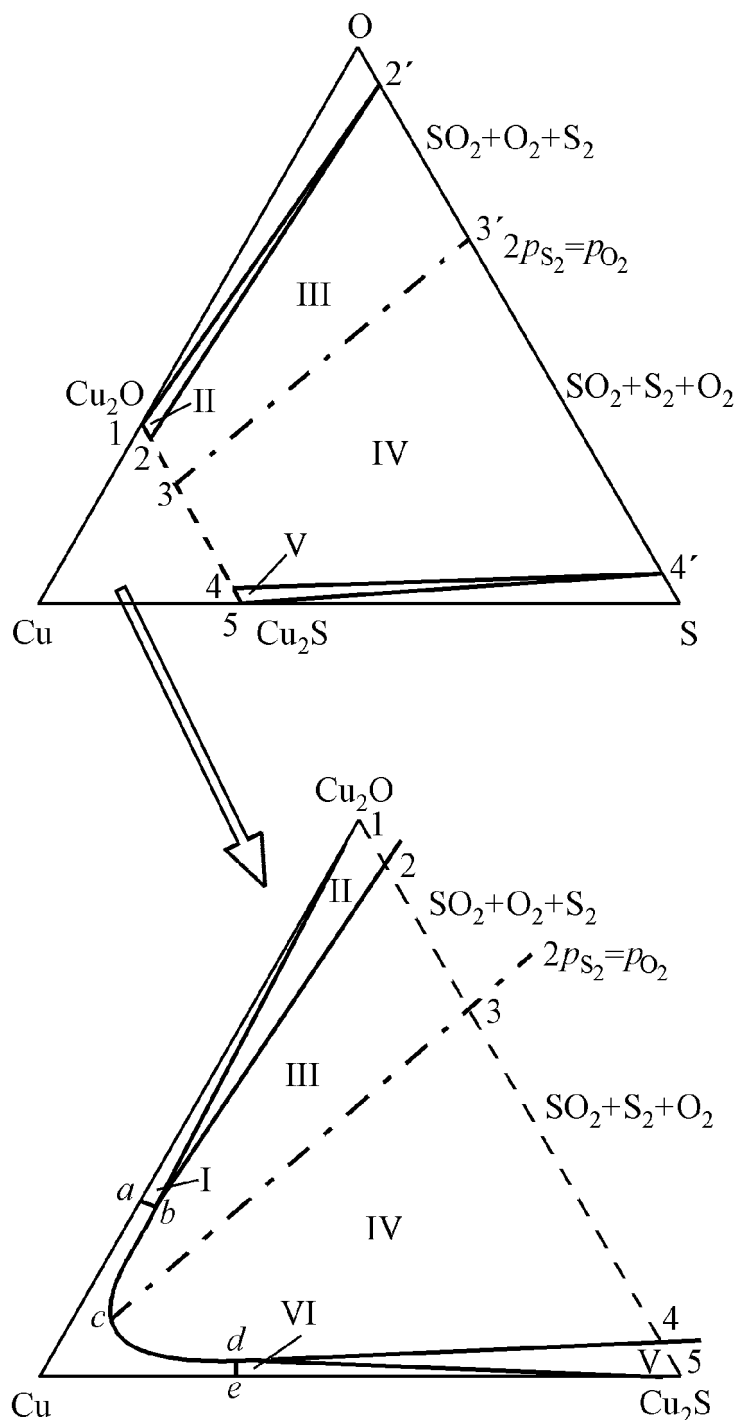


Рис. 3.4.4 а. Схема фазовых равновесий в системе Cu–S–O при $T = 1100^\circ\text{C}$

Следовательно, если суммарное давление газовой фазы равно 0,101 МПа или даже несколько превышает это значение, происходит вырождение псевдобинарной диаграммы Cu_2S – Cu_2O . Это явление нашло отражение на рассмотренных выше схемах (рис. 3.4.4). В точках,

лежащих на штриховой линии, брутто-состав которых соответствует смеси оксида и сульфида меди, в равновесии находятся жидкий металл и газовая фаза.

Фрагменты псевдобинарной диаграммы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}$ появляются на рис. 3.4.4 б и 3.4.4 в (растворы Cu_2O в Cu_2S и Cu_2S в Cu_2O), однако, значения растворимости минорных компонентов в таких фазах при давлениях газовой составляющей системы, близких к атмосферному, невелики.

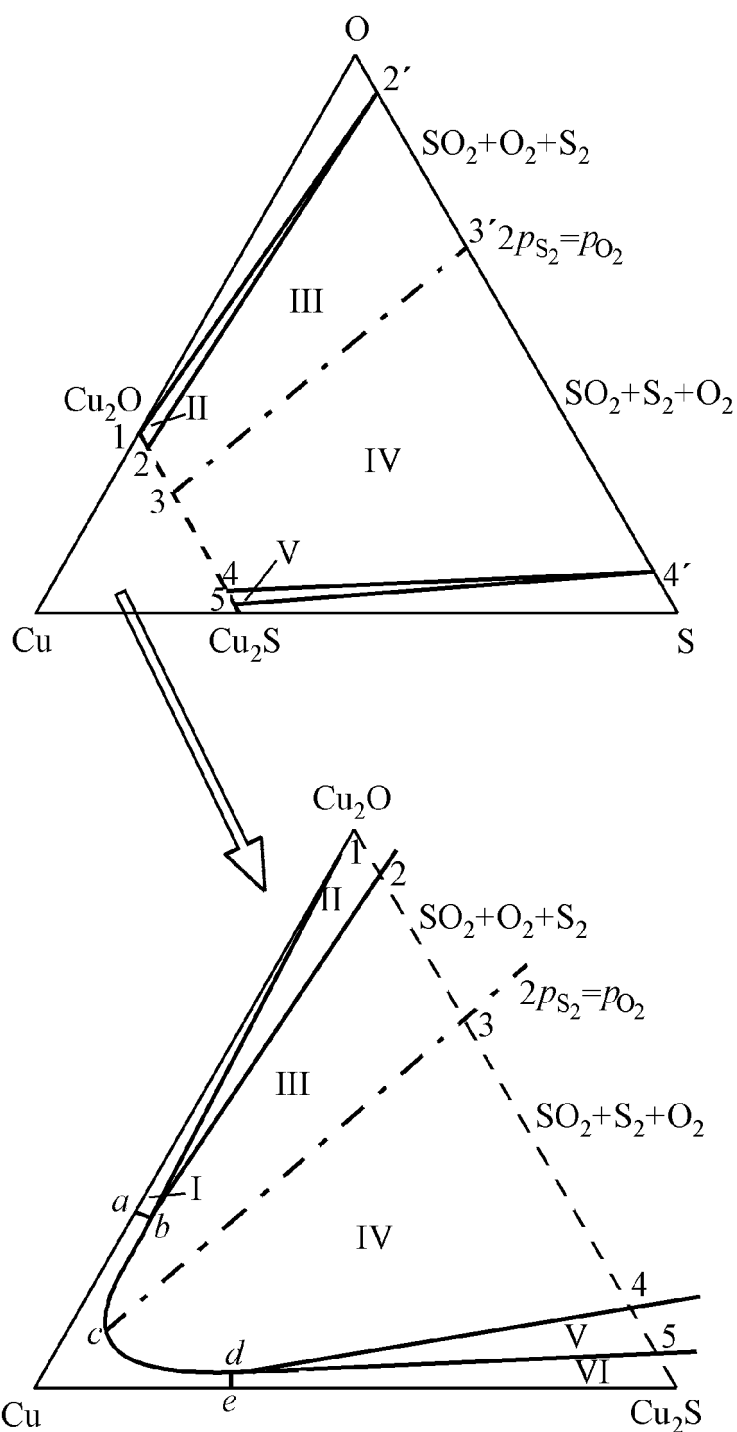


Рис. 3.4.4 б. Схема фазовых равновесий в системе Cu-S-O при $T = 1200^\circ\text{C}$

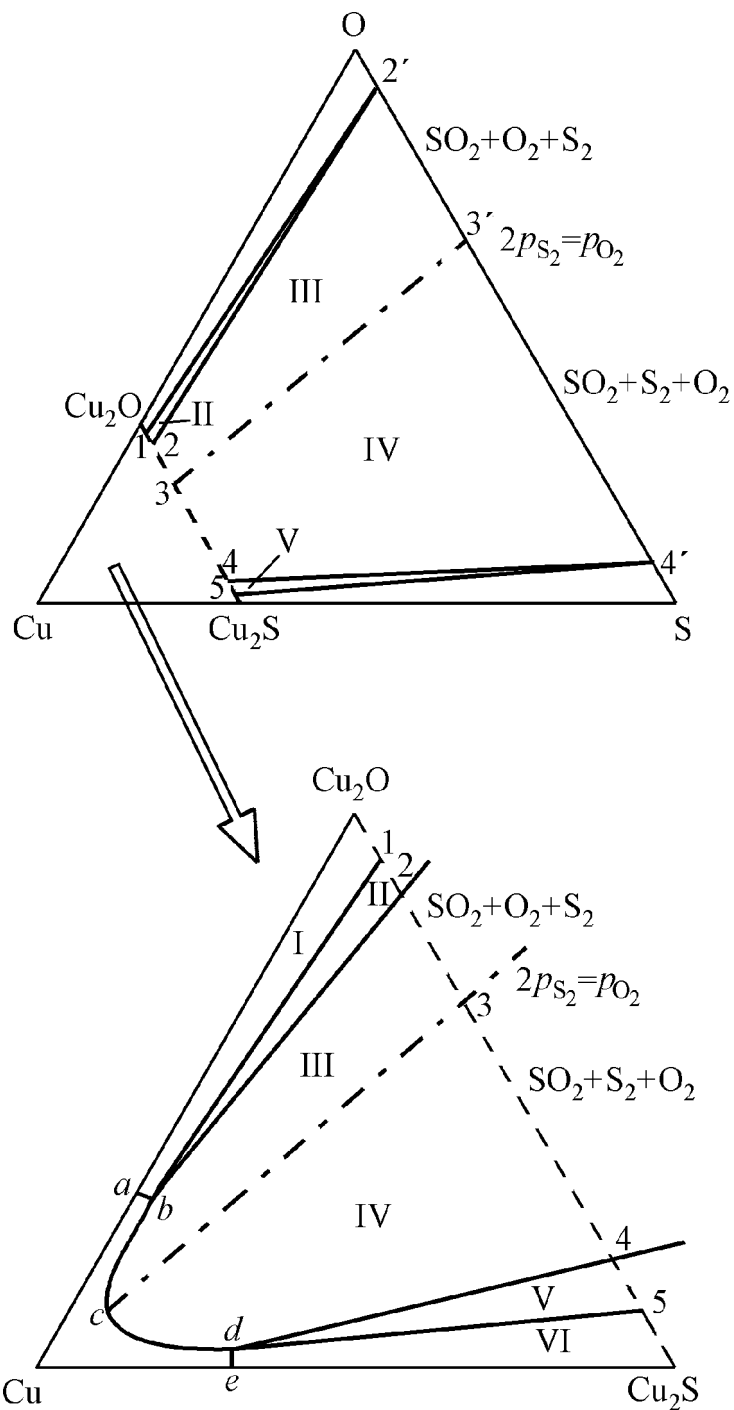


Рис. 3.4.4 в. Схема фазовых равновесий в системе Cu–S–O при $T = 1300^\circ\text{C}$

Интересно сравнить рассмотренные данные с концентрационным треугольником рассматриваемой системы, построенным для 1200°C Шмидлом и др. (рис. 3.4.4 г) [81, 375].

Согласно этому рисунку линия GH соответствует насыщению жидкой меди твердым купритом, MH – нестехиометрическим расплавом Cu_2S – Cu_2O – Cu (линия N – O). Площадь, ограниченная кривой MHG – Cu_2O – ON , охватывает область ограниченной растворимости

(согласно А. С. Пашинкину и др. [81]) меди в сульфидно-оксидном расплаве. Очевидно, однако, что данная диаграмма построена без учета давления компонентов газовой фазы, между тем как эти давления (и, 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. 3.4.4 д). Видно, что состав и расположение областей на этой диаграмме качественно соответствует картине фазовых равновесий, изображенной на рис. 3.4.4.

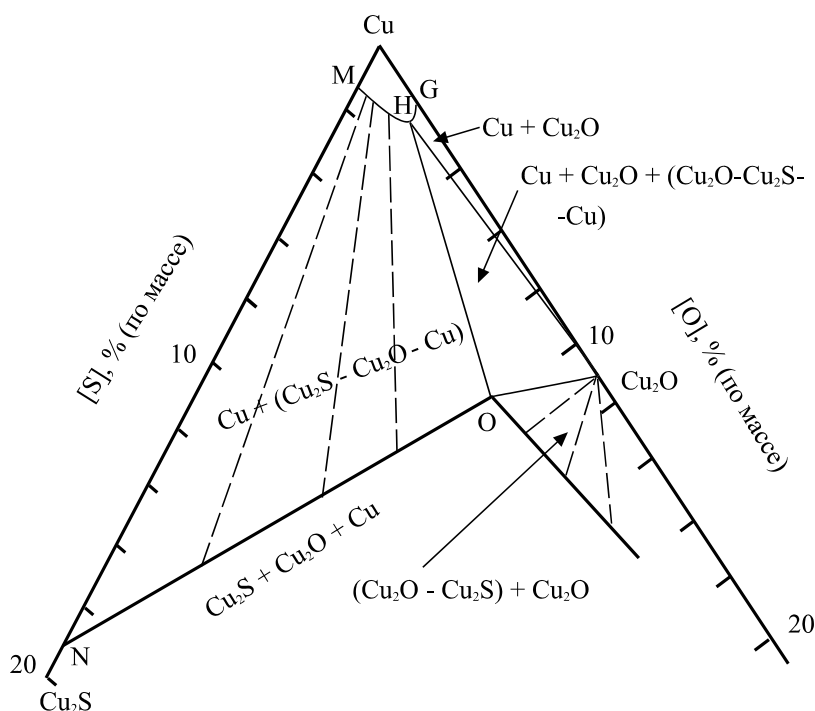
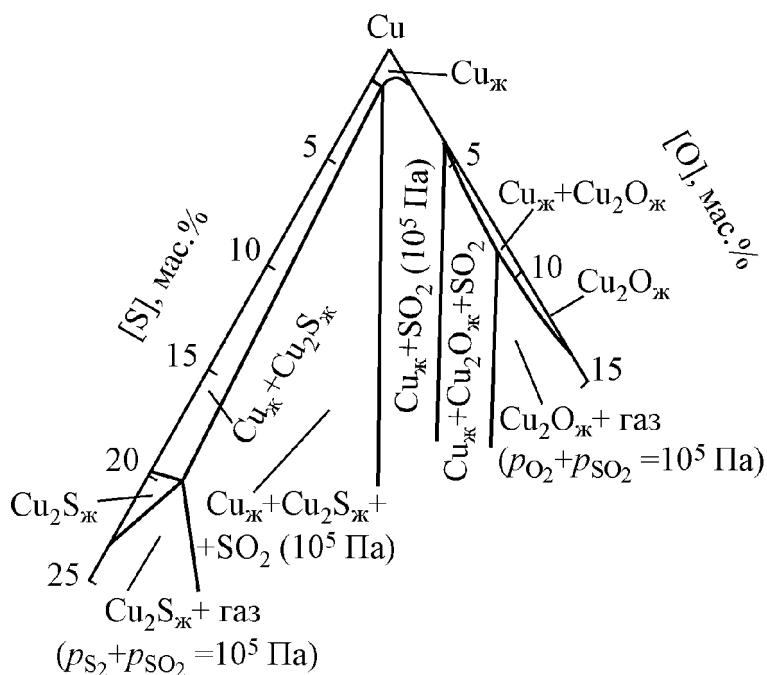


Рис. 3.4.4 г. Часть диаграммы состояния системы Cu-S-O при $T = 1200^\circ\text{C}$ согласно Шмидлу и др. [81, 375]

Рис. 3.4.4 д. Часть диаграммы состояния системы Cu-S-O при $T = 1300^\circ\text{C}$ согласно Эллиотту [81]



The graph shows the relationship between the logarithm of oxygen activity ($\lg[\text{O}]$) and the logarithm of sulfur activity ($\lg[\text{S}]$) for the Cu_2O and Cu_2S systems. The y-axis ranges from -2.5 to 0, and the x-axis ranges from -4 to 0. Two sets of curves are shown: solid lines for Cu_2O and dashed lines for Cu_2S . The curves are labeled with temperatures 1100 °C and 1300 °C. The region above the curves is labeled 'Оксидно-сульфидный расплав' (Oxide-sulfide melt), and the region below is labeled 'Газ $\{\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{S}_2\}$ ' (Gas $\{\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{S}_2\}$). The region to the right of the curves is labeled 'Сульфидно-оксидный расплав' (Sulfide-oxide melt). The curves are labeled with points a, b, c, d, e, m, n, o, p. The legend indicates that solid lines represent 1 and dashed lines represent 2.

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

176

происходить сближение границ *abc* и *top* (рис. 3.4.5), однако, их смыкание возможно лишь при довольно высоких парциальных давлениях сернистого газа.

С целью экспериментального изучения результатов процесса взаимодействия серы и кислорода, растворённых в медном расплаве, в защитной атмосфере (ток аргона) в алуновдвых тиглях были выплавлены образцы металла с различным исходным соотношением сера/кислород, после чего посредством электронного микроскопа было проведено исследование формы и состава включений, образовавшихся в объёме металла.

Тигли с шихтой, включавшей по 4 грамма меди, по 1 грамму Cu_2O и серу, массы которой представлены в табл. 3.10, помещались в разогретую до 1200°C печь, и после восстановления температуры (это занимало меньше одной минуты) выдерживались в течение 10 минут, после чего тигли вынимались и производилась их закалка в воде. На свободных от включений участках металла сера и кислород не обнаруживаются. Составы включений, обнаруженных в исследованных образцах, представлены в табл. 3.10. Примеры микрофотографий включений представлены на рис. 3.4.7–3.4.11. Кроме того, на рис. 3.4.12 представлена микрофотография границы металл – сульфид для системы $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$.

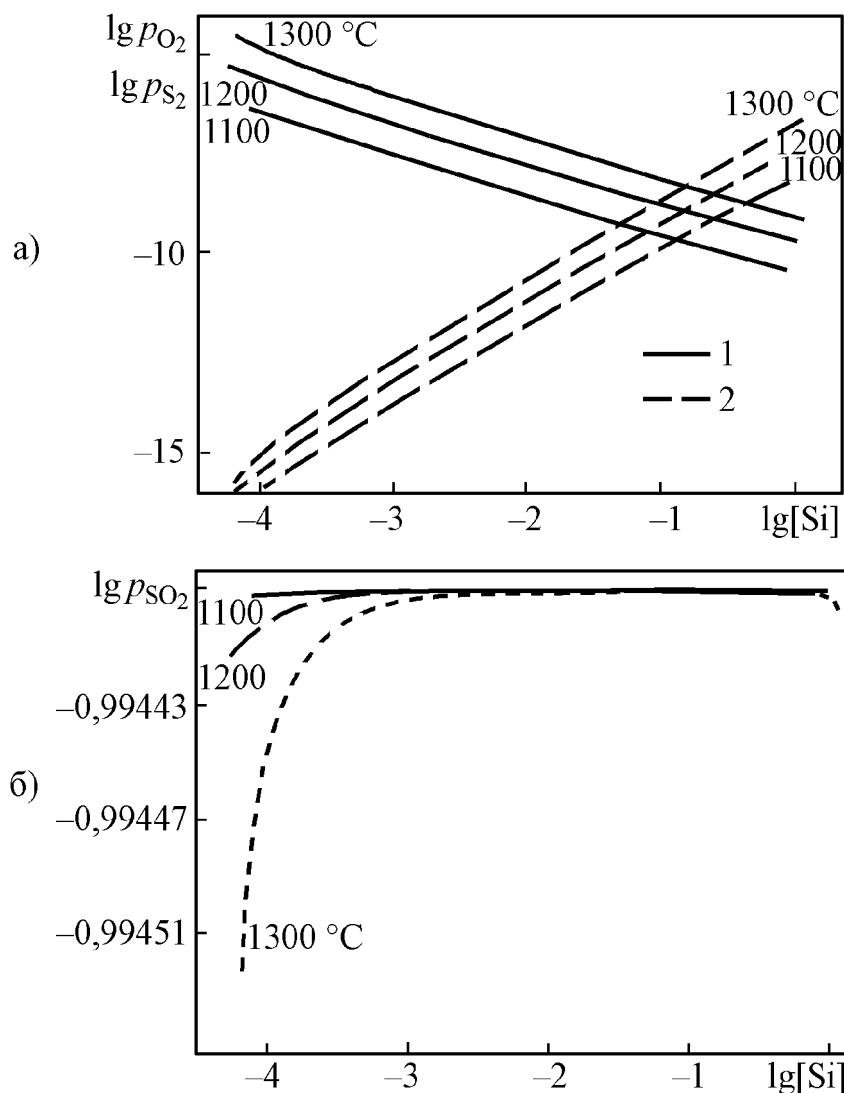


Рис. 3.4.6. Парциальное давление (МПа) в области равновесия металла с газовой фазой в системе Cu-S-O при общем давлении газовой фазы 0,101 МПа:
а) кислорода (1) и серы (2);
б) сернистого газа

Таблица 3.10.

Результаты экспериментального исследования образования включений в системе Cu–S–O

Номер образца	Масса серы, г	[S]/[O], ат. %	Составы образовавшихся включений
1	0,003	0,0135	29-31 ат. % кислорода, сера не обнаруживается
2	0,010	0,045	25,4–30,3 ат. % кислорода, 0,0–3,57 ат. % серы (в среднем 0,60)
3	0,033	0,1495	27,0–29,8 ат. % кислорода, 0,0–1,92 ат. % серы (в среднем 0,47)
4	0,100	0,45	Два типа включений: 1) близкие к сферическим, большинство размером 2–5 мкм, 17,3–31,3 ат. % серы (в среднем 24,36 ат. %), 0,0–13,8 ат. % кислорода (в среднем 7,16 ат. %); 2) редкие неизометричные включения 25,2–28,2 ат. % кислорода, 0,0–1,39 ат. % серы.
5	0,333	1,499	29,9–33,0 ат. % серы, кислород не обнаруживается

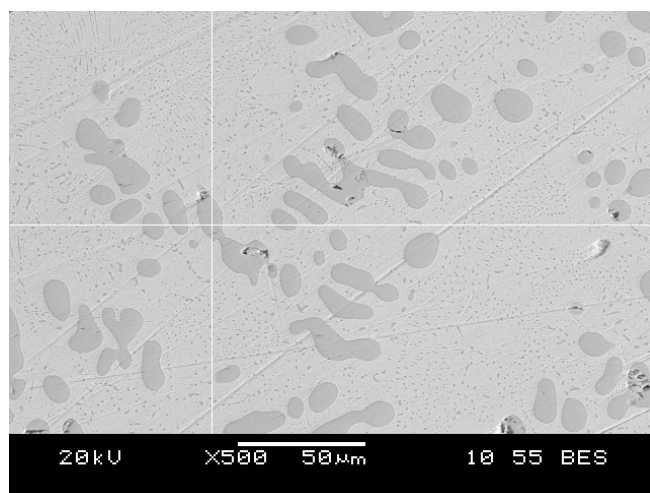
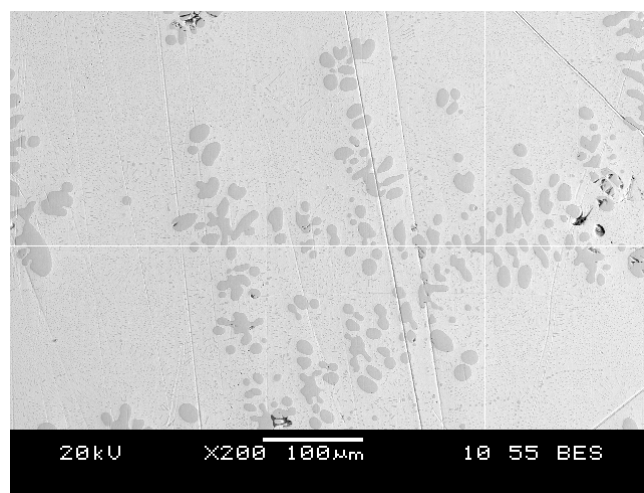
Рис. 3.4.7. Микрофотография включений Cu_2O , обнаруженных в первом образце (табл. 3.10)

Рис. 3.4.8. Микрофотография оксидно-сульфидных включений, обнаруженных во втором образце (табл. 3.10)

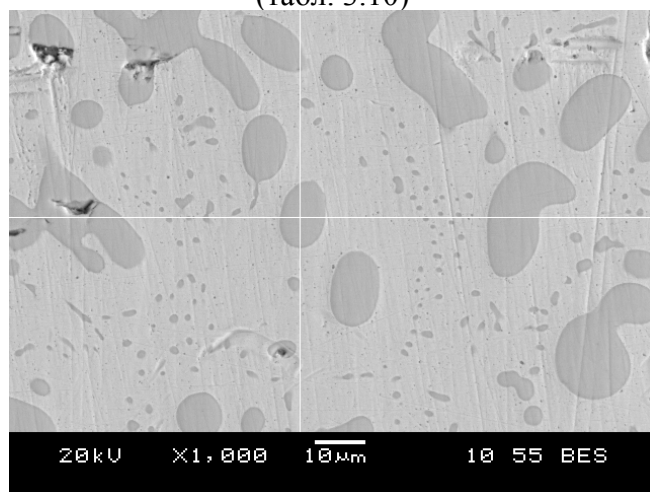


Рис. 3.4.9. Микрофотография оксидно-сульфидных включений, обнаруженных в третьем образце (табл. 3.10)

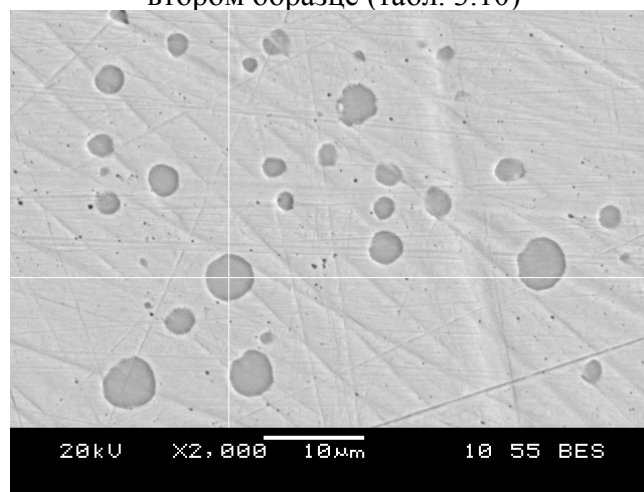


Рис. 3.4.10. Микрофотография сульфидно-оксидных включений, обнаруженных в четвёртом образце (табл. 3.10)

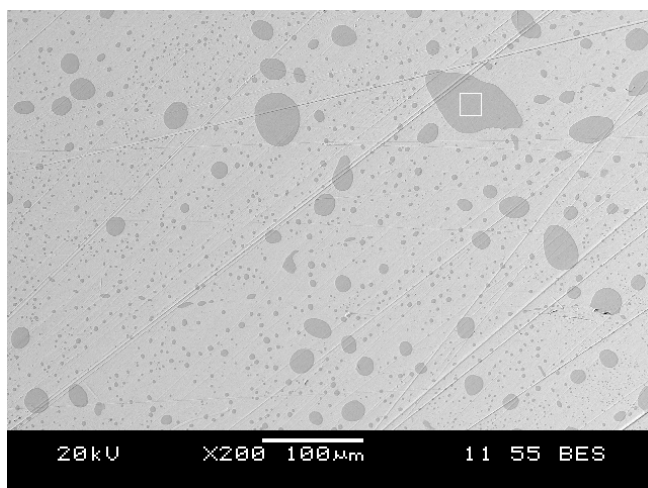


Рис. 3.4.11. Микрофотография сульфидных включений, обнаруженных в пятом образце (табл. 3.10)

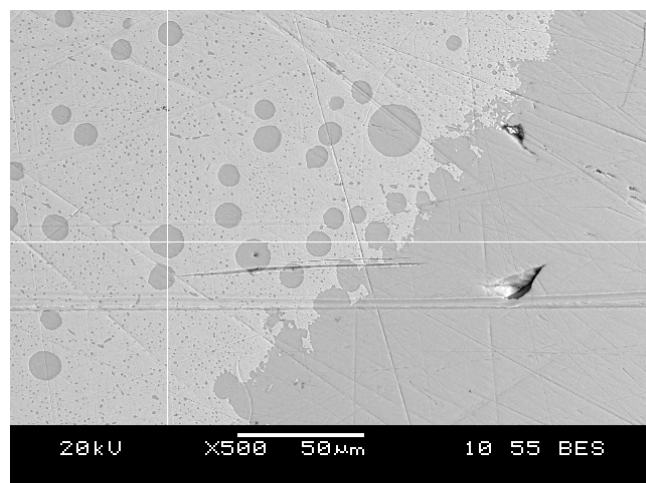


Рис. 3.4.12. Микрофотография границы металл – сульфид для системы Cu–Cu₂S

3.4.2. Система Cu–Ni–S–O

Ранее термодинамическому анализу данной системы была посвящена, например работа [380], в ходе которой осуществлён термодинамический расчёт составов медного расплава, содержащего никель, серу и медь в зависимости от парциального давления SO₂ для температур из интервала 1100 – 1300 °С. Особенностью этой работы является то, что, расчёт проведён только для условий сосуществования медного расплава с твёрдым оксидом никеля.

Используемая в ходе настоящего исследования методика расчёта и представления его результатов, расширяет возможности методики, использованной авторами [380]. В ходе настоящей работы были построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Ni–S–O для температур 1100, 1200 и 1300 °С.

При этих температурах в системе отсутствуют трёх- и четырёхэлементные соединения. Легкоплавкие сульфиды никеля не могут быть основой твёрдой фазы, равновесной с расплавленной медью [381]. Таким образом, в интервале температур 1100–1300 °С равновесными с медным расплавом конденсированными фазами могут быть твёрдые NiO, Cu₂O, Cu₂S, а также оксидно-сульфидный расплав на основе Cu₂O и сульфидно-оксидный расплав на основе сульфидов меди и никеля.

На рис. 3.4.13 представлена модель изотермического концентрационного тетраэдра системы Cu–Ni–S–O для температуры 1100 °С. Поверхность, нарисованная контрастными линиями – это поверхность растворимости никеля, серы и кислорода в жидкой меди.

На рис. 3.4.14 а изображен разрез ПРКМ системы Cu–Ni–S–O для температуры 1100 °С [175]. Контрастными линиями показаны составы металла, равновесного с двумя неметаллическими фазами. Тонкие линии – 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. 3.4.14 а диаграмма (как и диаграммы на рис. 3.4.14 б, в) рассчитана, исходя из общего давления газа в системе, равного 0,101 МПа.

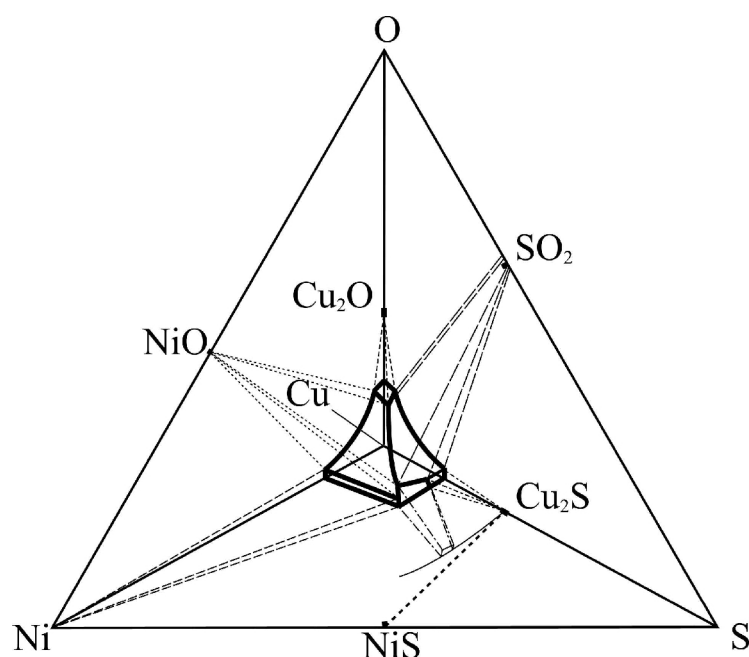


Рис. 3.4.13. Схема фазовых равновесий в системе Cu–Ni–S–O при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

С повышением температуры картина фазовых равновесий в системе меняется. При $T = 1129\text{ }^{\circ}\text{C}$ Cu_2S плавится и область V сливается с областью IV. На рис. 3.4.14 б представлен разрез изученной системы для $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. При высоких концентрациях серы и низких никеля металл может находиться в равновесии с расплавом сульфидов и оксидов, преобладающим компонентом которого является Cu_2S .

В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при $T = 1242\text{ }^{\circ}\text{C}$) еще одна твердая оксидная фаза – Cu_2O . ПРКМ системы при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлена на рис. 3.4.14 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. 3.4.14 б рассчитана исходя из предположения, что при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе Cu_2O –NiO не образуется оксидный расплав. Это предположение противоречит результатам расчёта линий ликвидус диаграммы

Cu_2O – NiO , проведённого с использованием теории совершенных ионных расплавов, однако полностью соответствует имеющимся экспериментальным данным по этой системе, а также результатам расчёта по теории субрегулярных ионных расплавов (рис. 2.14).

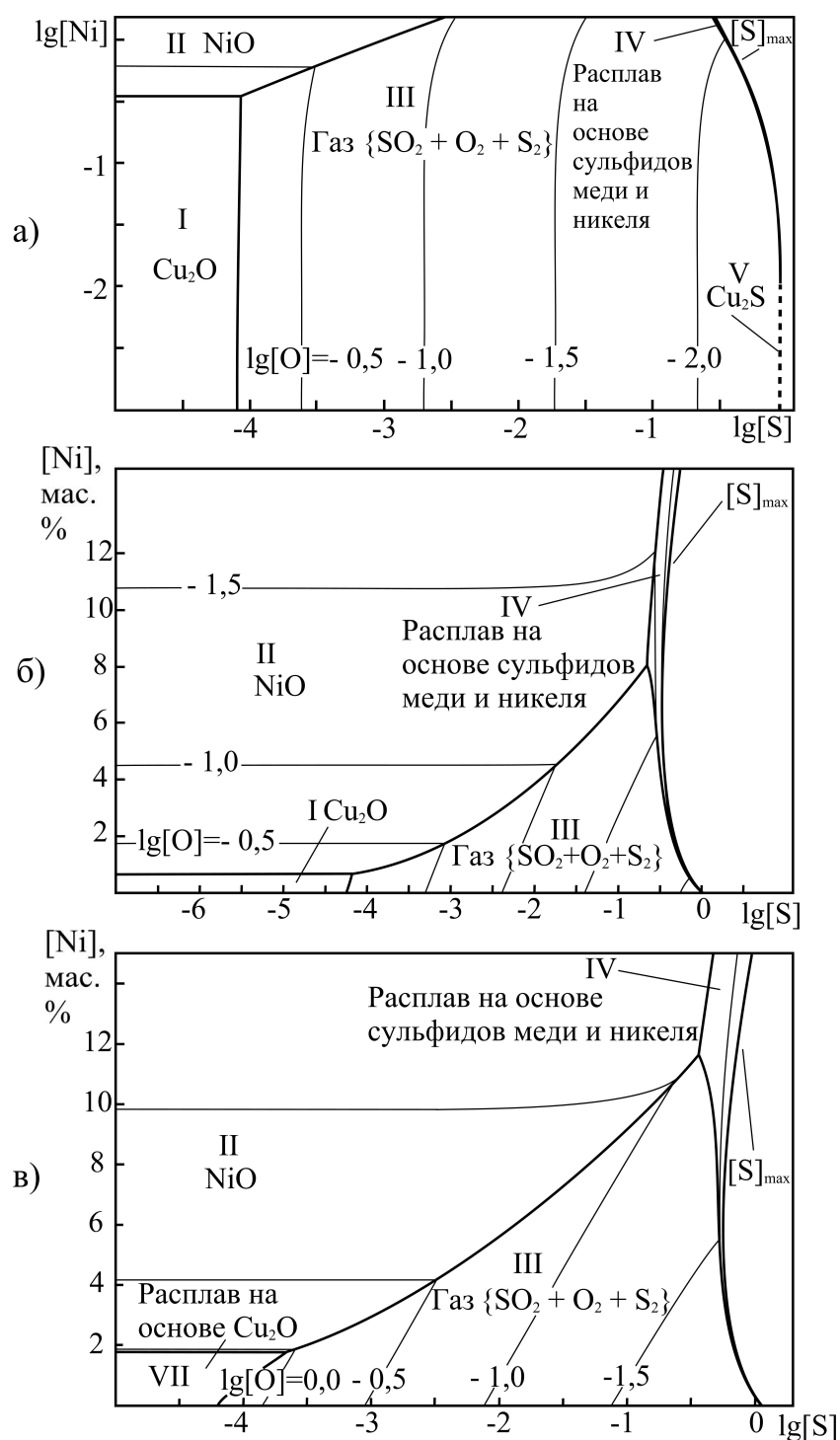


Рис. 3.4.14. ПРКМ системы Cu-Ni-S-O [175]

а) $T = 1100^\circ\text{C}$; б) $T = 1200^\circ\text{C}$; в) $T = 1300^\circ\text{C}$

На рис. 3.4.14 г показано положение линий фазовых равновесий на ПРКМ системы Cu–Ni–S–O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, рассчитанное в соответствии с представленной на рис. 2.14 диаграммой Cu_2O –NiO, построенной с использованием теории совершенных ионных расплавов. Для сравнения штриховыми линиями показаны границы так, как они рассчитаны для диаграммы, представленной на рис. 3.4.14 б.

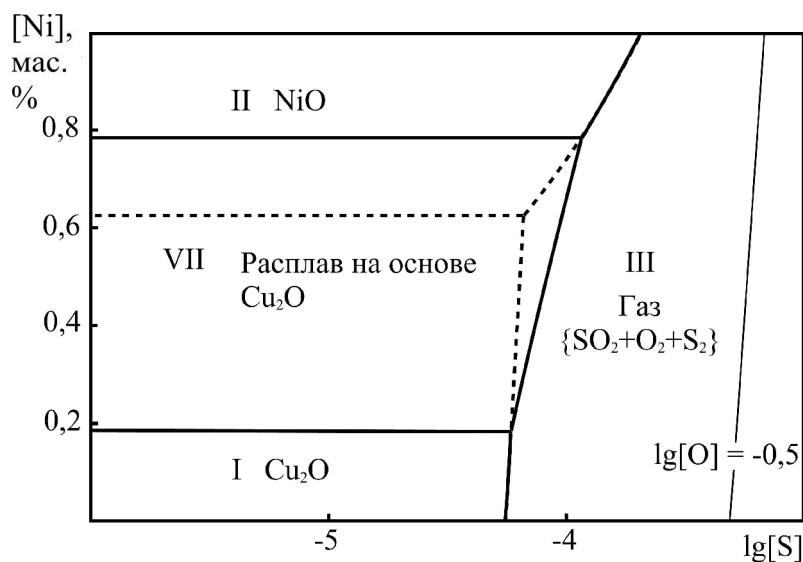


Рис. 3.4.14 г. Участок ПРКМ системы Cu–Ni–S–O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, рассчитанный с использованием теории совершенных ионных расплавов

Исследование образцов системы Cu–Ni–S–O, выплавленных при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволило обнаружить все виды конденсированных фаз, представленных на рис. 3.4.14. Особый интерес переставляют результаты изучения области с высоким (близким к максимальному) содержанием серы в металлическом расплаве. Металл, соответствующий этим составам содержит, помимо растворённого в медной матрице никеля (в наших экспериментах содержание никеля около 3 мас. %), различной величины и формы частицы сульфида меди, практически соответствующего стехиометрическому соотношению Cu_2S – 66-67 ат. % меди и 33-34 ат. % серы. Примеры такого рода включений показаны на рис. 3.4.15 и 3.4.16. Имеющаяся информация о соотношениях растворимостей серы в жидкой и твёрдой меди позволяет предположить, что мелкие включения сульфида выделились в ходе кристаллизации меди. Однако большие включения (такие как показаны, например, на рис. 3.4.16) вероятно в виде капель сульфидного расплава существовали ещё в медном расплаве.

Именно на поверхности таких глобулярных включений были обнаружены покрывающие их слои смеси сульфидов никеля и меди. На рис. 3.4.17 представлена микрофотография, демонстрирующая нахождение слоя смеси сульфидов никеля и меди на поверхности крупного включения Cu_2S в составе образца металла системы Cu–Ni–S–O. На фотографию наложены кривые, отражающие содержание различных элементов вдоль прямой (показана желтым цветом), проходящей через фазы. Красная линия – медь, синяя – сера, зелёная – никель. Состав

слоя, определённый в одной из точек исследованного слоя – $[S] = 37,34$ ат. %, $[Ni] = 37,40$ ат. %, $[Cu] = 25,27$ ат. %.

Можно предположить, что данный слой сформировался в ходе кристаллизации образца в результате вытеснения легкоплавкого сульфида никеля из сульфидного включения к поверхности раздела с металлом.

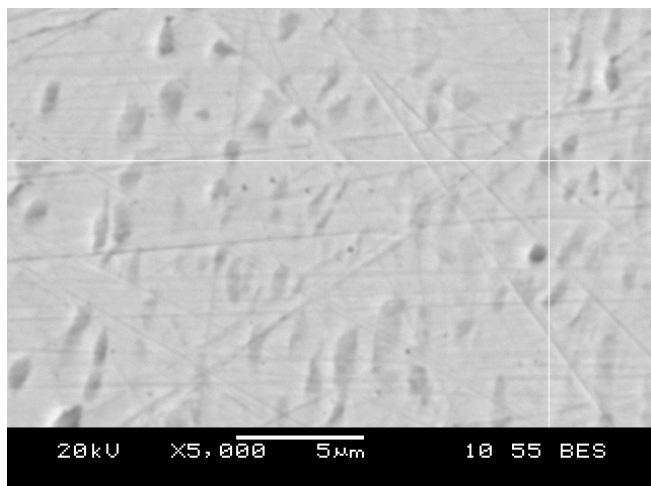


Рис. 3.4.15. Микрофотография мелких включений Cu_2S , обнаруженных в составе образца металла системы Cu–Ni–S–O

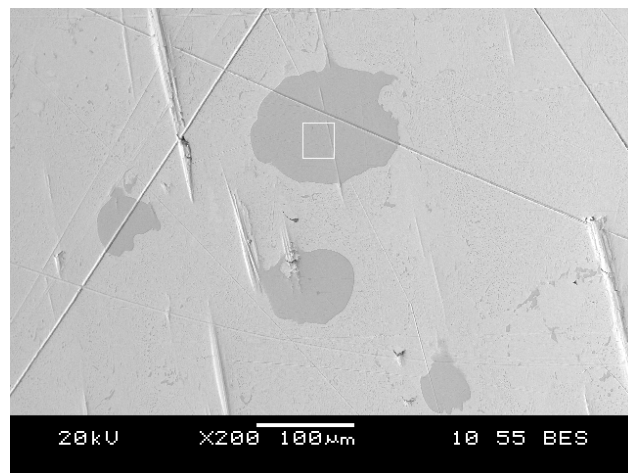


Рис. 3.4.16. Микрофотография крупных включений Cu_2S , обнаруженных в составе образца металла системы Cu–Ni–S–O

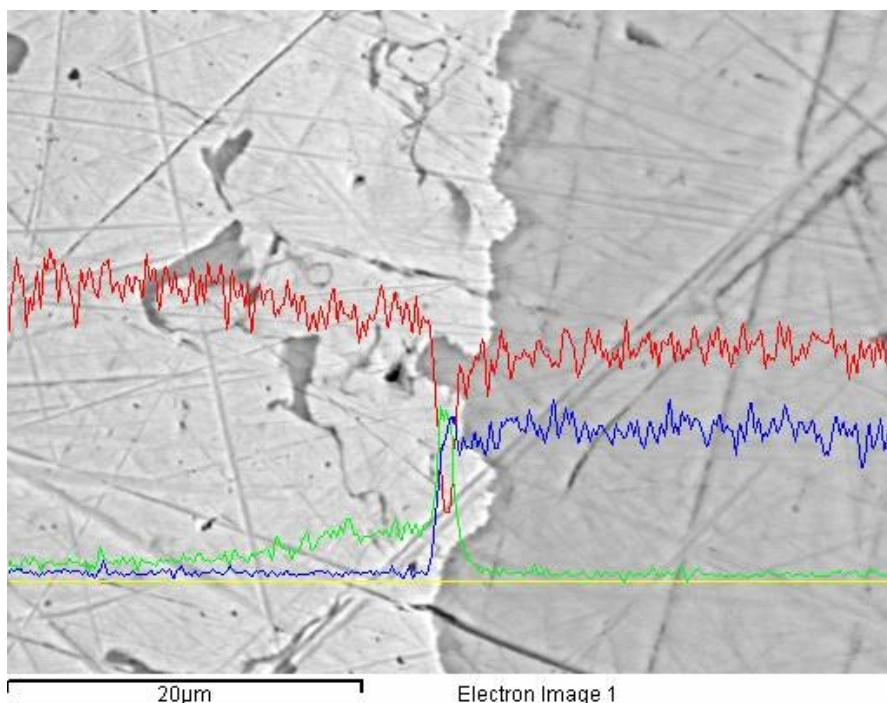


Рис. 3.4.17. Микрофотография, демонстрирующая нахождение слоя смеси сульфидов никеля и меди на поверхности крупного включения Cu_2S в составе образца металла системы Cu–Ni–S–O. На фотографию наложены кривые, отражающие содержание различных элементов вдоль прямой (показана желтым цветом), проходящей через фазы. Красная линия – медь, синяя – сера, зелёная – никель

В пользу этого предположения говорит факт обнаружения небольшого количества включений с участием сульфида никеля в объёме больших включений чистого сульфида меди (пример на рис. 3.4.18).

Однако некоторое количество включений на основе сульфида никеля обнаруживается и в объеме металла вне видимой связи с включениями Cu_2S . Пример такого рода включения представлен на микрофотографии рис. 3.4.19. Представленное на этом рисунке включение, хотя и находится близко от границы глобуля Cu_2S , внешне с ним не связано.

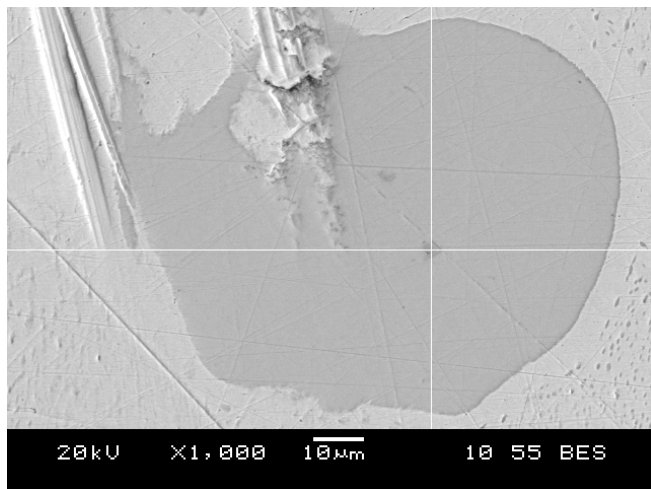


Рис. 3.4.18. Микрофотография, демонстрирующая нахождение небольших включений с участием сульфида никеля в объеме крупного включения Cu_2S в составе образца металла системы Cu-Ni-S-O . Состав включения по данным рентгеноспектрального анализа – $[\text{S}] = 39,12$ ат. %, $[\text{Ni}] = 57,14$ ат. %, $[\text{Cu}] = 3,73$ ат. %

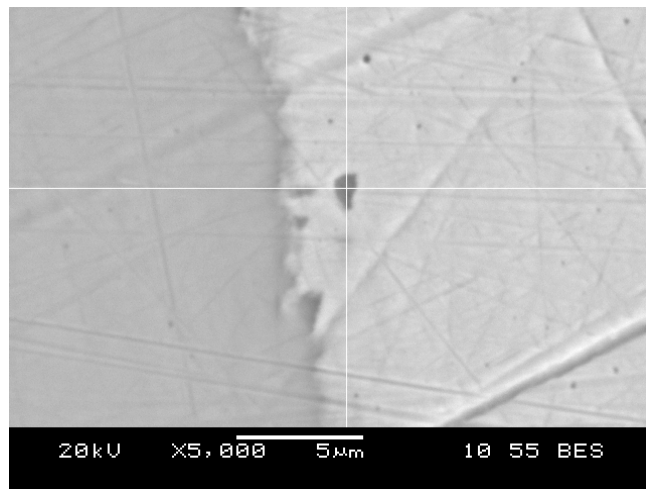


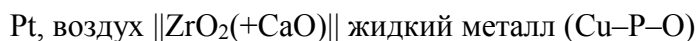
Рис. 3.4.19. Микрофотография, демонстрирующая нахождение небольших включений с участием сульфида никеля в объеме металла в составе образца системы Cu-Ni-S-O . Состав включения по данным рентгеноспектрального анализа – $[\text{S}] = 31,03$ ат. %, $[\text{Ni}] = 47,50$ ат. %, $[\text{Cu}] = 21,47$ ат. %

3.5. Системы с участием фосфора

3.5.1. Система 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 [90] считает возможным образование газообразных продуктов раскисления меди фосфором в виде P_2O_5 (или P_4O_{10}). В работе [107] указывается возможность образования $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (или CuPO_3). Наконец, согласно данным, приведенным в работе [16], наиболее вероятным продуктом раскисления является $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (или $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Для прояснения вопроса о продуктах раскисления нами использован метод построения ПРКМ.

Говоря о термодинамических исследованиях системы Cu–P–O, авторы обзоров часто упоминают результаты работы Janke и Fischer [382]. Методом э.д.с. с использованием ячейки



изучено влияние добавок фосфора на активность кислорода в жидкой меди (и никеле).

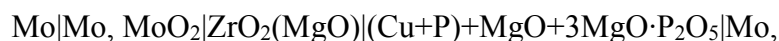
Было показано, что активность кислорода в меди уменьшается уже при малых добавках фосфора. Зависимость параметра взаимодействия при содержания фосфора в металле до 2 % выражается уравнениями:

$$e_{\text{O}}^{\text{P}} = -5,91[\%P] + 10,34[\%P]^2 - 6,80[\%P]^3 + 1,48[\%P]^4 \text{ при } 1150^\circ\text{C и}$$

$$e_{\text{O}}^{\text{P}} = -2,48[\%P] + 3,71[\%P]^2 - 2,01[\%P]^3 + 0,36[\%P]^4 \text{ при } 1600^\circ\text{C.}$$

Однако при упрощенных расчетах при содержаниях фосфора до 0,1 % рекомендуется пользоваться значениями параметров взаимодействия $e_{\text{O}}^{\text{P}} = -5,91$ (1150°C) и $e_{\text{O}}^{\text{P}} = -2,48$ (1600°C).

Позднее исследователи из Японии в своих работах [383, 384] при помощи кислородного концентрационного гальванического элемента



определили парциальное давление кислорода и активность фосфора в медном расплаве, находящемся в равновесии со шлаком ($\text{MgO} + 3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) в равновесной системе:



при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, а также рассчитали активность P_2O_5 в шлаке. Согласно полученным результатам соотношения между содержанием в металле фосфора и парциальным давлением O_2 описываются прямолинейными зависимостями. При содержании фосфора в жидкой меди менее 1 мас. % растворы подчиняются закону Генри. Рассчитанное значение изменения свободной энергии реакции

$$1/2\text{P}_2(\text{газ}) = \text{P}(\% \text{ в жидкой Cu})$$

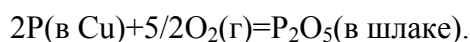
$$\Delta G^0 = -130\,000 + 4,1T \text{ Дж/моль.}$$

Полученное авторами [383] значение активности P_2O_5 в шлаках $\text{MgO--P}_2\text{O}_5$, насыщенных MgO , при 1400°C составляет $10^{-14,4}$.

Другая группа японских авторов [385] изучала медно-фосфатные шлаки $\text{Cu}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$, находящиеся в равновесии с материалом тигля (SiO_2) и медным расплавом при 1200°C . Парциальное давление O_2 над расплавами определялось методом э.д.с. с твёрдым электролитом на основе ZrO_2 . После закалки определялись концентрации компонентов металлической фазы и шлака. Содержание кислорода в медном расплаве уменьшается с увеличением содержания P_2O_5 в шлаке и при 39% P_2O_5 становится меньше $3 \cdot 10^{-3} \%$. Согласно Oishi и др. активность Cu_2O в двойных шлаках $\text{Cu}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ должна характеризоваться сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Указания относительно термодинамических характеристик фосфора, растворённого в медном расплаве и находящегося в равновесии с оксидным расплавом, содержатся также в работе [386]. Автор использовал свой вариант метода измерения активности P_2O_5 при температурах ниже $1450^\circ C$.

В тигле из MgO или из Mo расплавляли медь и шлак $MgO-P_2O_5$. В качестве твёрдого электролита использовался ZrO_2 , стабилизированный MgO . В качестве электрода сравнения использовали $Mo + MoO_2$. Таким образом, исследовали равновесие реакции



Активность P_2O_5 при $1400^\circ C$ согласно [386] характеризуется следующим значением:

$\lg a_{P_2O_5} = -14,36$. В работе определены также зависимости $\lg a_{P_2O_5}$ от $x_{P_2O_5}$ и $\lg p_{O_2}$ от $\lg [\% P]$.

В ходе исследования взаимодействия флюсов, содержащих оксид фосфора, с медью и медно-хромовыми расплавами Л. М. Орловой и В. А. Измайловым [387] высказано мнение, что допустимые концентрации P_2O_5 во флюсах не должны превышать 40%. Такие выводы сделаны авторами по результатам проведённого термодинамического анализа возможности применения фосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов в качестве компонентов флюсов при выплавки медных сплавов. Взаимодействие оксидных флюсов с медью исследовано также экспериментально. Продемонстрировано, что концентрация P_2O_5 оказывает влияние на уровень насыщения меди фосфором.

Таким образом, краткий и неполный обзор работ, посвящённых термодинамическому описанию процессов взаимодействия в системе $Cu-P-O$, свидетельствует как о достаточно большом объёме материала, полученного в ходе проведённых исследований, так и об актуальности дальнейших исследований в данной области, в частности, исследований, направленных на обобщение и систематизацию данных о фазовых равновесиях, реализующихся в этой системе.

Результаты нашего расчета составов металла, находящегося в равновесии с одной или несколькими оксидными фазами, представлены на рис. 3.5.1 в виде ПРКМ 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 [388], 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 ПРКМ 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 [142]. 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 (см. рис. 3.5.2).

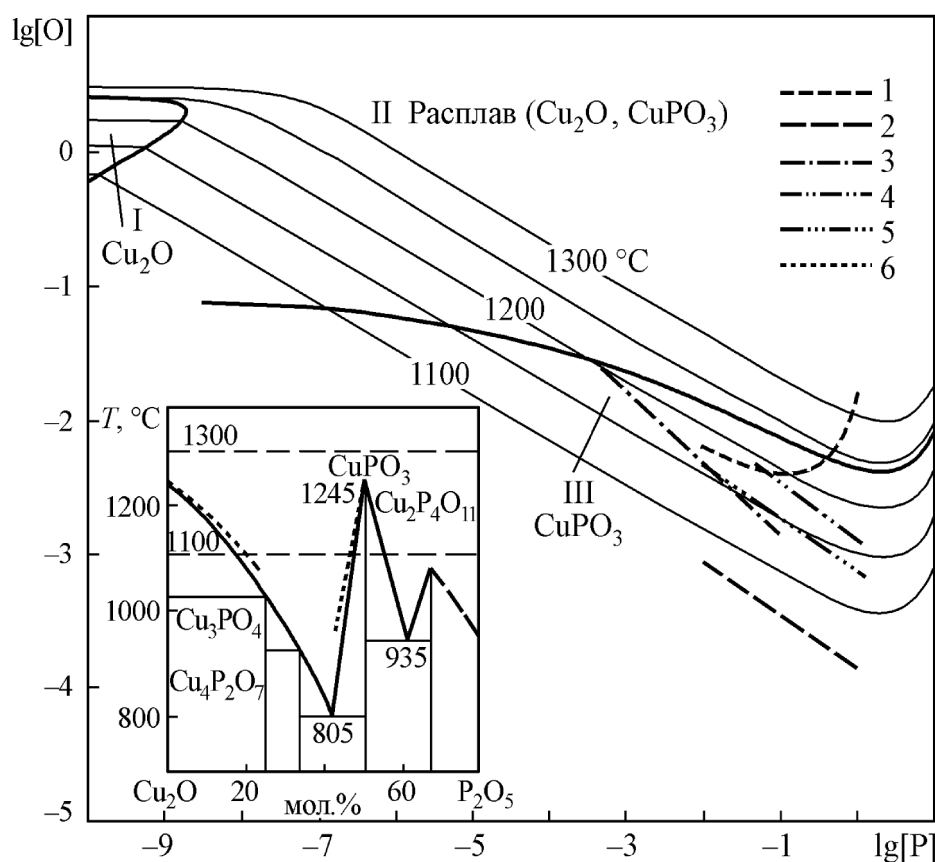


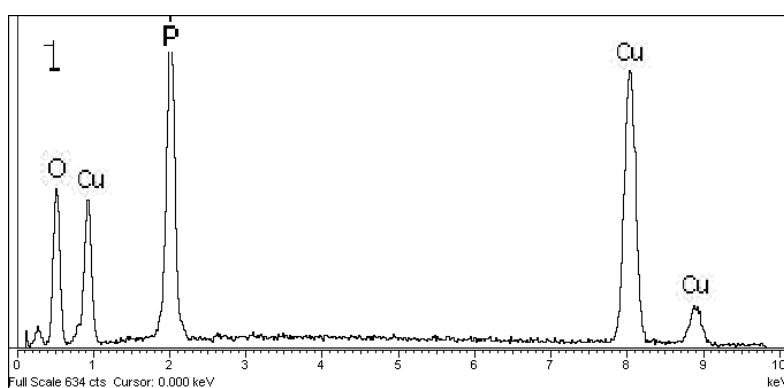
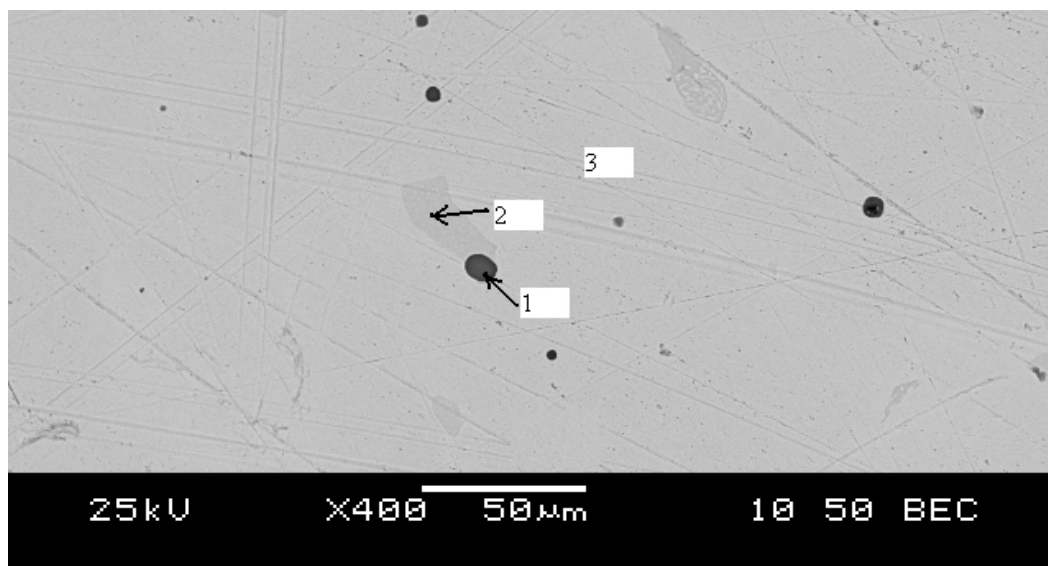
Рис. 3.5.1. ПКМ системы Cu–P–O и диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ [389].

Данные о растворимости фосфора и кислорода в меди при их совместном присутствии, 1200 °C:

- 1 – по данным авторов работы [142];
- 2 – по данным В. Бекера, представленным в работе [16];
- 3 – по данным А. Михаэля и др., представленным в работе [99];
- 4 – по данным А. Фрохберга и др., представленным в работе [99];
- 5 – по данным М. Ольсена, представленным в работе [99].
- 6 – Результаты расчета линии ликвидус в системе $\text{Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

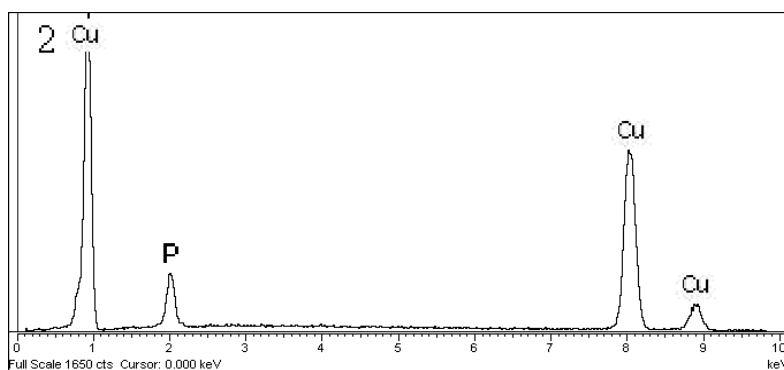
3.5.2. Системы Cu–Zn–P–O и Cu–Pb–P–O

С увеличением числа элементов в металлическом расплаве картина фазовых равновесий осложняется. На рис. 3.5.3 представлены рассчитанные в ходе работы изотермические разрезы ПКМ системы Cu–Zn–P–O для температур 1100 (рис. 3.5.3 а), 1200 (рис. 3.5.3 б) и 1300 °C (рис. 3.5.3 в), а на рис. 3.5.4 – построенные в процессе работы разрезы ПКМ системы Cu–Pb–P–O для температур 1100 и 1200 °C.



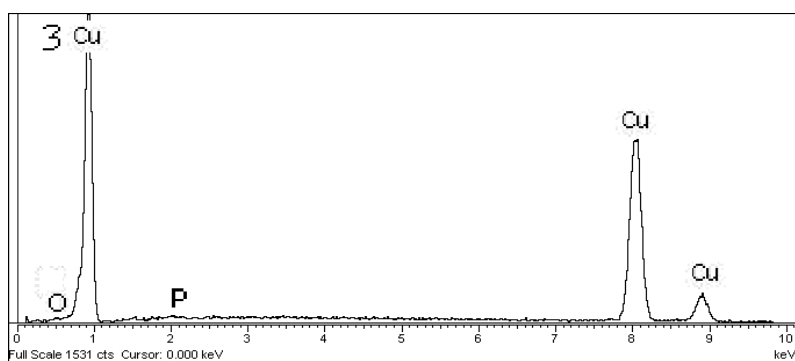
1 – включение CuPO_3

	мас. %	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)

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



3 – металл

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

Рис. 3.5.2. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз
для системы Cu–P–O

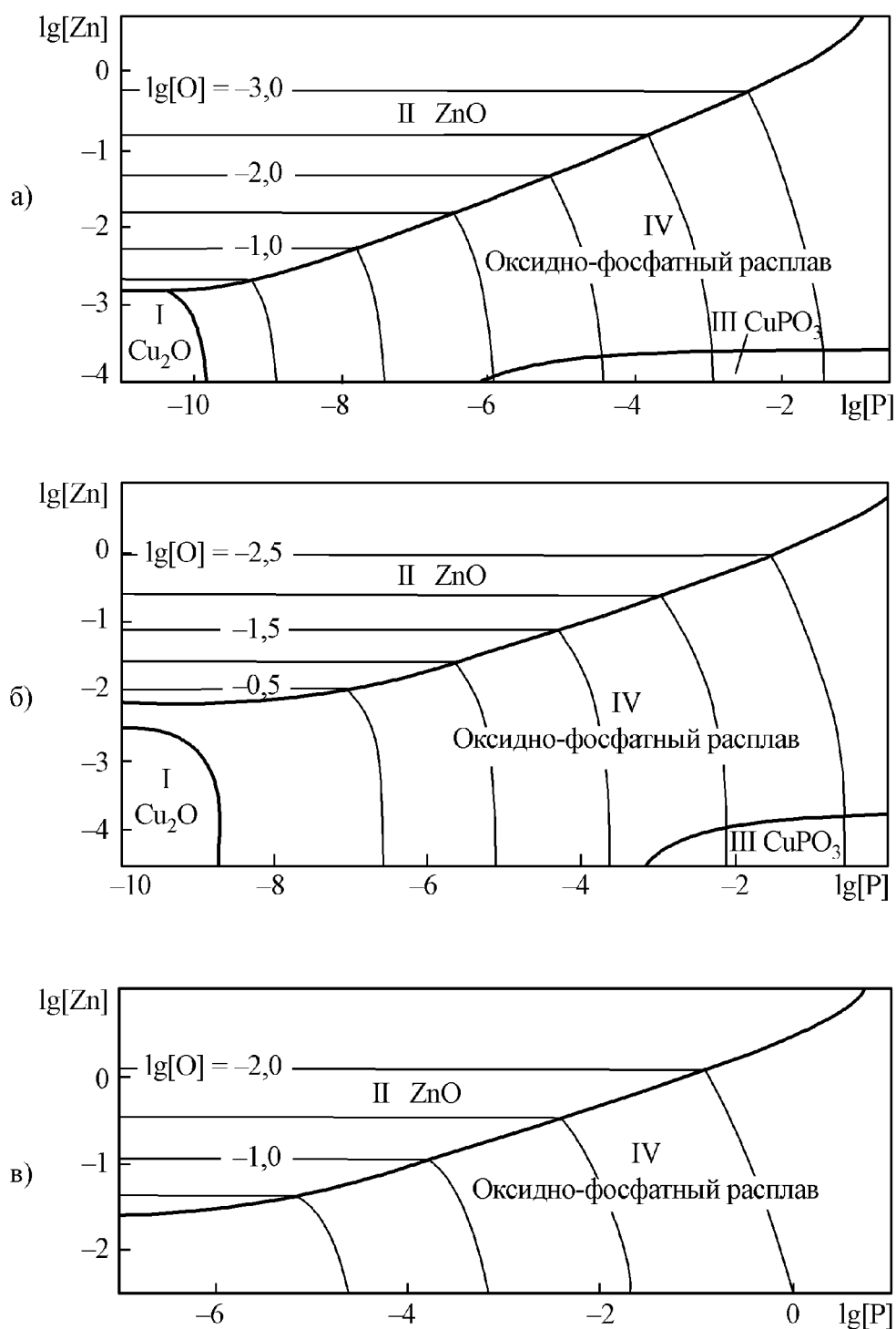


Рис. 3.5.3. Изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Zn–P–O [390]:
а) $T = 1100\text{ °C}$; б) $T = 1200\text{ °C}$ в) $T = 1300\text{ °C}$

Для расчета активностей компонентов неметаллического расплава использовалось приближение теории совершенных ионных расплавов. 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 Cu–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–

P_2O_5 , $PbO-P_2O_5$ из справочника [259], а также диаграмма системы $Cu_2O-P_2O_5$ из справочника [388].

На диаграммах системы $Cu-Zn-P-O$ 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 $CuPO_3$, и в области IV – с оксидно-фосфатным расплавом этой системы.

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

Применим построенные диаграммы для анализа процесса легирования фосфором содержащих цинк (в количестве 3–7 %) бронз. Согласно [16], сразу после введения лигатуры (фосфористой меди) на поверхность металла (в работе использовались сплавы $BrO5Ц5C5$, $BrO3Ц7C5H1$ и $BrO8Ц4$) фосфор растворяется в сплаве, после чего зеркало жидкого металла в этом месте на некоторое время очищается от шлака.

Затем цинк интенсивно испаряется и “окисляется до ZnO , которая задерживается в шлаке. Шлак в результате становится рыхлым, с небольшим количеством королек меди, и легко снимается с поверхности металла” [16, с. 48]. 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 жидкого шлака, он способствует всплыванию и ассимилирует частицы ZnO , отделяя их от меди. В результате даже относительно небольшие количества добавленного в металл фосфора способствуют очистке металла от включений ZnO и как следствие – резкому повышению содержания в шлаке ZnO и снижению потерь меди со шлаком (эффект, отмеченный в работе [16]).

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. 3.5.3 б), на поверхности становятся заметны капли жидкого шлака [16].

На изотермических разрезах ПРКМ, построенных для системы $Cu-Pb-P-O$ (рис. 3.5.4), 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.

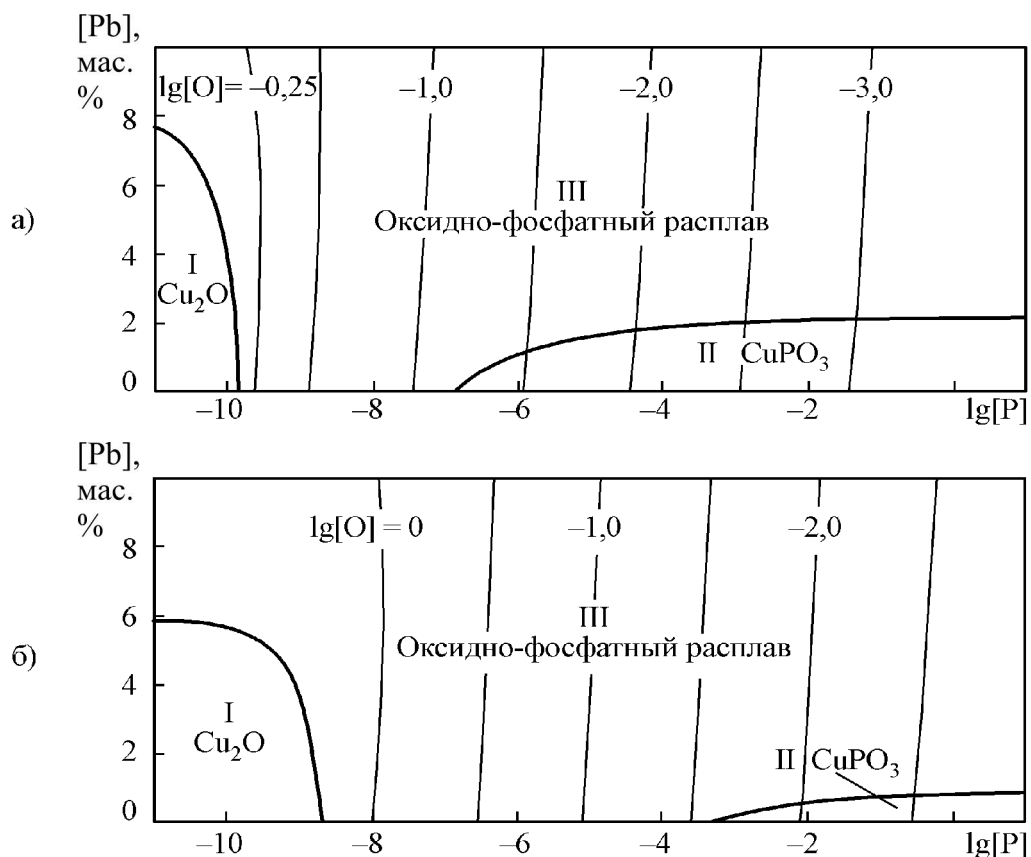


Рис. 3.5.4. ПКМ системы Cu–Pb–P–O [390]:

а) $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.6. Основные результаты и выводы

1) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системах “медный расплав – сопряжённые сложные (главным образом оксидные) фазы”. Предложены самосогласованные наборы скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах такого рода. Предложенные данные включают в себя температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка, характеризующих взаимодействие элементов, растворённых в металлических расплавах на основе меди. Помимо этого, сформированная база включает в себя температурные зависимости констант равновесия процессов (в большинстве случаев – химических реакций), протекающих между компонентами металлического расплава и сопряжёнными с ним различными (как

правило – сложными) фазами. Компонентами базы термодинамических данных являются также представленные в работе совокупности подобранных параметров некоторых модельных теорий строения неметаллических расплавов.

2) С использованием приближения теории совершенных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус неметаллических систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$ (где R_nO_m – ZnO , CoO , FeO , Fe_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2), $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Посредством приближения теории субрегулярных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус оксидных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$ (где R_nO_m – SnO_2 , PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3), $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}$.

С помощью модифицированных уравнений Маргулеса третьего порядка и выбранного в ходе работы набора параметров рассчитаны координаты диаграмм состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

3) Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём построены ПРКМ систем на основе меди – $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Ni , Sn , Zn , Co , Fe , Pb , As , Sb , Bi , Si , Al , Ca , Mg , S , P), $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{P}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{P}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$.

4) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для систем $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Ni , Sn , Zn , Co , Fe , Pb , Sb , Bi , Si , Al , S , P), $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах этих систем при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями.

5) С помощью построенных ПРКМ проанализированы разнообразные технологические процессы, связанные с нахождением сложных металлических расплавов в равновесии с различными конденсированными фазами и газом. К числу этих процессов относятся, в частности, огневое (пиromеталлургическое) рафинирование черновой меди, второй этап конвертирования медного штейна, раскисление меди и медных сплавов, процесс выплавки медных сплавов, процесс получения внутреннеокисленных дисперсноупрочнённых композиционных материалов системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{O}$ (включая материалы с нанодисперсным упрочнением).

4. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РАСПЛАВЫ

КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

4.1. Системы, включающие расплав кобальта

Несмотря на относительную редкость в сравнении с другими элементами подгруппы железа, кобальт широко используется в ходе выплавки специальных сталей и сплавов. 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 [391].

Примерами таких процессов являются, в частности, восстановление кобальта при электроплавке кобальтовых руд и штейнов цветной металлургии, а также окислительное рафинирование и раскисление кобальта [392].

Изучение происходящих при этом взаимодействий (в частности, их термодинамических аспектов) в металле, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами, интересно как с практической, так и с теоретической точки зрения.

Тем не менее, количество работ, посвящённых термодинамике взаимодействия компонентов кобальтового расплава, невелико. И при этом большая часть работ относится к исследованию различных прикладных аспектов взаимодействия в двухэлементных системах. К числу такого рода работ относится, например [393], авторы которой приводят результаты восстановительной плавки закиси-окси кобальта в электродуговой печи постоянного тока, полученные в ходе анализа отходящих газов.

Авторами работы [394] для получения информации о термодинамических особенностях поведения компонентов жидкого кобальта, содержащего серу и кислород, использован метод испарения в глубокий вакуум. Метод позволяет определять одновременно давление пара и коэффициент испарения компонентов. В ходе экспериментов определены значения давления насыщенного пара и коэффициенты испарения кобальта, серы или кислорода, и сульфида или закиси кобальта.

В работе [395], опираясь на экспериментальные данные о давлении насыщенных паров кобальта (и никеля) над расплавами с углеродом, рассчитаны парциальные молярные энтальпии, энергии Гиббса и энтропии растворения углерода в металле при 1500, 1600 и 1700°C. Полученные значения по данным авторов указывают на отсутствие заметных аномалий при образовании растворов Co–C. Исследованию растворимости углерода в расплавах на основе кобальта посвящена и работа [396].

Экспериментальные данные термодинамических параметров двойных и тройных сплавов кобальта, опубликованные к середине 70-х гг. XX века были обобщены в работе [397]. Некоторые данные из этой работы можно найти в книге [180].

Редким и интересным примером работ, направленных на исследование фазовых равновесий в системах, сопряжённых с расплавами на основе кобальта, является исследование, описанное в статье [398]. Основываясь на опубликованных термодинамических данных, построена диаграмма раскисления кобальта ванадием при содержании ванадия до 10 ат. % и температуре 1600°C. Поскольку авторам не удалось найти данных о термодинамических параметрах сплавов кобальта и ванадия, активность ванадия при содержании его в сплаве 1 ат.% и 3 ат.% определялась экспериментально с использованием гальванической ячейки с твёрдым электролитом. Показано, что активность кислорода в металлических расплавах системы Co–V–O снижается в последовательности сопряжённых с металлом фаз: CoO–CoV₂O₄–V₂O₃–V_{1+x}. По данным авторов [398] расчетное содержание кислорода в сплавах с 1 ат.% и 3 ат.% ванадия, находящихся в равновесии с V₂O₃, удовлетворительно согласуется с определенным в ходе эксперимента.

Среди работ, посвящённых исследованию взаимодействия кислорода с расплавами на основе кобальта, нельзя не отметить статью Б. Ф. Белова и И. А. Новохатского [94].

Авторами с помощью метода фазовых равновесий определены пределы растворимости кислорода в расплаве кобальта для интервала температур 1510–1700°, а также получены термодинамические характеристики процессов распределения элементов между конденсированными фазами в системах Co–Al–O и Co–Si–O. Помимо прочего, результатами исследования стали диаграммы раскисления кобальта алюминием и кремнием, которые позволяют определить фазовый состав продуктов раскисления в зависимости от температуры (из интервала 1493–1700°C) и содержания в металле алюминия (или кремния) и кислорода (рис. 4.1). Т.е. практически, как отмечалось ранее, построены ПРKM систем Co–Al–O и Co–Si–O.

На рисунке, отражающем ПРKM системы Co–Al–O, в области левее линии а–б отражены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом кобальта (CoO), правее линии в–г – составы металла, находящегося в равновесии с Al₂O₃. Между линиями а–б и в–г находится область равновесия металла с тройным соединением CoAl₂O₄. На рисунке, отражающем ПРKM системы Co–Si–O, в области I определены составы металла, равновесного с CoO, в области II – с расплавом оксидов кремния и кобальта. Область III демонстрирует составы металла, равновесного с SiO₂.

Необходимо отметить, что результаты авторов [94] по системе Co–Si–O противоречат данным Н. Нгуен, В.И. Явойского и др., приведённым в книге [197]. Согласно последним, например, при температуре 1600°C и содержании кремния в металле 1 мас. % растворимость

кислорода в кобальте составляет 0,0005 мас. %. По Белову и Новохатскому (рис. 4.1) эта величина порядка 0,01 мас. %. Последняя величина, по-видимому, завышена. В пользу такого предположения говорит то, что, как известно кобальт (как и никель) обладает несколько меньшим сродством к кислороду, чем железо. И, следовательно, кремний в расплаве кобальта должен обладать даже большей раскислительной способностью, чем в железе. Существуют достаточно надёжные данные о том, что максимальное содержание кислорода в однопроцентном растворе кремния в железе при 1600°C составляет величину порядка 0,0045 мас. %. Учитывая вышесказанное, для кобальта следует ожидать более низкого значения содержания кислорода в однопроцентном растворе кремния (как, например, у Нгуен и др.).

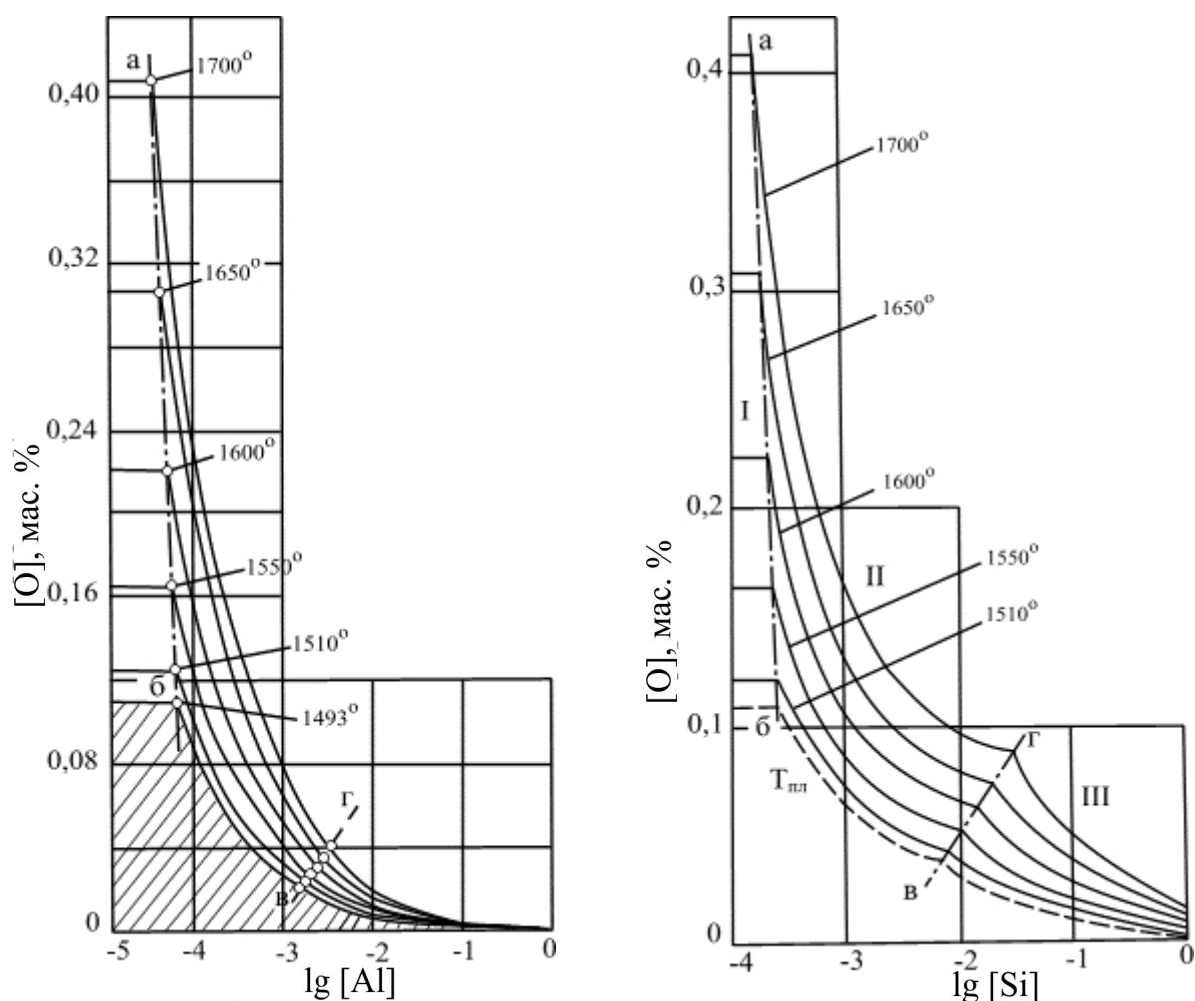


Рис. 4.1. ПРКМ систем Co–Al–O и Co–Si–O по данным Б.Ф. Белова и И.А. Новохатского [94]

Можно предположить, что избранная авторами [94] методика экспериментального исследования не позволила в ходе эксперимента достичь равновесия в системе Co–Si–O. Сомнения в адекватности методики заставляют с осторожностью относиться и к результатам, полученным указанными авторами для системы Co–Al–O.

Экспериментальному исследованию фазовых равновесий в системе Co–Al–O посвящена и работа [399]. Для интервала температур 1497–1702°C определялось содержание кислорода в

кобальтовом расплаве, находящемся в равновесии с $\text{CoO} \cdot (1+x)\text{Al}_2\text{O}_3$ (алюминатом кобальта) и Al_2O_3 .

Эксперименты проводились в печи сопротивления в атмосфере аргона. В алундовом тигле расплавлялось ~50 г Со и, когда требовалось, ~2,5 г шпинели. Расплав периодически перемешивался. Время выдержки варьировалось от 1,5 до 64 ч.

Согласно [399] зависимость концентрации растворённого в кобальте кислорода от температуры имеет вид:

$$\lg [\text{O}]_{\text{Со, ат. \%}} = -10\,400/T + 4,64(\pm 0,08).$$

Особое внимание исследователи уделили изучению состава шпинели. Согласно полученным результатам параметр «х» изменялся от 0,22 при 1497 до 0,28 при 1702°C. Определено значение кислородного потенциала, при котором сосуществуют кобальт, алюминат кобальта и Al_2O_3 , а также значение изобарно-изотермического потенциала реакции образования нестехеометрического алюмината кобальта.

Интересные данные относительно системы $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ содержатся в книге Б. В. Линчевского [197]. Согласно приведённым данным (полученным В.И. Артемьевым и др.) для 1600°C минимальное содержание кислорода при раскислении кобальта углеродом (0,001 %) наблюдается при 0,6 мас. % углерода.

Опираясь на описанные выше подходы, в настоящей работе поставлена задача проведения термодинамического анализа систем $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{C}-\text{Si}-\text{O}$ в области температур 1500–1600 °C, при содержании кобальта в системе более 90 %, путем построения поверхностей растворимости компонентов в металле для этих систем. Термодинамические константы, использованные в ходе работы, сведены в табл. 5 и 6 приложения 1. Большая часть этих значений заимствована из работы [90], другие рассчитаны нами с использованием данных, приводимых в этой же работе.

4.1.1 Системы $\text{Co}-\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$

На рис. 4.2 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) на плоскость составов системы $\text{Co}-\text{Si}-\text{O}$, 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. Аналогичная 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. Область III демонстрирует составы металла, равновесного с кремнеземом.

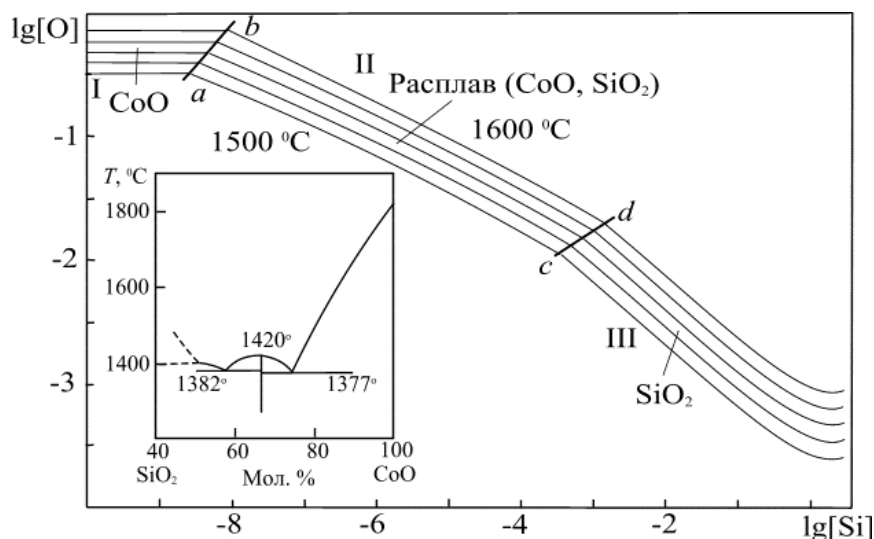


Рис. 4.2. ПРКМ системы
Co – Si – O [400]

На рис. 4.3 построена проекция поверхности растворимости кислорода в металле (ПРКМ) на плоскость составов системы Co – Al – O и изотермы растворимости кислорода с алюминием в жидком кобальте.

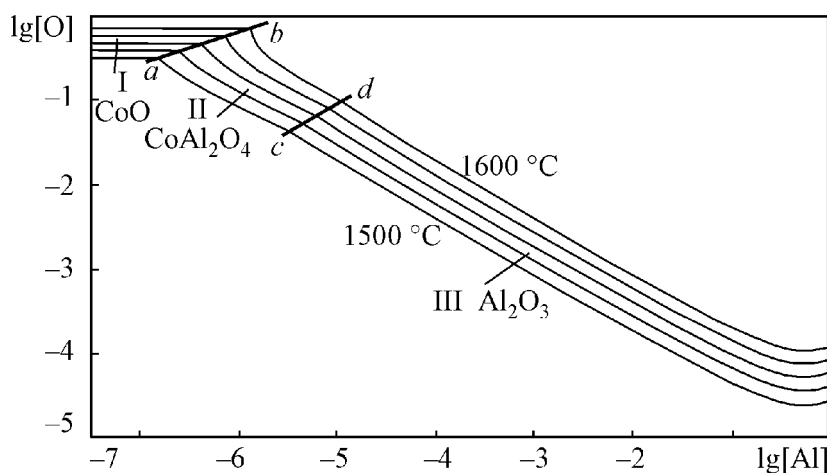


Рис. 4.3. ПРКМ системы
Co – Al – O [400]

Линия ab показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и твердой шпинелью (CoAl_2O_4). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом кобальта, в области II – со шпинелью CoAl_2O_4 . 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 .

4.1.2. Системы Co–C–O и Co–Si–C–O

На рис. 4.4 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 0,1 атм. Во втором случае оно равняется 1 атм. Результаты расчета представлены на рис. 4.4. В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO, в

области II – с газовой фазой (CO , CO_2). Содержание CO_2 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 $a'b'$).

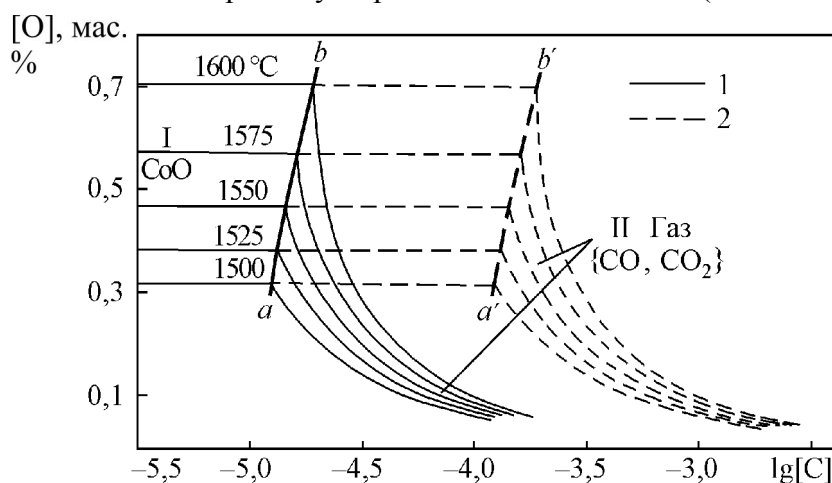


Рис. 4.4. ПРКМ системы Co-C-O [400]:
1 – суммарное давление оксидов углерода 0,0101 МПа;
2 – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа

Рассмотренная диаграмма является ключевой для изучения более сложных систем. 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 ПРКМ этой системы. При определении координат ПРКМ были совместно проанализированы все возможные реакции между кислородом, кобальтом, кремнием и углеродом. На рис. 4.5 представлено изотермическое сечение ПРКМ при 1550 °C и суммарном давлении оксидов углерода 1 атм.

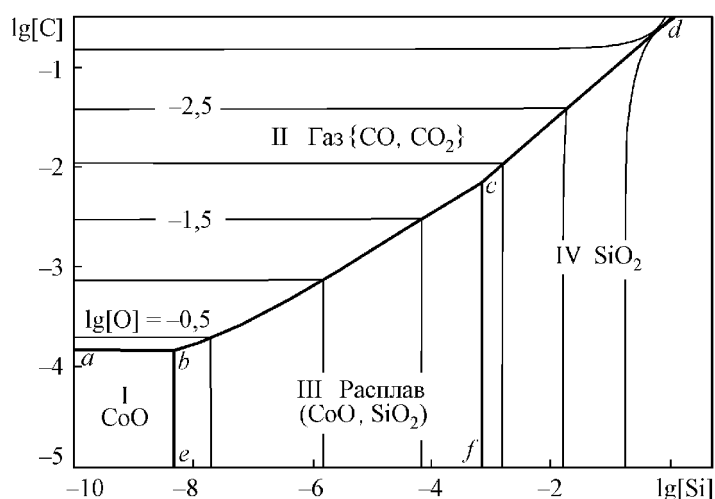


Рис. 4.5. Изотермический разрез ПРКМ системы Co-Si-C-O при 1550 °C и суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа [400]

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 ce 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.

4.2. Системы, включающие расплав никеля

Жидкий никель и его сплавы, выплавленные на воздухе, относятся к расплавам, для которых необходимо раскисление. В качестве реагентов для раскисления могут быть использованы элементы с большим сродством к кислороду, чем никель. К числу таких элементов относятся, в частности, углерод, кальций и алюминий [90, 202]. С другой стороны термодинамика взаимодействия в системах вида Ni-Me-C-O интересна с точки зрения восстановления никеля из оксидных расплавов (А. Н. Ватолин [401–403]).

Настоящая часть исследования была посвящена проведению термодинамического анализа систем Ni-C-O , Ni-Ca-O , Ni-Al-O , Ni-Si-O , Ni-Ca-C-O , Ni-Si-C-O и Ni-Al-C-O в области температур 1500...1800 °С при содержании никеля в системах более 90% путём построения ПРКМ, а также экспериментальному изучению результатов образования включений сложных веществ в процессе взаимодействия компонентов жидкого никеля.

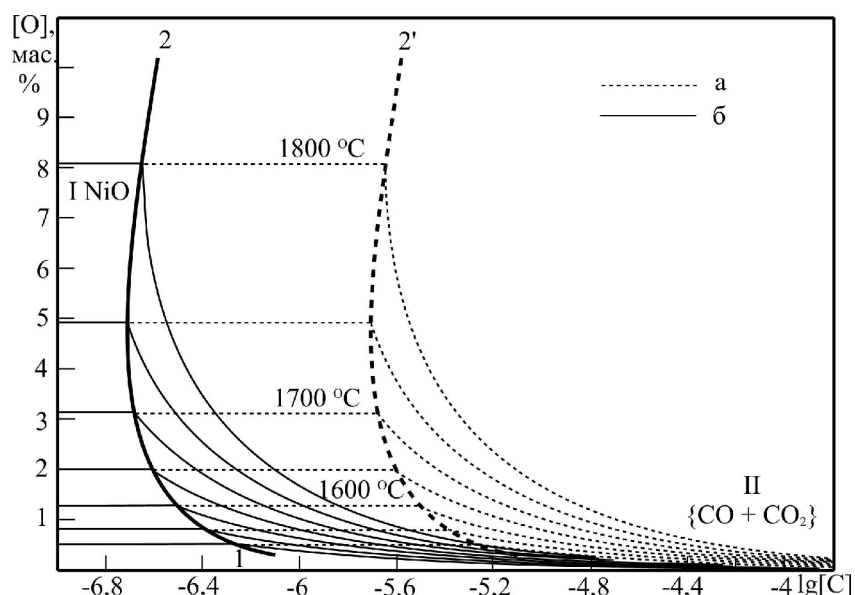
Термодинамические константы, использованные в ходе построения ПРКМ, сведены в табл. 7 и 8 приложения 1. Большая часть этих значений заимствована из работы [90]. Константы, характеризующие взаимодействие в системе Ni-O , получены в процессе обработки данных Neumann, Zhong и Chang о диаграмме состояния этой системы [139]. Зависимости для системы Ni-Ca-O получены с использованием результатов работы [404].

4.2.1. Системы Ni-C-O , Ni-Ca-O , Ni-Al-O , Ni-Ca-C-O и Ni-Al-C-O

ПРКМ системы Ni-C-O рассчитана для двух вариантов состава газовой фазы [405]. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 1 атм. Во втором случае оно равняется 0,1 атм. Результаты расчета представлены на рис. 4.6. В области I заданы составы металла, равновесного с твёрдым NiO , в области II – с газовой фазой (CO , CO_2). На линии 1–2 определены составы металла, равновесного с жидкими оксидами и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу 1–2 в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле.

На рис. 4.7 построена ПРКМ системы Ni-Ca-O [405], изотермы растворимости кислорода и кальция в жидком никеле. Поскольку рассматриваемый интервал температур характеризуется наличием в системе оксидного расплава [259], для расчёта ПРКМ потребовалось рассчитать диаграмму состояния двойной оксидной системы NiO-CaO (вставка на рис. 4.7). В качестве исходных данных в ходе расчёта использованы данные М. Tikkanen, на которые ссылаются составители справочника [259]. Согласно представленным данным в этой системе существуют достаточно обширные области твёрдых растворов NiO в CaO и CaO в NiO . Это необходимо учитывать при расчёте. Для расчёта активностей компонентов твёрдых растворов и расплава в системе NiO-CaO использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов.

Рис. 4.6. ПРКМ системы
Ni–C–O:
а – суммарное давление
оксидов углерода 0,1013 МПа
б – суммарное давление
оксидов углерода 0,01013
МПа [405]



Линия 1–2 показывает составы металла, находящегося в равновесии с твёрдыми растворами NiO в CaO и CaO в NiO. Линия 2–3 демонстрирует составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым раствором CaO в NiO и жидким расплавом оксидов никеля и кальция. Линия 2–4 показывает составы металла, равновесного как с оксидным расплавом, так и твёрдым раствором NiO в CaO.

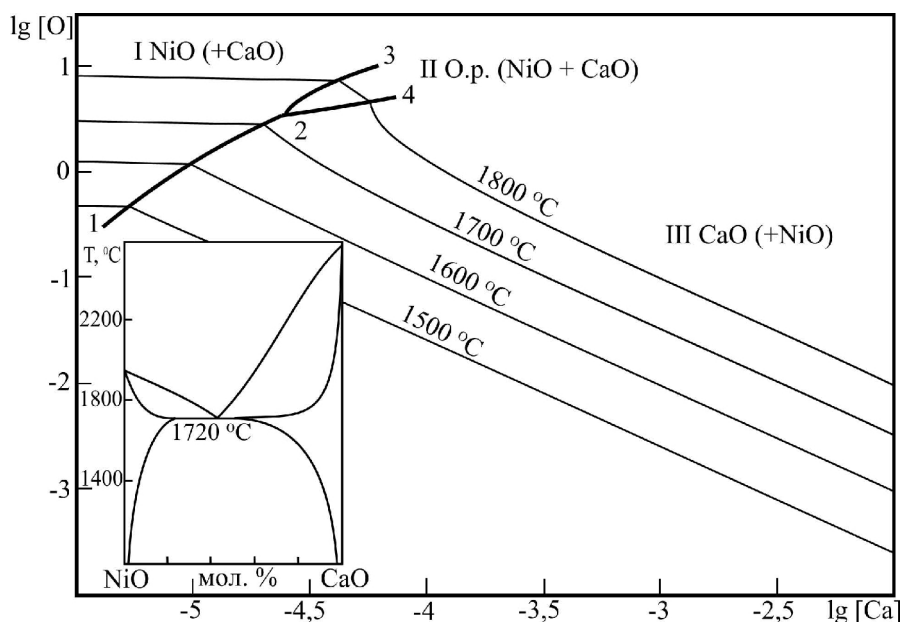


Рис. 4.7. ПРКМ
системы Ni–Ca–O [405]

На рис. 4.8 представлены результаты расчёта ПРКМ системы Ni–Al–O [405].

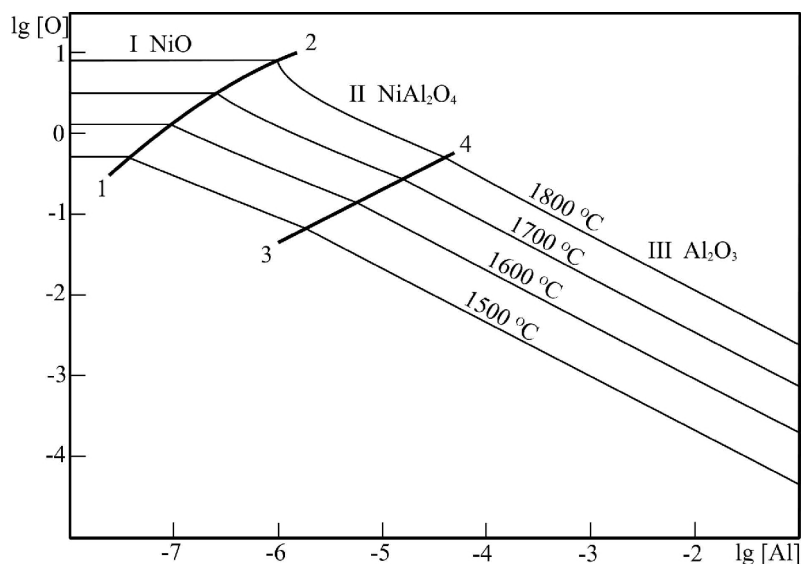
В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым раствором на основе оксида никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии с расплавом оксидов кальция и никеля. Область III демонстрирует составы металла, равновесного с твёрдым раствором на основе оксида кальция.

Линия 1–2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым NiO и твёрдой шпинелью (NiAl₂O₄). В области I определены составы металла, находящегося в

равновесии с твердым оксидом никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью NiAl_2O_4 . Линия 3–4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твёрдым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым Al_2O_3 .

Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в никеле, позволяют проектировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

Рис. 4.8. ПРКМ
системы Ni–Al–O [405]



Для анализа реальных металлургических систем необходимо, однако, учитывать, что последовательность окисления примесей, температурный режим плавки, раскисленность никелевого расплава во многом определяются соотношением между содержащимся в нём углеродом и другими примесями. С этих позиций важную информацию о фазовых равновесиях, реализующихся в сложном металлическом расплаве на никелевой основе, можно получить, построив ПРКМ систем Ni–Al–C–O и Ni–Ca–C–O.

При определении координат ПРКМ были совместно проанализированы все возможные реакции между никелем и растворёнными в нём кислородом, углеродом и алюминием или кальцием [406].

На рис. 4.9 представлено изотермическое сечение ПРКМ системы Ni–Al–C–O при 1550 °C и суммарном давлении оксидов углерода 1 атм. Температура сечения выбрана как одна из наиболее типичных для индустрии никелевых сплавов.

На линии a–b заданы составы металла, равновесного с газовой фазой (CO , CO_2) и твёрдым оксидом никеля, на линии b–c – с газовой фазой и шпинелью NiAl_2O_4 , на линии b–e – с NiO и шпинелью, на линии c–d показаны составы металла, находящегося в равновесии с газовой фазой и корундом и, наконец, линия c–f обозначает состав, равновесный как с корундом, так и с NiAl_2O_4 . Тонкие линии – линии равной концентрации кислорода в металлическом расплаве.

Интересно проследить, как меняются границы фазовых равновесий в этой системе при изменении температуры, а также при изменении давления оксидов углерода. Это позволяют сделать сечения диаграммы, представленные на рис. 4.10 и 4.11.

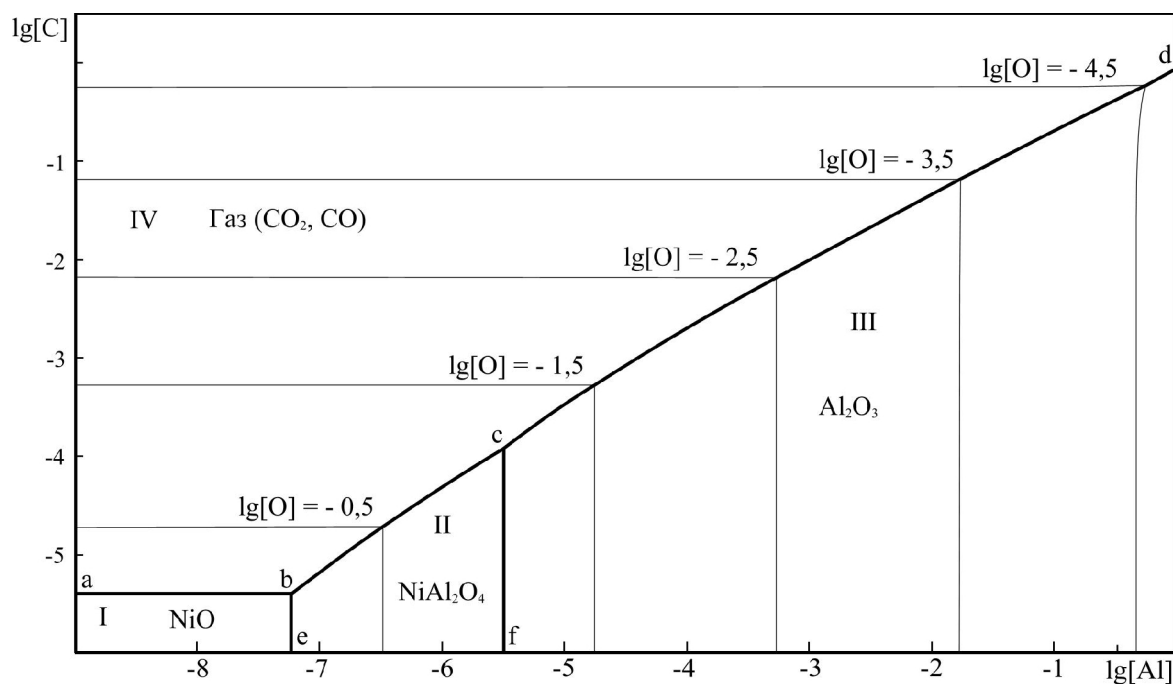


Рис. 4.9. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Al–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1550^{\circ}\text{C}$ [406]

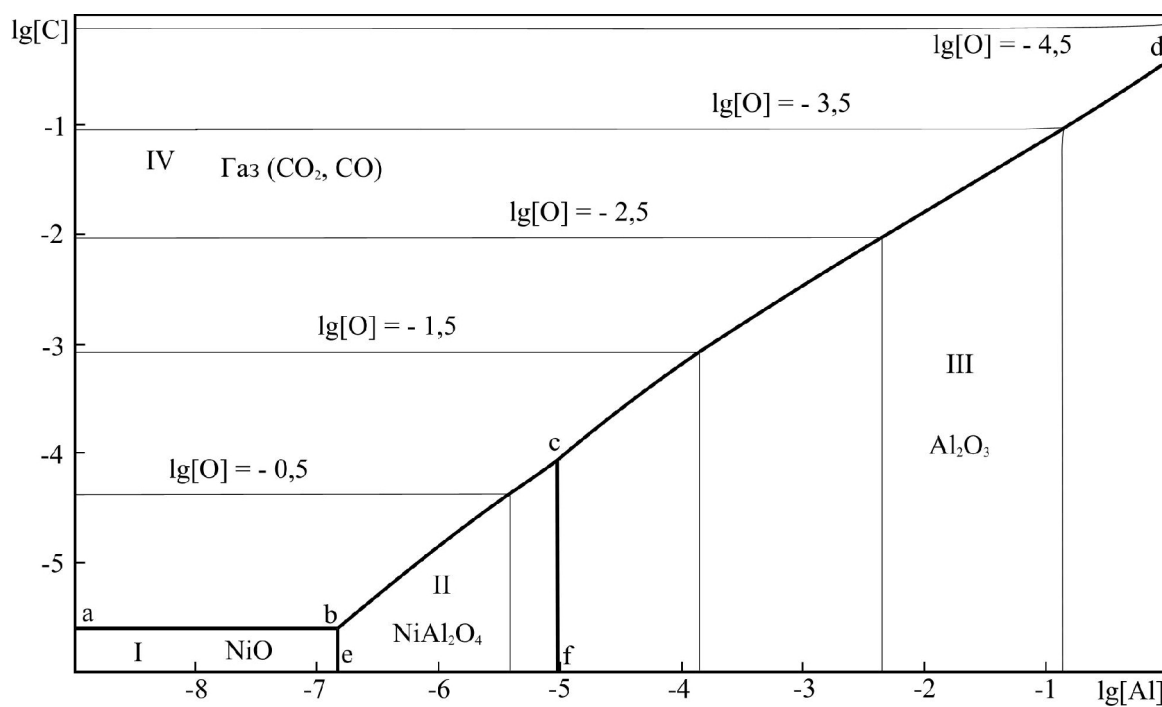


Рис. 4.10. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Al–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1650^{\circ}\text{C}$ [406]

На первом из них – сечение ПРКМ системы Ni–Al–C–O при 1650°C и суммарном давлении оксидов углерода 1 атм. Изменения, произошедшие с системой, сводятся, прежде всего, к смещению границ b–e и c–f в сторону несколько большего содержания алюминия в металлическом расплаве.

На рис. 4.11 представлено сечение этой же диаграммы при 1550°C, но рассчитанное исходя из суммарного давления оксидов углерода, равного 0,1 атм. Сопоставление диаграмм на этом и первом рисунках демонстрирует, что понижение давления оксидов углерода смещает межфазную границу a–b–c–d в сторону более низких концентраций углерода в жидком металле.

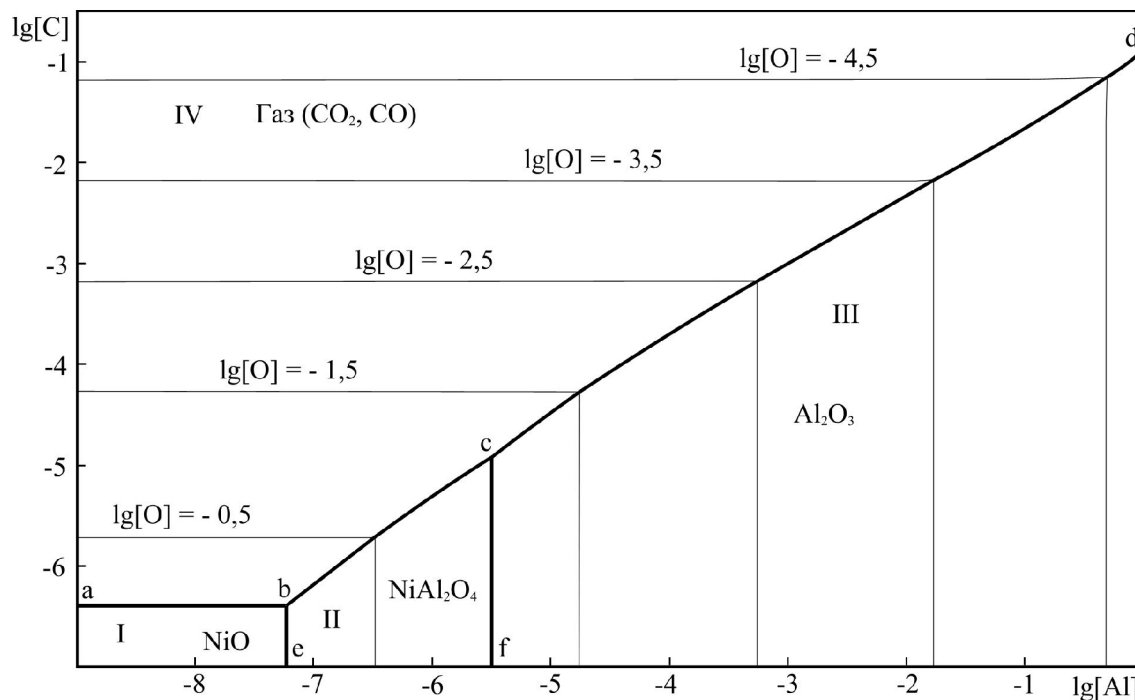


Рис. 4.11. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Al–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,01013 МПа и $T = 1550^\circ C$ [406]

Приведённое на рис. 4.12 изотермическое сечение ПРКМ системы Ni–Ca–C–O при 1550°C и суммарном давлении оксидов углерода 1 атм характеризуется наличием трёх областей фазовых равновесий.

В области I при малых концентрациях углерода и кальция соответствующие составы металла находятся в равновесии с твёрдым раствором CaO в NiO. При более высоком содержании кальция металл, соответствующий составам области II, находится в равновесии с твёрдым раствором NiO в CaO. Наконец, при достаточном количестве углерода в составе металлического расплава (область III) равновесной с металлом фазой является газовая смесь оксидов углерода.

Представление о том, как меняются границы фазовых равновесий в системе Ni–Ca–C–O при изменении температуры и при изменении давления оксидов углерода, позволяют получить

сечения диаграммы, представленные на рис. 4.13 и 4.14. Увеличение температуры (выше, чем это показано на рис. 4.13) согласно ПРКМ системы Ni–Ca–O приведёт к тому, что после 1720 °С и в системе Ni–Ca–C–O появится область равновесия жидкого металла с оксидным расплавом.

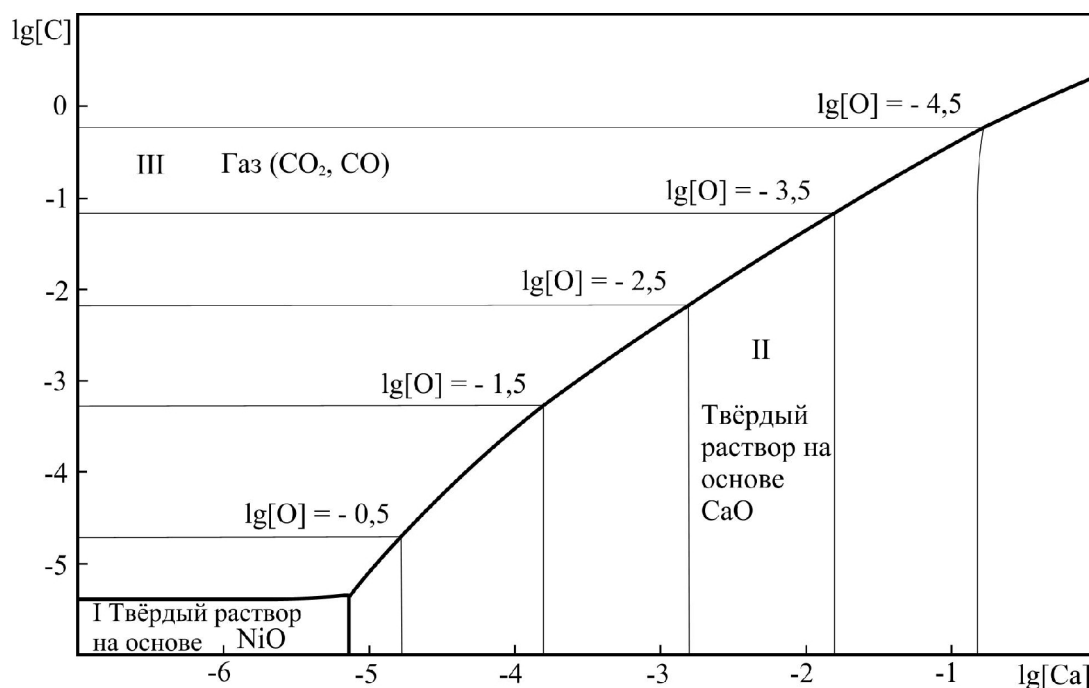


Рис. 4.12. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Ca–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1550^{\circ}\text{C}$ [406]

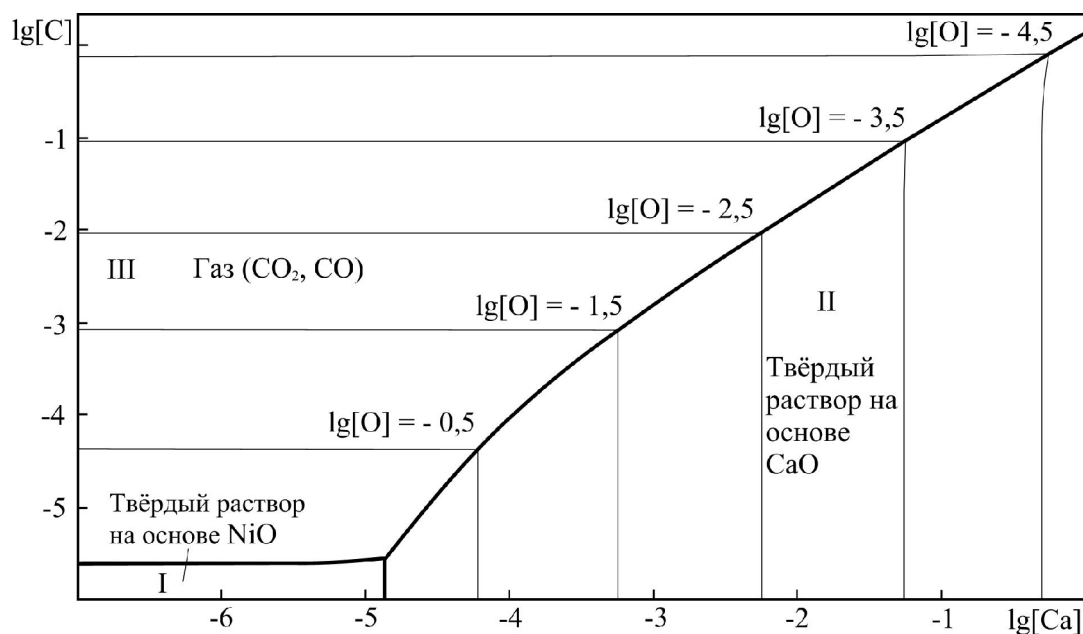


Рис. 4.13. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Ca–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1650^{\circ}\text{C}$ [406]

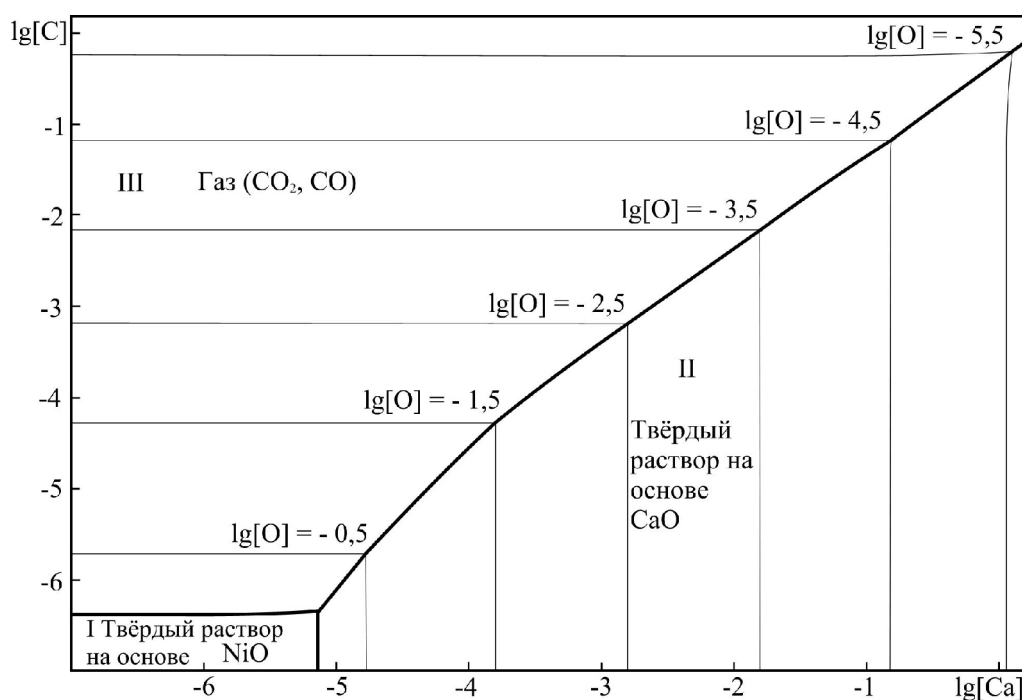


Рис. 4.14. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Ca–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,01013 МПа и $T = 1550^{\circ}\text{C}$ [406]

Построенные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в никеле и его сплавах, проектировать процессы рафинирования металлического расплава на никелевой основе и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

4.2.2. Системы Ni–Si–O и Ni–Si–C–O

Системы Ni–Si–O и Ni–Si–C–O лежат в основе значительной части технологических процессов выплавки никеля, а также жаропрочных и жаростойких никелевых сплавов. Поэтому изучение взаимодействий, реализующихся в этих системах, и, в частности, термодинамических аспектов таких взаимодействий в металлическом расплаве, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами, интересно как с практической, так и с теоретической точки зрения.

В настоящем разделе работы поставлена задача проведения термодинамического анализа систем Ni–Si–O и Ni–Si–C–O. Термодинамические параметры, использованные в ходе работы, сведены в табл. Приложения 1. Помимо прямого использования литературных значений, часть использованных в ходе анализа параметров (значение константы равновесия реакции образования Ni_2SiO_4 , а также значения параметров взаимодействия первого порядка) были оптимизированы до достижения качественного непротиворечия результатов расчётов данным о картине фазовых равновесий в исследуемых системах.

Для расчёта активностей компонентов оксидного расплава в системе NiO–SiO₂ использовано приближение теории субрегулярных ионных расплавов. Значения энергетических параметров теории определены по данным о диаграмме состояния этой системы, приведённым в справочнике [259], а также с использованием данных А. Муан и Ф. Осборна, приведённых в работе [407]. Результаты проведённого расчёта [408] диаграммы состояния этой системы представлены на рис. 4.15.

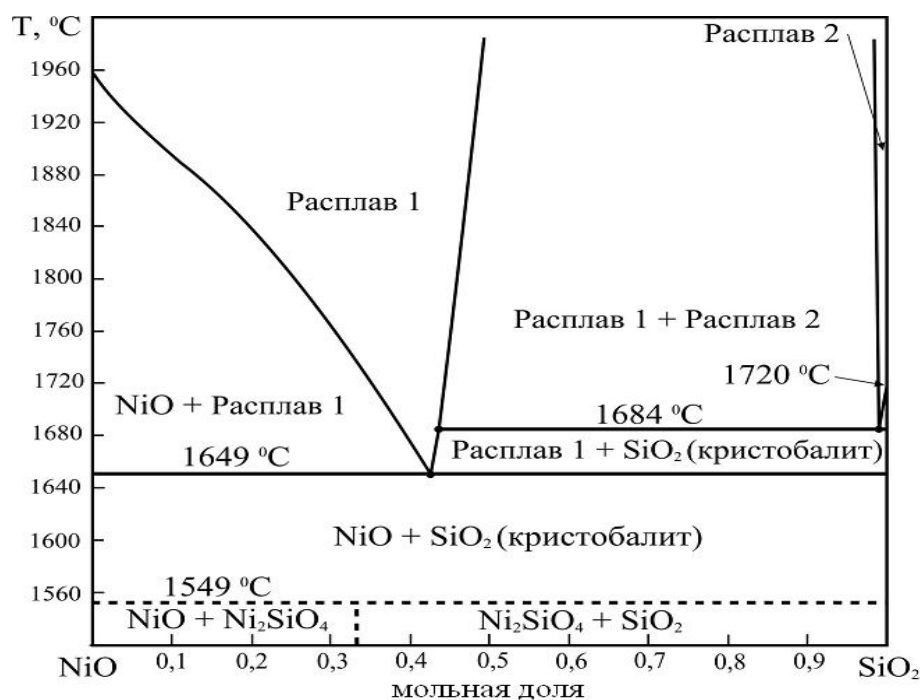


Рис. 4.15. Диаграмма состояния системы NiO–SiO₂ [408]

На рис. 4.16 представлена рассчитанная ПРКМ системы Ni–Si–O [408], а также изотермы растворимости кислорода и кремния в жидком никеле. В области I определены составы металла, равновесного с оксидом никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым силикатом никеля. Область III демонстрирует составы металла, равновесного с кремнезёмом (кристобалитом). Области IV и V демонстрируют составы металла, находящегося в равновесии с оксидными расплавами: область IV – с расплавом, в составе которого значительное количество оксида никеля (область, соответствующая оксидному расплаву 1 слева от купола расслаивания на диаграмме состояния системы NiO–SiO₂), а область V – с расплавом, в котором преобладает оксид кремния (расплав 2 правее купола расслаивания на рис. 4.15).

На рис. 4.17 представлен увеличенный участок ПРКМ системы Ni–Si–O, на котором сосредоточена основная часть границ областей фазовых равновесий в этой системе.

Последовательность окисления примесей, оптимальный температурный режим плавки, раскисленность расплава в реальных металлургических системах во многом определяются соотношением между содержащимися в жидком металле углеродом и кремнием. Информацию о фазовых равновесиях в системе Ni–Si–C–O позволяет получить ПРКМ этой системы.

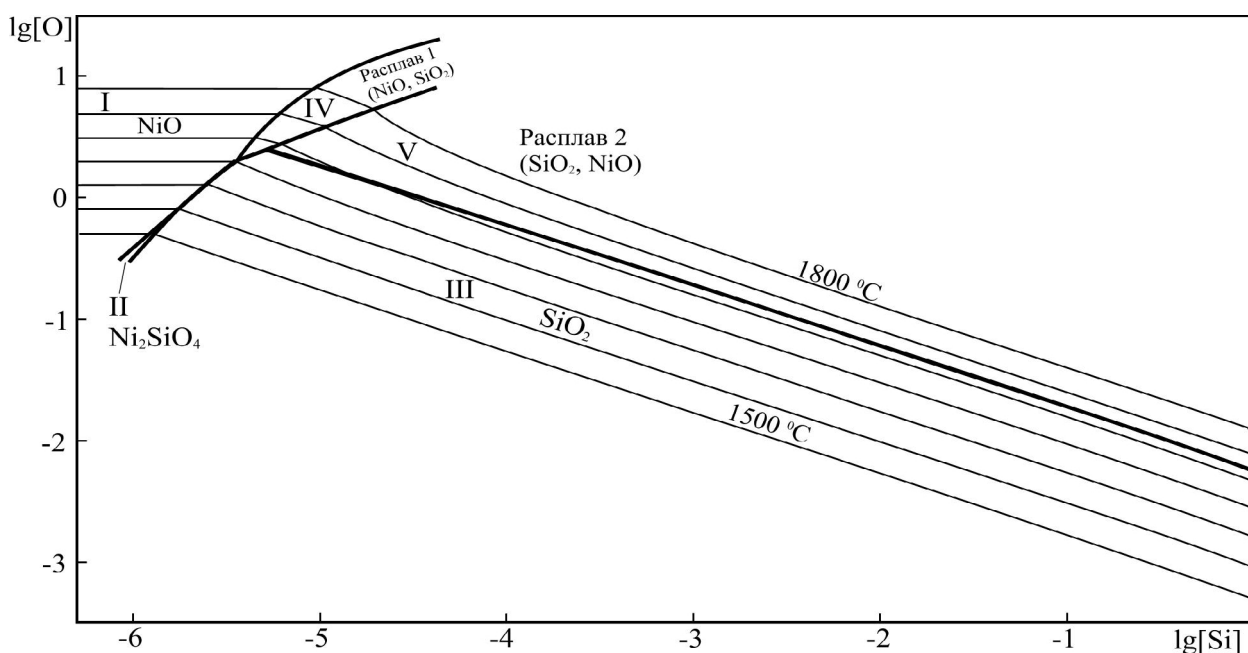
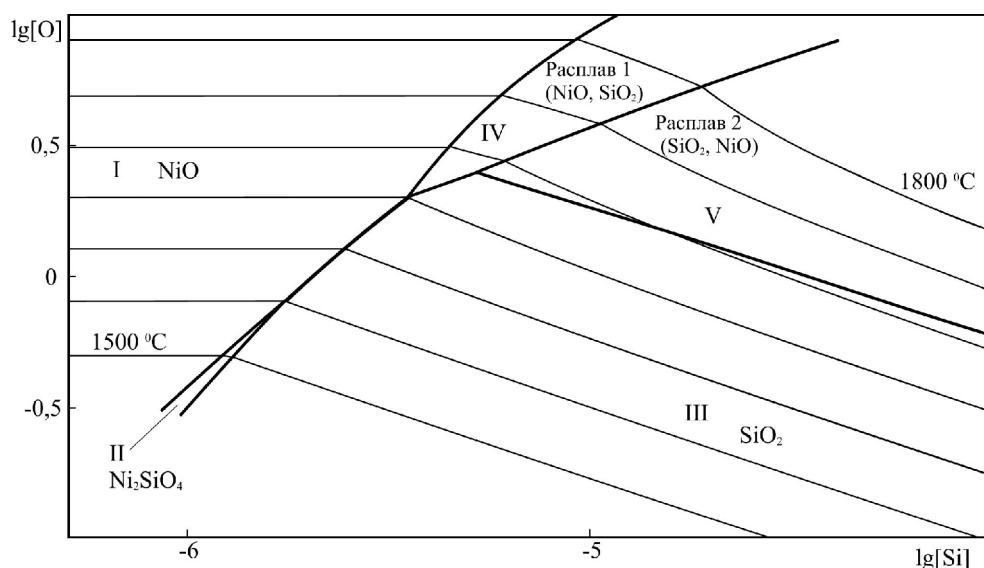


Рис. 4.16. ПРКМ системы Ni-Si-O [408]

Рис. 4.17.
Увеличенный
фрагмент ПРКМ
системы Ni-Si-O с
границами фазовых
равновесий [408]



В процессе расчёта координат ПРКМ были совместно проанализированы все возможные реакции между кислородом, никелем, кремнием и углеродом. На рис. 4.18 представлено изотермическое сечение ПРКМ при 1460 °C и суммарном давлении оксидов углерода 1 атм. В этих условиях система характеризуется наличием четырёх областей фазовых равновесий. В области I при малых концентрациях углерода и кремния соответствующие составы металла находятся в равновесии с твёрдым NiO. При более высоком содержании кремния металл, соответствующий составам области II, находится в равновесии с твёрдым силикатом никеля. В ходе дальнейшего повышения концентрации кремния равновесной с металлом оксидной фазой становится кристобалит (область III). И, наконец, при достаточном количестве углерода в составе металлического расплава (область IV) равновесной с металлом фазой является газовая смесь оксидов углерода.

С ростом температуры в картине реализующихся фазовых равновесий происходят изменения: область равновесия металла с силикатом никеля вырождается. Примером того, как выглядит изотермический разрез диаграммы в этом случае, является представленный на рис. 4.19 разрез ПРКМ для температуры 1600 °С. Как меняются границы фазовых равновесий в исследуемой системе при изменении давления оксидов углерода, позволяет проследить сечение диаграммы, представленное на рис. 4.20. Сечение рассчитано исходя из суммарного давления оксидов углерода, равного 0,1 атм., и для температуры 1600 °С. Сопоставление диаграмм на рисунках 4.19 и 4.20 позволяет сделать вывод, что понижение давления оксидов углерода смещает границы между металлом, равновесным с газом, и металлом, сопряжённым с конденсированными оксидными фазами, в сторону более низких концентраций углерода в жидком металле.

В ходе дальнейшего роста температуры в составе фаз, находящихся в равновесии с металлом, происходят изменения, соответствующие изменениям на диаграмме состояния оксидной системы NiO–SiO₂.

При температуре 1649 °С появляется область равновесия металла с оксидным расплавом, в составе которого присутствует значительное количество оксида никеля (рис. 4.21), затем (при температуре 1684 °С) появляется область равновесия жидкого металла с оксидным расплавом справа от купола расслаивания на диаграмме состояния системы NiO–SiO₂ (рис. 4.22). И, наконец, при температуре 1720 °С исчезает область равновесия металла с твёрдым кремнезёмом (рис. 4.23).

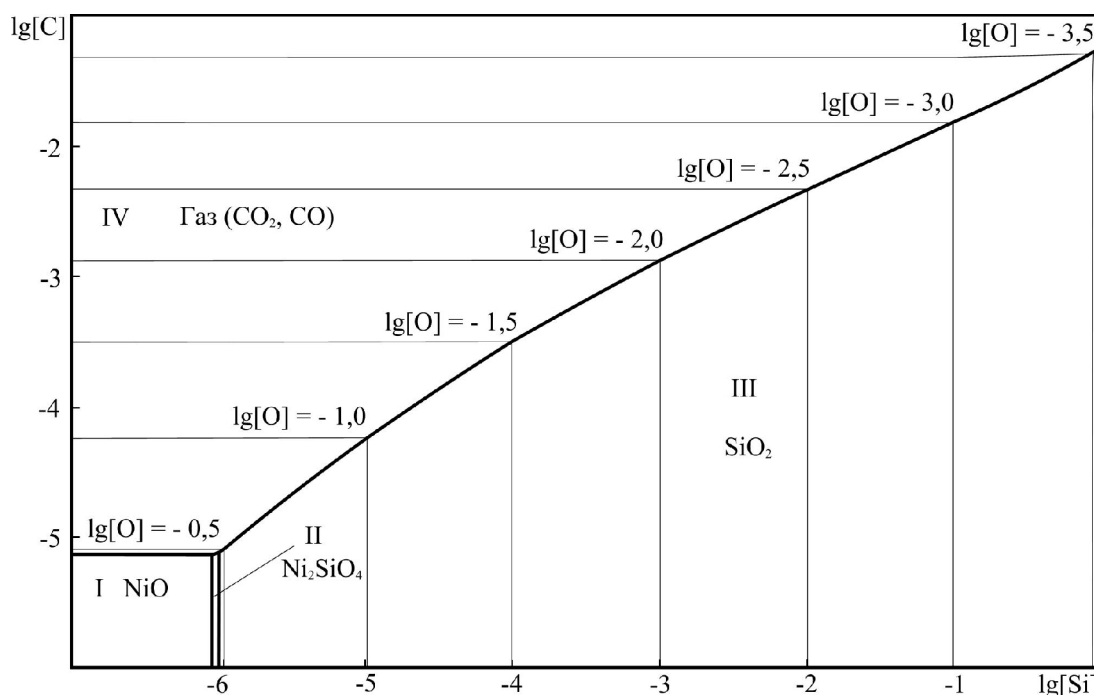


Рис. 4.18. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и T = 1460 °С [408]

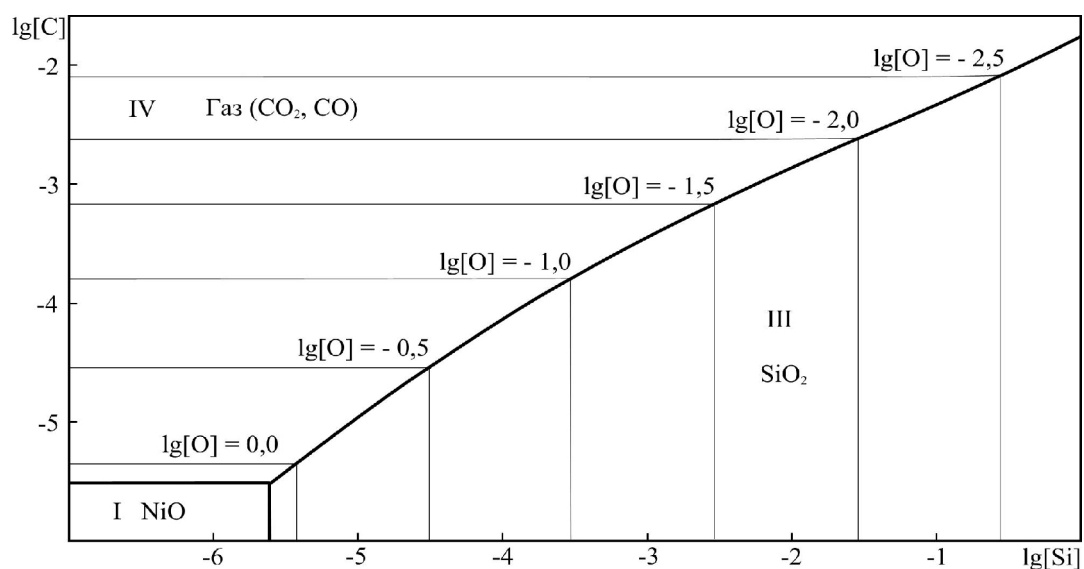


Рис. 4.19. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [408]

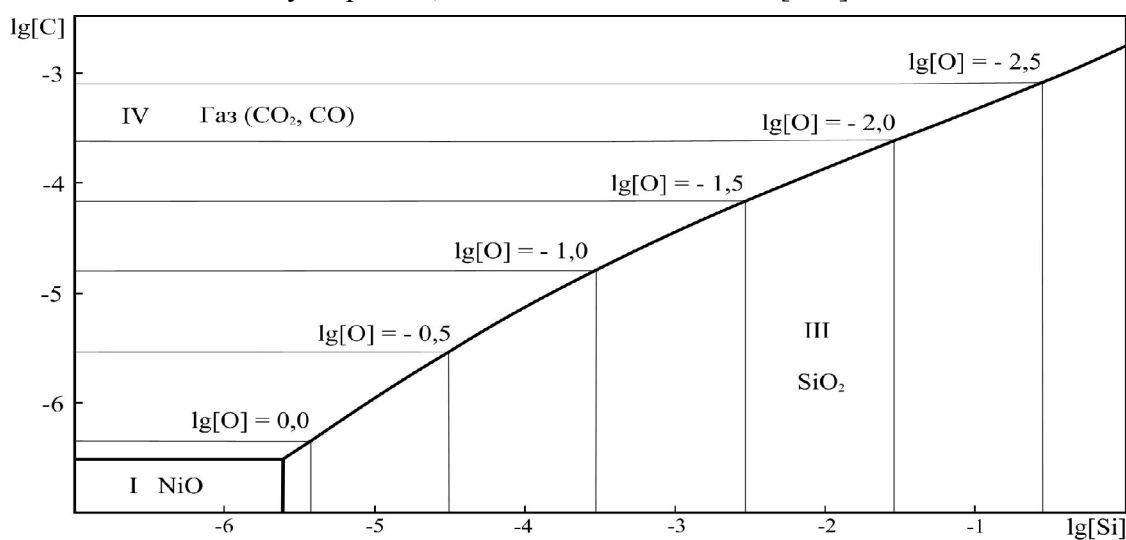


Рис. 4.20. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,01013 МПа и $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [408]

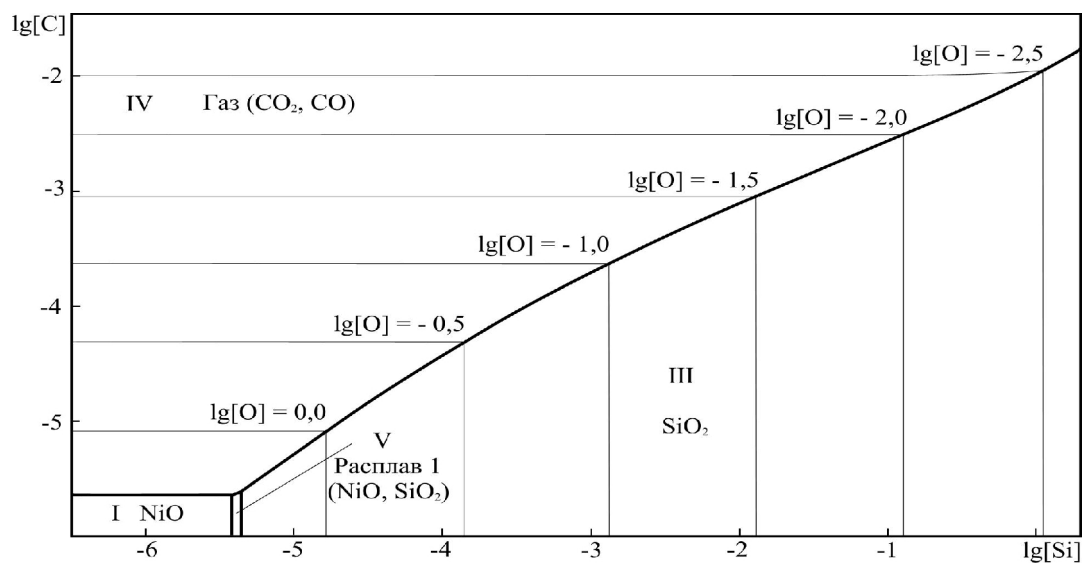


Рис. 4.21. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ [408]

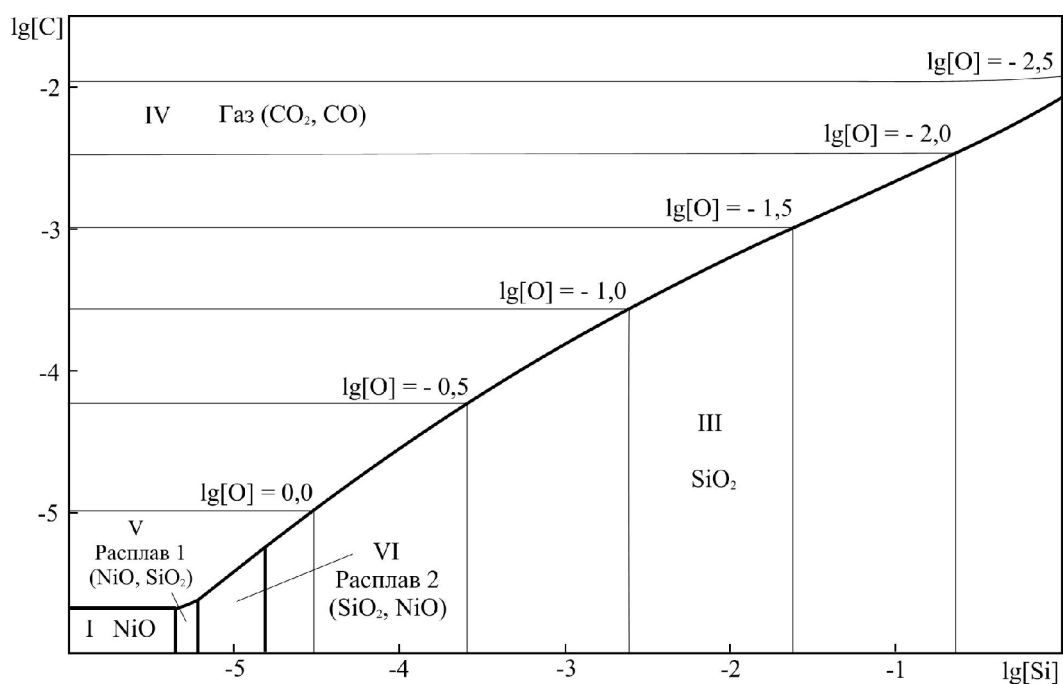


Рис. 4.22. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [408]

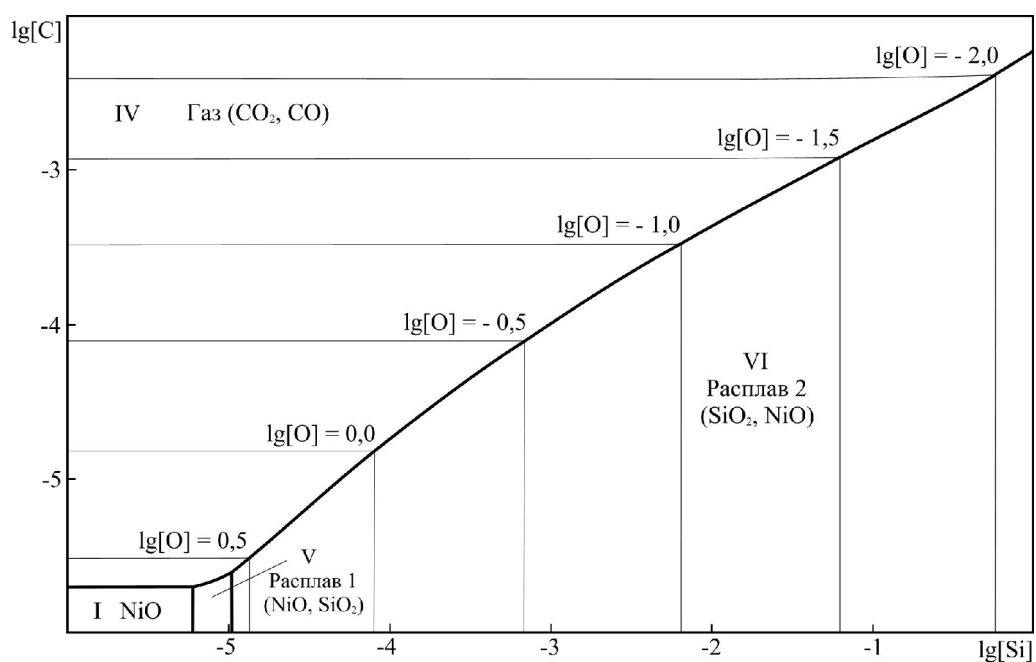


Рис. 4.23. Изотермический разрез ПРКМ системы Ni–Si–C–O при суммарном давлении оксидов углерода 0,1013 МПа и $T = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ [408]

Построенные ПРКМ позволяют объяснять состав неметаллических включений в никеле и сплавах на его основе, а также позволяют определять то, как влияют на состав этих включений изменения различных технологических параметров.

4.2.3. Экспериментальное исследование систем Ni–R–O

Проведение анализа фазовых равновесий, реализующихся между металлическим расплавом на никелевой основе и оксидными фазами, образующимися в ходе взаимодействия компонентов никелевых сплавов, методом построения ПРКМ требует информации о составе веществ, образующихся в ходе исследуемых взаимодействий.

Возможности использования с этой целью данных о составе неметаллических включений, обнаруживаемых в образцах промышленных сплавов, ограничены, поскольку составы сплавов на основе никеля, как правило, достаточно сложны, что не позволяет исследовать результаты процесса образования включений в широком интервале составов избранных элементов в условиях отсутствия влияния прочих составляющих сплава. Кроме того, стандартные условия процессов выплавки и последующей обработки таких сплавов накладывают на состав, локализацию и форму включений свой отпечаток.

Хром, железо, марганец, ниобий, титан и вольфрам часто используются в качестве компонентов сплавов на никелевой основе. С другой стороны к содержанию таких элементов, как свинец, висмут, олово, сурьма и сера предъявляются строгие требования, поскольку эти элементы могут присутствовать в составе никелевых сплавов и при этом существенно ухудшают их свойства.

В связи с этим в ходе настоящей работы было проведено экспериментальное исследование составов включений, образующихся в системах Ni–R–O (где R – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, Bi, S, Sb, Sn, Ti, W) [409].

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов в ходе настоящего исследования использована модификация методики, основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей.

В ходе экспериментов 10 г шихты, состоящей из анодного никеля и 1 – 5 мас. % легирующего элемента (в чистом виде или в форме никелевой лигатуры), помещались в узкий ($D=8$ мм) корундовый тигель и расплавлялись в восстановительной атмосфере (внешний графитовый тигель). Температура металла доводилась до 1500–1530 °С, и на поверхность металлического зеркала засыпался порошок NiO (0,4 г). После выдержки в течение трёх минут тигель быстро охлаждался и разбивался. Время выдержки металла после добавления NiO было оценено в ходе предварительных экспериментов с чистым никелем. Избранный интервал времени позволяет в условиях эксперимента получать широкий диапазон концентраций кислорода в никеле – от максимальных, когда в ходе кристаллизации сверху слитка выделяются

дендриты NiO (рис. 4.24), до минимальных – внизу слитка кислород не определяется методом микрорентгеноспектрального анализа ни в составе металла, ни в составе включений.

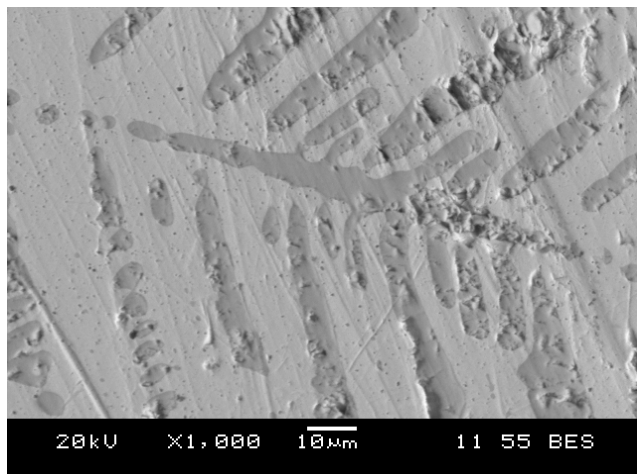


Рис. 4.24. Дендриты NiO в верхней части слитка, полученного в опытах с чистым никелем

Полученный слиток металла разрезался вдоль, и поверхность разреза полировалась. Полированная поверхность разрезов исследовалась посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

Следует оговориться, что использованная методика предполагала фактически исследование как минимум четырёхэлементной системы Ni–Al–R–O, однако полученные результаты позволяют утверждать, что для ряда изученных систем присутствие в системе алюминия в форме его оксида (корунда) практически не сказывается на составе включений, образующихся в объёме металла. Для других систем в составе оксидных включений оксид алюминия (а кое-где и MgO) играет заметную роль, что необходимо было учитывать в ходе анализа результатов эксперимента.

Несмотря на то, что в составе изученных примесей присутствуют элементы с высокой летучестью при температурах проведения экспериментов, анализ показал вполне удовлетворительную степень их усвоения жидким металлом. Сурьма и свинец вводились в состав шихты в количестве порядка 1 мас. % и практически в этих концентрациях данные элементы обнаружены в составе исследованных образцов.

Исследованные системы по результатам микрорентгеноспектрального анализа включений, содержащихся в металле, можно разбить на две группы. К первой можно отнести системы, в образцах которых не было обнаружено продуктов окисления примесных элементов. К таким системам относятся системы со свинцом, висмутом, сурьмой, оловом и (условно) серой. Условность отнесения системы с серой к этой группе связана с тем, что сера в какой-то мере, конечно, окисляется в никелевом расплаве, свидетельством чего является запах SO₂, ощущавшийся в ходе эксперимента.

Ко второй группе отнесены системы, содержащие элементы, оксиды которых найдены в составе исследованных образцов (это – Cr, Fe, Mn, Nb, Ti, W).

Относящаяся к первой группе система Ni–Pb–O при содержании металла – примеси ~ 1 мас. % характеризуется наличием двух типов включений (рис. 4.25). Относительно равномерно распределённые кристаллы NiO и металлическая легкоплавкая фаза, содержащая свинец (~ 40 – 80 ат. %), выделившаяся на границах зёрен металла в ходе его кристаллизации. Анализ позволил обнаружить фазы, содержащие три элемента. Однако для ответа на вопрос о том, не являются ли такие образования сочетанием двух фаз (Ni+PbO_x или NiO+Pb), смесью оксидов, или речь идёт о тройном соединении, данных слишком мало.

В изученных образцах с висмутом в качестве примеси на границах зёрен обнаружены выделения висмутсодержащей фазы, которую, судя по её составу, а также имеющимся данным о диаграмме состояния системы Ni–Bi, можно уверенно идентифицировать как NiBi нестехиометрического состава (содержание никеля ~ 50 – 55 ат. %) [410]. В образцах, подвергавшихся окислению, обнаруживаются также включения NiO. Зачастую эти включения контактируют с висмутсодержащей фазой (рис. 4.26), однако между этими двумя типами включений, насколько позволяют судить результаты, всегда существует чёткая граница. Отсутствие оксидных включений с заметным участием висмута позволяет прийти к заключению, что висмут в составе никелевого расплава в условиях эксперимента не окисляется.

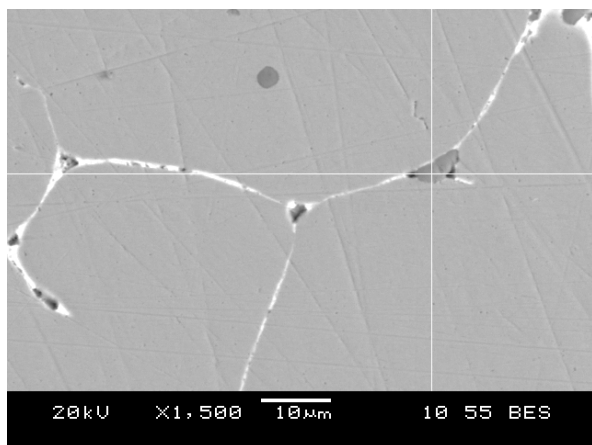


Рис. 4.25. Система Ni–Pb–O.

Микрофотография включений в металле.
Тёмные – NiO, светлые – содержащая свинец
(~ 40 – 80 ат. %) фаза на границах зёрен

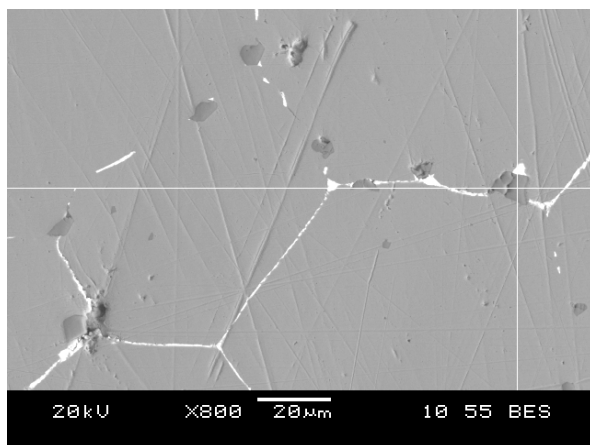


Рис. 4.26. Микрофотография образца сплава
Ni–Bi(1 мас. %), выплавленного в
окислительных условиях. Светлые –
выделения NiBi, тёмные – включения NiO

Несколько иная картина наблюдается для систем Ni–Sb–O и Ni–Sn–O. Исследованный образец металла, относящийся к системе Ni–Sb–O, содержит включения чистого NiO, а, кроме того, области повышенного содержания (до 15 мас. %) сурьмы в металле, судя по

расположению которых, можно предположить, что они преимущественно соответствуют границам никелевых зёрен (рис. 4.27).

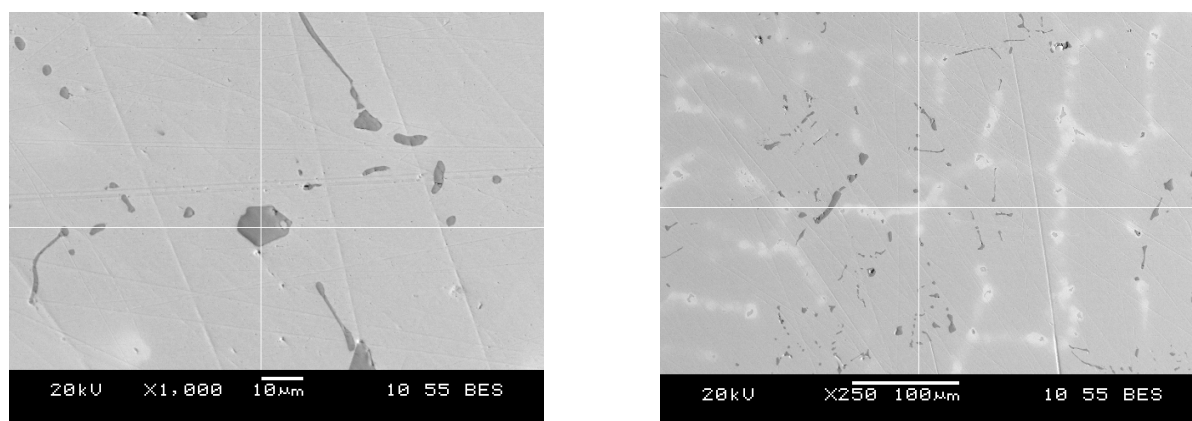


Рис. 4.27. Система Ni–Sb–O. Слева – микрофотография включения NiO в металле.
Справа – светлые полосы – области повышенного содержания сурьмы

При изучении образца, относящегося к системе Ni–Sn–O, обнаружены включения Ni_3Sn , а также области повышенного содержания (до 10 мас. %) олова в металле, судя по расположению которых, можно предположить, что они преимущественно соответствуют границам никелевых зёрен (рис. 4.28). В зёрнах содержание олова порядка 0,5 мас. %.

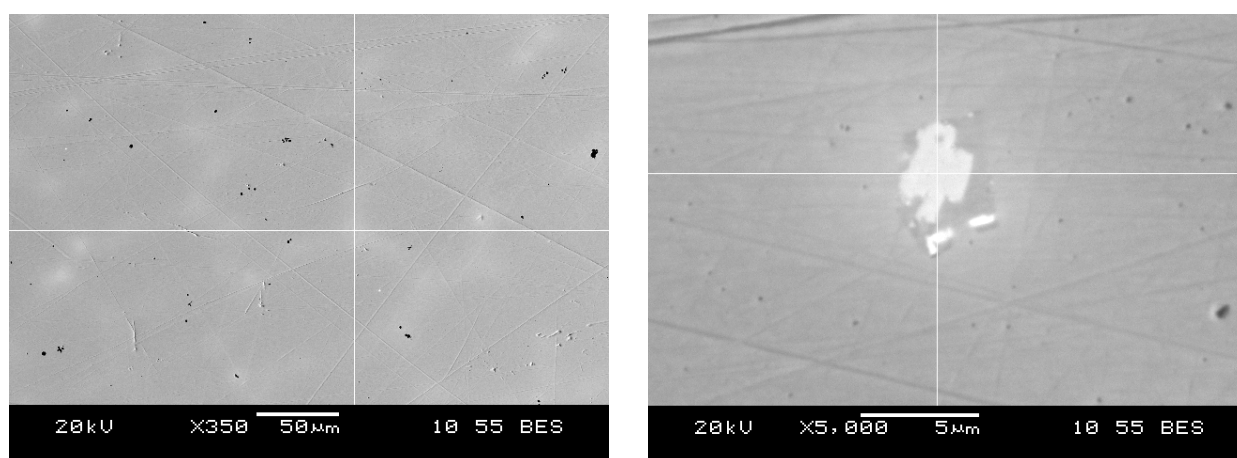


Рис. 4.28. Система Ni–Sn–O. Слева – светлые полосы – области повышенного содержания олова по границам зёрен. Справа – микрофотография включения Ni_3Sn в металле

Отсутствие оксидных включений с участием олова позволяет прийти к заключению, что олово в составе никелевого расплава в условиях эксперимента не окисляется.

При исследовании образца металла, относящегося к системе Ni–S–O, обнаружены два типа включений: включения чистого NiO и располагающиеся по границам зёрен легкоплавкие сульфидные включения, состав которых достаточно стабилен и примерно соответствует эвтектике Ni– Ni_3S_2 ([S] = 33 ат. %). Интересно, что, хотя включения этих двух типов часто

соседствуют и контактируют (как это видно, например, на рис. 4.29), изучение их состава не позволило обнаружить взаимной растворимости оксида и сульфида никеля. В составе оксидных включений нет серы, а в составе сульфидных – кислорода.

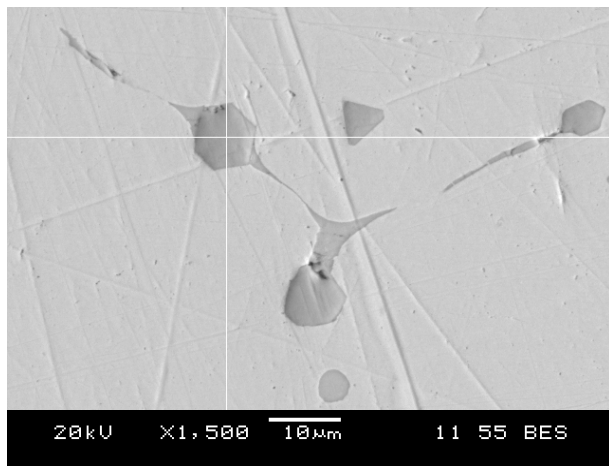


Рис. 4.29. Система Ni–S–O.
Микрофотография оксидных (ограниченные, выпуклые кристаллы NiO) и сульфидных включений в металле

При изучении систем, отнесённых ко второй группе, получены следующие результаты.

В ходе исследования включений в системе Ni–Nb–O обнаружено преобладание глобулярных включений (рис. 4.30), состав которых меняется в зависимости от содержания кислорода и ниобия в металле. В верхней части слитка, от области, контактирующей с NiO, и ниже, практически весь ниобий окислен (в составе металлической фазы не определяется), а состав большинства включений колеблется в пределах: 46–66 ат. % O, 22–29 ат. % Nb, 5–32 ат. % Ni. В нижней части слитка содержание ниобия ~ 1 %, и в оксидных включениях ниобия больше (пример – включение состава 61 ат. % O, 34 ат. % Nb, 5 ат. % Ni).

В системе Ni–Fe–O на всём протяжении слитка содержание железа остаётся постоянным (~ 4 %), а состав большинства включений (рис. 4.31) колеблется в пределах: 47–53 ат. % O, 34–40 ат. % Fe, 4–13 ат. % Ni.

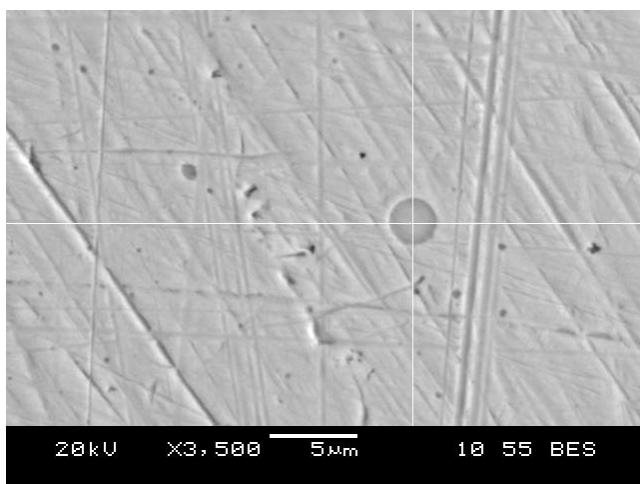


Рис. 4.30. Система Ni–Nb–O.
Микрофотография оксидного включения в металле

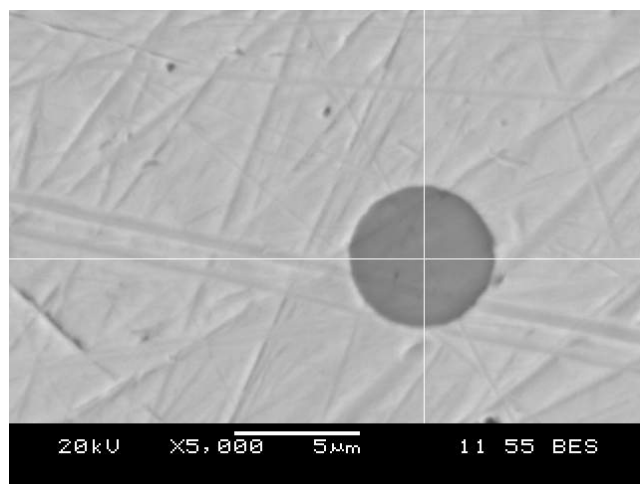


Рис. 4.31. Система Ni–Fe–O.
Микрофотография оксидного включения в металле

Изучение образца, относящегося к системе Ni–Mn–O и содержащего в составе металлической фазы 2 – 4 мас. % марганца, позволило обнаружить различных размеров глобулярные включения (рис. 4.32), состав которых хорошо отражает формула MnO.

В образце металла системы Ni–Cr–O, содержащего на разных участках от 15 до 17 мас. % хрома, встречаются включения сложного состава и неправильной формы (рис.4.33), главной составляющей которых, судя по соотношению элементов в их составе, является Cr₂O₃.

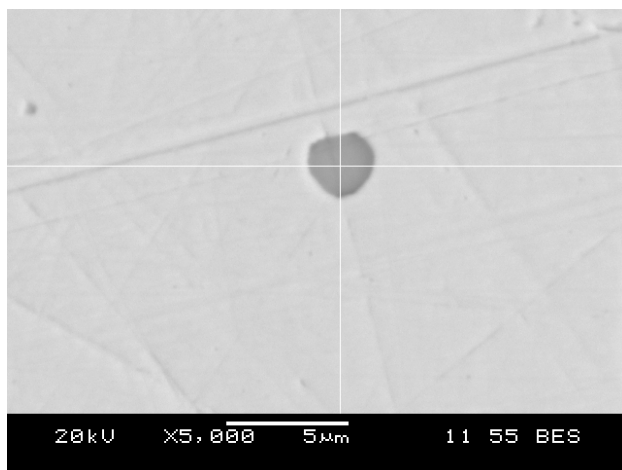


Рис. 4.32. Система Ni–Mn–O.

Микрофотография глобулярного оксидного включения MnO в металле

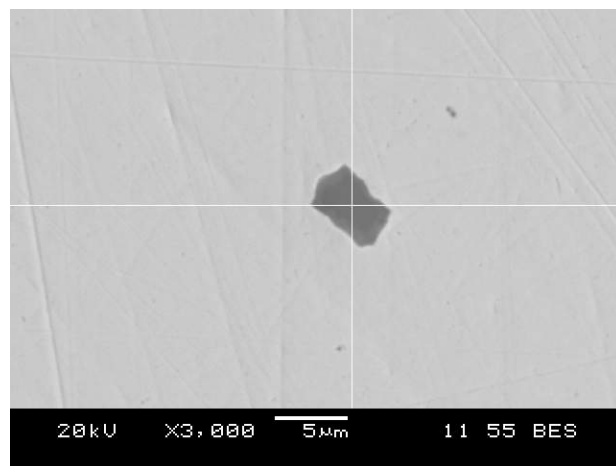


Рис. 4.33. Система Ni–Cr–O.

Микрофотография оксидного включения, содержащего Cr₂O₃

В составе образца металла, содержащего на разных участках от 1,5 до 2,7 мас. % вольфрама, обнаруживаются только глобулярные включения WO₃ (рис. 4.34). Состав этих включений практически соответствует стехиометрическому отношению.

Учитывая большую активность титана по отношению к атмосферному азоту, а также наличие в составе оксидных включений больших количеств Al₂O₃, исследование системы Ni–Ti–O фактически превратилось в изучение продуктов взаимодействия в системе Ni–Ti–Al–N–O.

Изученный образец металла этой системы при содержании титана в металлической матрице ~ 1–2 мас. % характеризуется наличием двух типов включений. Это кристаллы нитрида титана и глобулярные оксидные включения (рис. 4.35). Кристаллы встречаются и по одному и сростками, а также могут образовывать комплексы с оксидными глобулями. Состав оксидных глобулей меняется, однако всегда более чем на половину они состоят из Al₂O₃.

Титан в различных включениях проявляет степени окисления +3 и +4, при этом то, какая степень окисления проявляется, не связано с наблюдающимися колебаниями состава металлической матрицы возле включения.

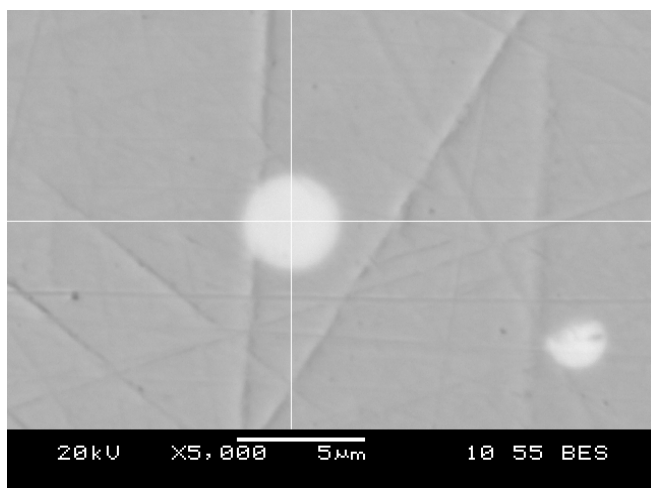


Рис. 4.34. Система Ni–W–O. Микрофотография глобулярных оксидных включений WO_3 в металле

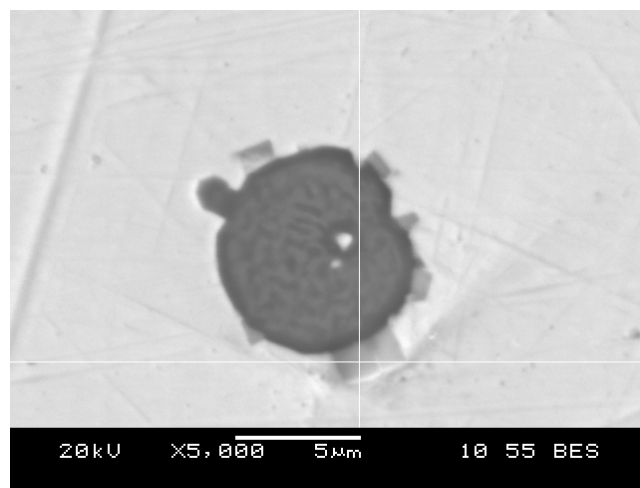


Рис. 4.35. Система Ni–Ti–Al–N–O. Микрофотография оксидного глобуля, окружённого кристаллами нитрида титана переменного состава. Заметна гетерогенизация глобуля

4.2.4. Экспериментальное исследование систем Ni–R–Bi

В ходе исследования осуществлено изучение результатов процессов взаимодействия висмута в никелевом расплаве с рядом редкоземельных элементов (Pr, Er, Dy, Nd). Задачей исследования было, прежде всего, определение возможности связывания содержащегося в никеле висмута в тугоплавкие интерметаллические соединения с этими элементами [411].

Предметом исследования являлись слитки никелевых сплавов систем Ni–Pr–Bi, Ni–Nd–Bi, Ni–Dy–Bi и Ni–Er–Bi, выплавленные в индукционной плавильной установке УПИ-60-2 в алундовом тигле, помещенном в графитовый тигель. Для проведения экспериментов использовался чистый никель марки Н-0, висмут марки Ви00, а также чистые редкоземельные металлы (неодим, празеодим, диспрозий и эрбий).

Средний размер гранул никеля – 3...5 мм; редкоземельные элементы (неодим, празеодим, диспрозий и эрбий) и висмут подавались в виде стружки. В тигель укладывалось 10 г гранулированного никеля и 0,1 г висмута, после чего печь включали и выводили на полную мощность. По расплавлению никеля производилась присадка редкоземельных элементов. После минутной выдержки тигель вынимался из печи и охлаждался на воздухе.

Полученные слитки металла разрезались вдоль, поверхность разреза полировалась. Полированная поверхность исследовалась с целью определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

Состав включений изучался с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским спектрометром JEOL JSM-6460LV по длине и сечению образцов при увеличениях 500..10000 микрорентгеноспектральным методом.

Фотографии полученных слитков представлены на рис. 4.36.

Анализ первого образца подтвердил образование соединений висмута с празеодимом, которые располагались как по границам зерен в виде тонких полос, так и в виде круглых, обособленных включений. Спектральные анализы показали наличие включений типа PrBi , Pr_5Bi_3 , Pr_4Bi_3 . Согласно известным диаграммам состояния температуры плавления данных включений составляют интервал 1225..1800°C [139].



Рис. 4.36. Слитки висмутсодержащих никелевых сплавов с добавками
а) празеодима; б) диспрозия;
в) неодима; г) эрбия

На рис. 4.37 представлена микрофотография висмутсодержащих выделений по границам зерен никеля.

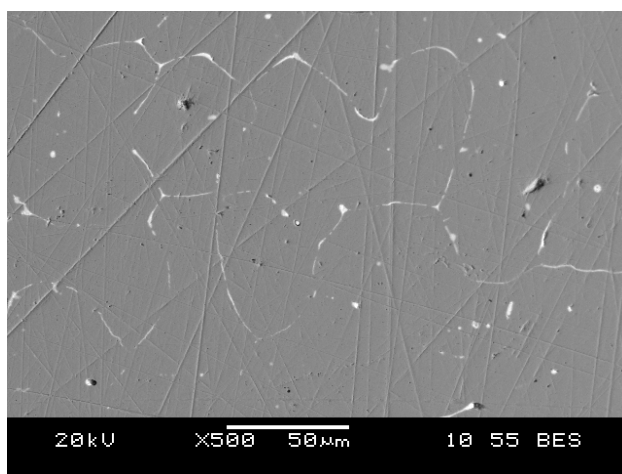


Рис.4.37. Микрофотография висмутсодержащих выделений на границах зерен никеля в системе Ni–Bi–Pr

В ходе анализа были выявлены гетерогенные включения. На них отчетливо заметно две фазы, одна – соединение висмута и празеодима, а другая – остаток непрореагировавшего празеодима или соединение празеодима и никеля.

Изменение состава фаз в металле вдоль выделенной линии демонстрируют микрофотографии, представленные на рис. 4.38 и 4.39.

На рисунках изображены линии спектров, по которым заметно снижение содержания висмута во включениях, в то время как содержание редкоземельного элемента остается почти неизменным во всем сечении включений.

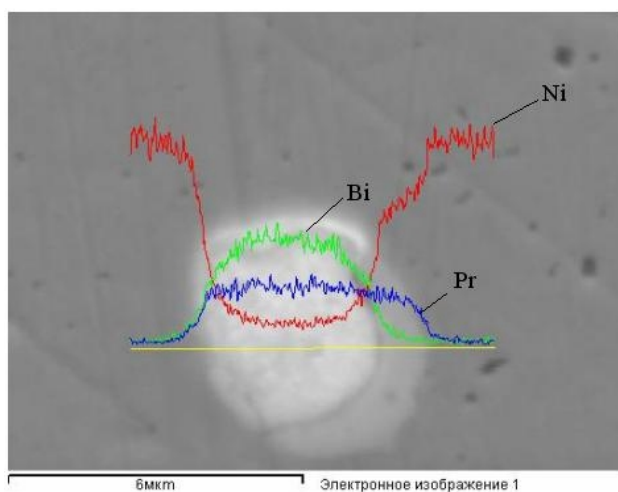


Рис. 4.38. Микрофотография двухфазного включения с празеодимом, $\times 10000$

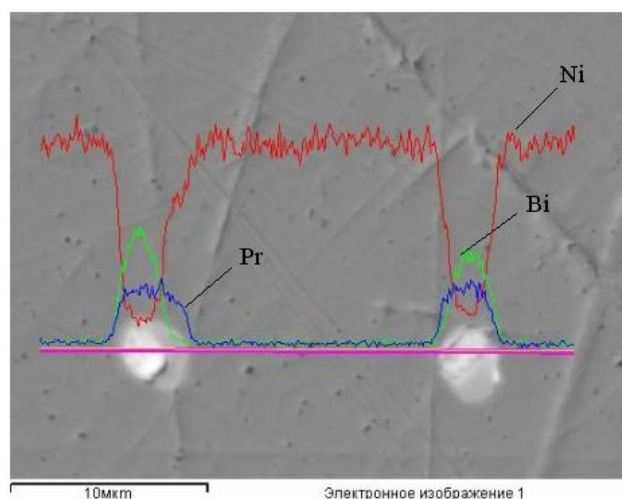


Рис. 4.39. Микрофотография двухфазных включений с празеодимом, $\times 4000$

Результаты обработки данных анализа ряда включений в сплаве с добавкой празеодима, представленные на рис. 4.40, подтверждают наличие включений типа PrBi , Pr_4Bi_3 и реже Pr_5Bi_3 .

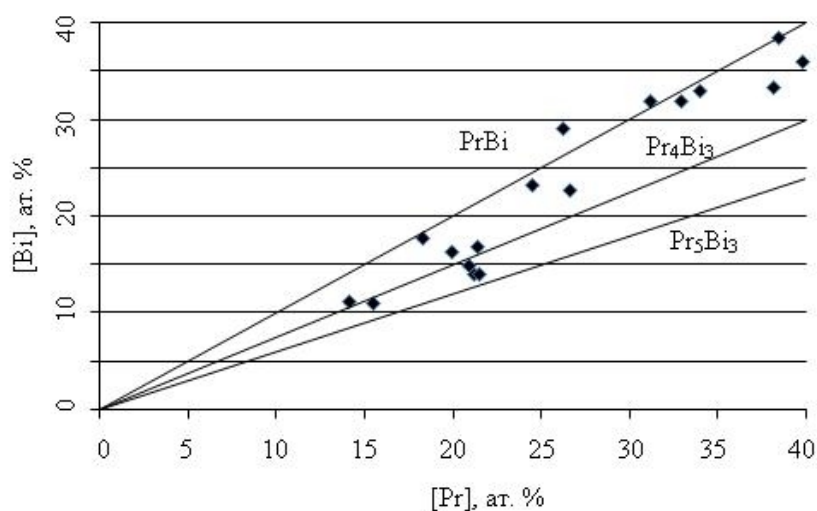


Рис. 4.40. Обработка результатов анализа включений, обнаруженных в образце системы Ni-Bi-Pr

При добавке в никель неодама наблюдается аналогичная картина, распределение соединений висмута происходит по границе зерна в виде тонких полос (на микрофотографии, изображенной на рис. 4.41, это полосы светлого цвета). Однако наблюдается меньшее количество обособленных, округлых включений.

В отличие от результатов опыта с празеодимом, где висмут полностью связывался, а остаток празеодима концентрировался на границе двухфазного включения, в этом образце имеются двухфазные включения, состоящие из соединения Bi и Nd и остатков висмута (в виде NiBi).

Микрофотографии общего вида и кривые изменения состава включений вдоль выделенной линии представлены на рис. 4.41 и 4.42 соответственно.

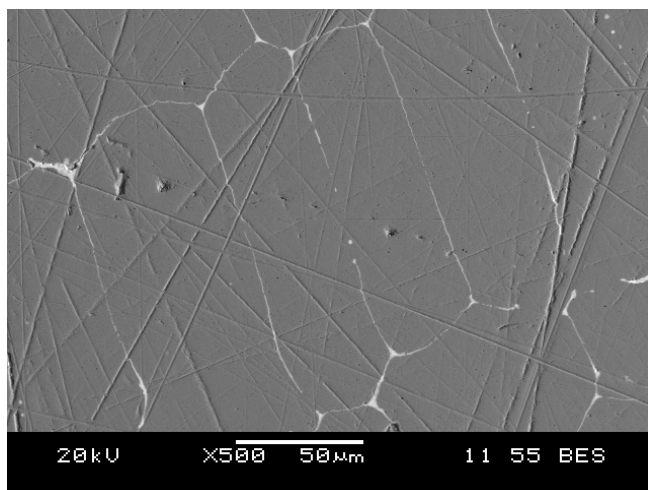


Рис. 4.41. Микрофотография общего вида распределения включений с неодимом

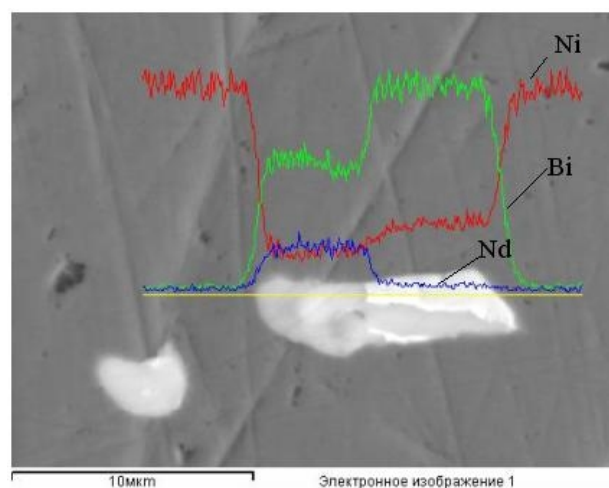


Рис. 4.42. Микрофотография двухфазного включения с неодимом, $\times 5000$

Результат обработки данных о химическом составе включений, обнаруживаемых в сплаве после добавки неодима, представлен на рис. 4.43. Видно, что средний состав образующихся включений лежит в области между NdBi и NdBi_2 .

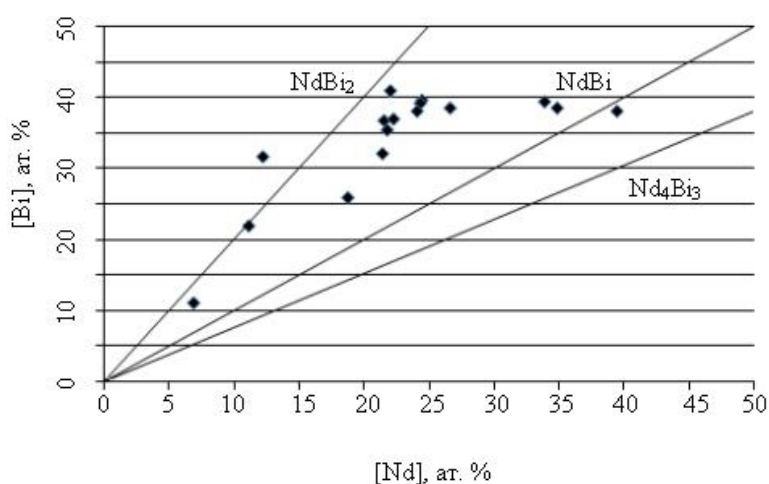


Рис. 4.43. Обработка результатов анализа включений, обнаруженных в образце системы Ni–Bi–Nd

Таким образом, можно предположить, что из соединений, представленных на диаграмме висмут–неодим [139], в образце, выплавленном в ходе эксперимента, были найдены NdBi , NdBi_2 .

Изучение образца с диспрозием показало следующую картину: в верхней части слитка наблюдалось большое скопление хаотично расположенных включений разной формы и размеров. Как правило, включения гетерогенные. По мере продвижения к низу слитка включения становятся тоньше, и их распределение становится более равномерным.

Микрофотография, демонстрирующая распределение включений с диспрозием в верхней части слитка, представлена на рис. 4.44. Изменение состава включения вдоль выделенной линии представлено на рисунке 4.45.

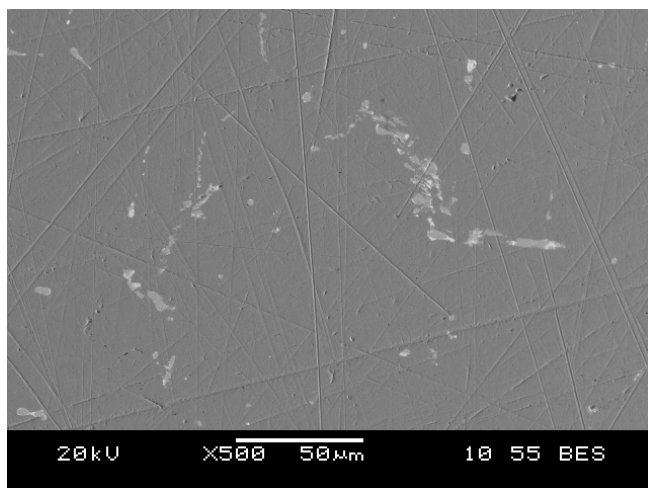


Рис. 4.44. Микрофотография распределения включений с диспрозием в верхней части слитка

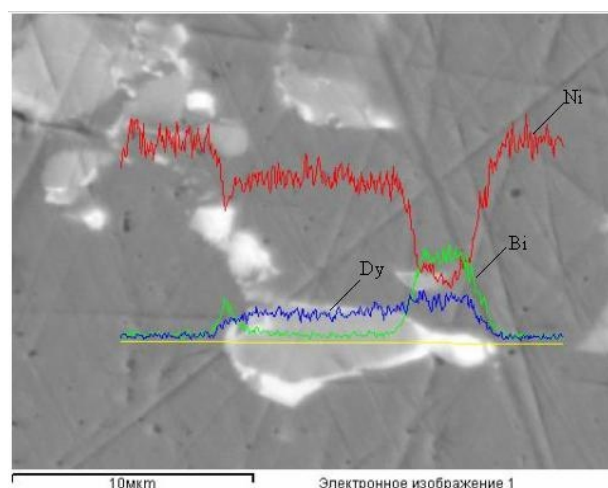


Рис. 4.45. Микрофотография включения с диспрозием, $\times 5000$

Результат обработки данных о химическом составе включений в сплаве с добавкой диспрозия приведен на рис. 4.46.

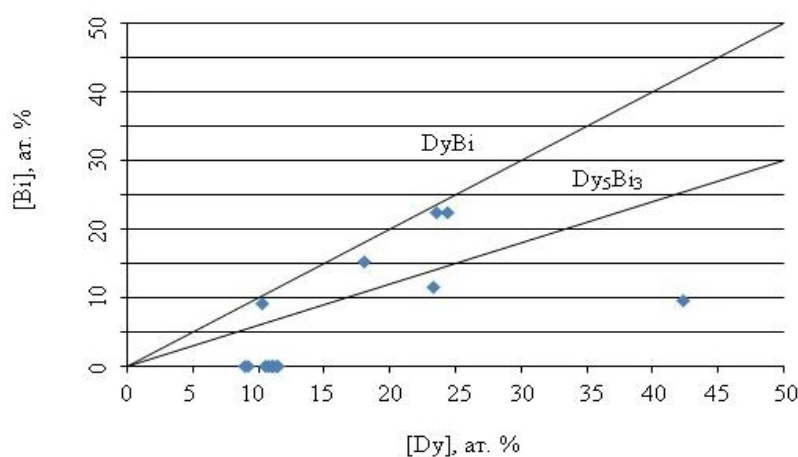


Рис. 4.46. Обработка результатов анализа включений, обнаруженных в образце системы Ni–Bi–Dy

Анализ показывает наличие включений типа DyBi, Dy₅Bi₃, а также соединения никеля с диспрозием Dy₂Ni₁₂. Предположительно, это соединение образуется при кристаллизации расплава при температуре ниже 1321°C [139], затем на границе включения, часто в виде оболочки, образуется DyBi и Dy₅Bi₃.

Существенные отличия от других образцов показало изучение образца, выплавленного с добавкой эрбия. Микрофотография представлена на рис. 4.47.

Наблюдаются очень четкие, тонкие прослойки на границах зерен сплава. Химический состав таких включений по данным микрорентгеноспектрального анализа свидетельствует о том, что способность эрбия связывать висмут в соединения существенно ниже по сравнению с другими изученными редкоземельными металлами. По этой причине несвязанный висмут реагирует с никелем и образует соединение NiBi. Это может привести к заметному снижению механических свойств никелевого сплава. Изменение состава включений по границе зерна вдоль выделенной линии представлено на рис. 4.48.

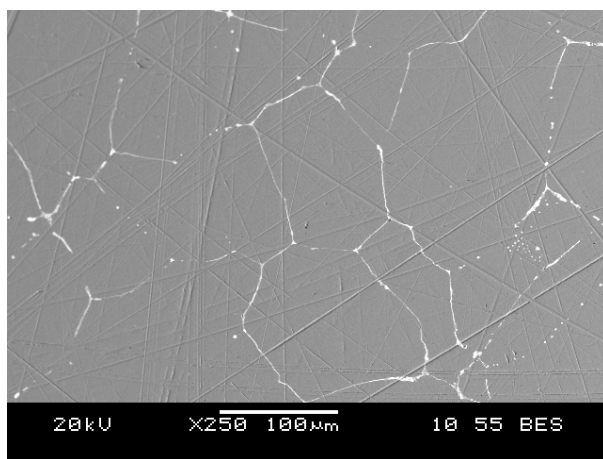


Рис. 4.47. Микрофотография распределения включений в образце с эрбием. Включения сосредоточены по границам зёрен металла (светлые линии)

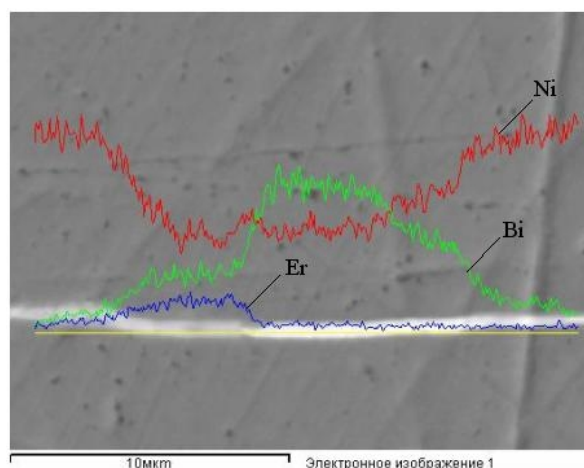


Рис. 4.48. Микрофотография включения с эрбием, $\times 6000$

4.2.5. Совершенствование технологии выплавки и термообработки жаропрочных никелевых сплавов

Полученные в ходе работ, описанных в пп. 4.2.2–4.2.4, результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования процессов, протекающих в никелевом расплаве, вместе с данными термодинамического моделирования системы железо – хром – никель – азот [412–417], осуществлённого под руководством Б.И. Леоновича, с использованием подрешёточной модели (варианта модели, предложенного Хиллертом, Стефенсоном и др. [418–422]), использованы в ходе анализа большого объёма данных лабораторных и промышленных экспериментов, целью которых стало совершенствование методик выплавки и термообработки жаропрочных и жаростойких сплавов на никелевой основе³.

В ходе проведённых работ были получены новые данные о механизме образования и составе пленочных неметаллических включений при выплавке никельхромовых сплавов. Была проанализирована методика отбора для исследования слитков никелевых сплавов, у которых в ходе деформации обнаружится низкая технологическая пластичность [423, 424]. Было осуществлено сопоставление количества, состава и форм выделения включений с такими важными свойствами металла, как длительная прочность, ударная вязкость, живучесть в условиях циклического нагрева, технологическая пластичность. По результатам этих работ, помимо прочего, были сделаны следующие выводы:

1. Показано, что замедление кристаллизации сплавов ХН78Т и ХН75МБТЮ создаёт благоприятные условия для образования на границах зерен включений двух типов: крупных

³ Ведущая роль в проведении этих экспериментальных работ принадлежит Б.В. Ощепкову

пластинчатых включений, располагающихся отдельными колониями, и мелких пластинчатых включений в межосных участках [425].

2. Показано, что образование крупных пластинчатых включений связано с присутствием в жидком металле взвесей из нерасплавившихся твердых и жидких комплексов, которые при медленной кристаллизации успевают вытесниться к границам зерен. Избыточное содержание различных элементов в межосных участках, вышедших к границам, способствует образованию мелких пластинчатых включений. Низкая технологическая пластичность сплавов может быть объяснена существованием пленочных включений, которые ослабляют связь между зёрнами. Помимо этого, снижение пластичности связано и с подплавлением металла на границах зёрен в ходе горячего деформирования. [425, 426]. При этом показано, что разрушение слитков сплава ХН75МБТЮ при деформации происходит по внутренним трещинам, области образования которых совпадают с зонами повышенного содержания азота и титана в слитке [427].

3. Высказано предположение, что улучшение свойств металла в результате термообработки согласно предложенному режиму связано с растворением при предварительном нагреве плёночных и интерметаллических включений [424], а также предложен предварительный режим обработки слитков на никелевой основе, который способствует повышению технологической пластичности деформированного металла и снижению брака по поверхностным дефектам. Применимость предложенного режима термообработки испытана в ходе обработки слитков сплавов ХН78Т и ХН75МБТЮ с пониженной технологической пластичностью.

4. Установлено, что при выплавке сплава Х20Н80 в ОДП переплавом легированных отходов с добавкой 40% свежих материалов живучесть на уровне 40 часов связана с вторичным загрязнением металла неметаллическими включениями (в частности, из-за длительного контакта расплава с магнезитовой футеровкой печи и длительного охлаждения слитков при разливке их массой 2,7 т под слоем жидкого шлака).

5. Отмечено, что при выплавке сплава Х20Н80 переплавом легированных отходов с продувкой металла кислородом, живучесть менее 100 часов сопряжена с отсутствием “кипения” расплава, хотя содержание углерода в процессе продувки может быть снижено с 0,10 до 0,03%. Отсутствие “кипения” – признак высокого остаточного содержания в сплаве легкоплавких металлов, что в свою очередь способствует образованию включений на границах зёрен сплава [428–430].

6. Установлено, что повышенное содержание углерода в исходном металле и обработка расплава шлаковой смесью предложенного состава способствует снижению содержания азота в Ni–Mo–Nb лигатуре. Показано положительное влияние присадки шлаковой смеси (состоящей из известняка, глинозема и плавикового шпата в пропорции 5:2:1) после продувки расплава в

ОДП кислородом на процесс удаления примесей цветных металлов из выплаваемой лигатуры [431].

В конечном итоге результатом проведённых работ стала разработка ряда подходов, позволяющих достичь повышенных уровней пластичности и живучести сплавов на основе никеля.

В частности, проведённые исследования послужили основой для создания технологии выплавки в ОДП сплава X20H80, отличающегося существенно повышенным уровнем свойств. Удалось снизить загрязненность границ зёрен сплава неметаллическими включениями в 3 раза, уменьшить содержание азота в 1,8 раза. В результате пластичность возросла в 2 раза, живучесть в 2,5 раза [428].

Разработана технология выплавки в ОДП Ni–Mo–Nb лигатуры с использованием специальной шлаковой смеси для снижения содержания примесей цветных металлов и азота. Как было показано, использование полученной разработанным способом Ni–Mo–Nb лигатуры при выплавке сплава ЭИ 602 обеспечивает высокую технологическую пластичность и длительную прочность сплава [431, 432].

Разработан сплав для легирования никельсодержащих жаропрочных сплавов магнием. Сплав содержит, мас. %: вольфрам 25-35, магний 2-10, никель – остальное. Использование лигатуры предложенного состава позволяет повысить технологическую пластичность и длительную прочность жаропрочных сплавов [433].

Анализ физико-химических особенностей процесса выплавки никельсодержащих коррозионностойких марок стали позволил приступить к созданию специализированного программного комплекса⁴, позволяющего моделировать различные стадии технологического процесса выплавки (подбор шихты, расплавление, окислительную продувку, восстановление) такого рода сталей и сплавов [434].

4.3. Основные результаты и выводы

1) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системах “жидкий кобальт – сопряжённые оксидные фазы” и “жидкий никель – сопряжённые оксидные фазы”. Предложены самосогласованные наборы скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах такого рода. Предложенные наборы включают в себя температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка, характеризующих взаимодействие элементов, растворённых в металлических расплавах на

⁴ Ведущая роль в процессе разработки программного комплекса принадлежит Б.И. Леоновичу и В.В. Натальченко.

основе кобальта и никеля. Помимо этого, сформированная база включает в себя температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих между компонентами металлического расплава и сопряжёнными с ним оксидными фазами.

2) Подобраны значения параметров теории субрегулярных ионных расплавов, характеризующих термодинамические особенности расплавов оксидных систем CoO-SiO_2 , NiO-CaO и NiO-SiO_2 . Рассчитаны координаты диаграмм состояния двойных оксидных систем NiO-CaO и NiO-SiO_2 .

3) Построены ПРКМ систем, включающих расплав на основе кобальта – Co-C-O , Co-Si-O , Co-Al-O , Co-Si-C-O , для температур 1500–1600 °С, а также ПРКМ систем, включающих расплав на основе никеля – Ni-C-O , Ni-Ca-O , Ni-Si-O , Ni-Al-O , Ni-Al-C-O , Ni-Ca-C-O и Ni-Si-C-O , для температур 1500–1800 °С. Рассчитанные координаты ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием примесных элементов в металлических расплавах на основе кобальта и никеля.

4) Выполнено экспериментальное исследование результатов процесса образования включений в системах Ni-R-O (где R – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, Bi, S, Sb, Sn, Ti, W) в условиях существования металлического расплава. Получена информация о форме, размерах, строении и составе таких включений.

5) Выполнено экспериментальное исследование результатов процесса образования включений в системах Ni-R-Bi (где R – Pr, Er, Dy, Nd). Зафиксировано образование интерметаллических соединений, температуры плавления большинства которых существенно превышают возможные температуры эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов.

6) Результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования процессов, протекающих в никелевом расплаве, использованы в ходе анализа большого объёма данных лабораторных и промышленных экспериментов, целью которых стало совершенствование методик выплавки и термообработки жаропрочных и жаростойких сплавов на никелевой основе. Разработаны технологические решения, направленные на совершенствование процесса выплавки никелевых сплавов.

5. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РАСПЛАВ АЛЮМИНИЯ

Исследования термодинамических особенностей систем на основе алюминия вызваны потребностями технологии создания конструкционных сплавов на его основе, а также необходимостью глубокого рафинирования алюминия с целью улучшения его электротехнических характеристик и стойкости к коррозии.

Обобщение результатов термодинамических исследований жидких сплавов систем на основе алюминия проведено авторами монографии [181]. В книге рассмотрены экспериментальные методы исследования, применяемые для исследования термодинамических свойств жидких алюминиевых сплавов, и приведены наиболее надежные значения термодинамических функций, определённые различными исследователями. Установлены закономерности в изменении термодинамических характеристик алюминиевых сплавов в зависимости от положения 2-го компонента в периодической системе. В книге содержатся также результаты исследования структуры чистых компонентов и жидких сплавов на основе алюминия.

Однако, несмотря на значительный объём термодинамических исследований жидкого металла, основным объектом работ по построению диаграмм состояния систем на основе алюминия стали системы, в которых металл находится в твёрдом состоянии. Результаты такого рода работ обобщены, например, в книгах [91, 92, 186].

Некоторое количество диаграмм, описывающих равновесия, реализующиеся с участием жидкого металла, в значительной степени представляют собой т.н. поверхности ликвидуса, которые, как было показано в 1 главе настоящей работы, частично эквивалентны ПРКМ.

Равновесными с алюминиевым расплавом фазами на представленных в литературе диаграммах этого типа являются более тугоплавкие, чем алюминий твёрдые простые вещества (Fe, Si, Cu, Mn и др.), а также твёрдые интерметаллические соединения.

Диаграммы систем с участием неметаллов, в которых равновесной с металлическим расплавом фазой являлся бы оксид, галогенид и т.п. соединения редко становились предметом рассмотрения авторов, работающих в данной области.

Между тем в технологии алюминия и его сплавов существует немало процессов, в ходе которых реализуется взаимодействие “металл – сопряжённое сложное неметаллическое вещество” (примерами некоторых процессов такого рода, наряду с примерами, которые будут более детально описаны ниже, могут служить процессы, описанные в работах [435–438]). Детальное исследование фазовых равновесий в ходе такого рода взаимодействий и представление результатов исследований в виде диаграмм состояния, на которых нашли бы

отражение количественные изменения в составе металлического расплава в связи с качественными изменениями в составе сопряжённых фаз – актуальная, на наш взгляд, задача.

Применение для анализа систем на основе алюминия подходов, использованных при анализе систем на основе железа, меди или, например кобальта, осложняется рядом обстоятельств.

Высокая химическая активность алюминия по отношению к кислороду и галогенам приводит к тому, что растворимость этих газов в металлическом расплаве при температурах ниже 1000°C практически не регистрируется [120]. Можно сказать, что эти газы в жидком алюминии при температурах близких к температуре плавления не растворяются. В результате взаимодействие между, например кислородом и компонентами металлического расплава, происходит не в объёме металлического расплава (как это происходит в жидкой меди), а на поверхности раздела фаз между газом и жидким металлом. В результате нецелесообразно и невозможно отражать содержание неметалла в расплаве на одной из осей диаграммы.

Для корректной характеристики системы более правильно отразить на этой оси парциальное давление газообразного участника реакции. В результате построенная диаграмма будет сочетать в себе признаки ПРКМ и диаграммы парциальных давлений.

Полноценная реализация этого подхода может быть затруднена тем, что при рассмотрении систем с участием кислорода и фтора расчётные значения равновесных парциальных давлений этих газов настолько малы, что практически не имеют физического смысла (менее 10^{-40} МПа). Отражение таких величин на диаграмме нецелесообразно. С точки зрения полноты термодинамической характеристики системы парциальные давления кислорода и фтора можно заменить парциальными давлениями некоторых газообразных сложных веществ (например, Al_2O или AlF_3), значения которых достаточно велики, чтобы быть зарегистрированными в ходе возможной экспериментальной проверки.

Другим обстоятельством, осложнившим термодинамический анализ, стало отсутствие в литературе информации по термодинамическим характеристикам компонентов расплавов на основе алюминия. Скажем, система Al-Mg изучена многократно, и данные, полученные различными исследователями, достаточно хорошо согласуются. А данные по системам Al-Na и Al-K носят эпизодический характер и зачастую противоречат друг другу.

С другой стороны, несмотря на изученность системы Al-Mg , при анализе окисления магния, растворённого в алюминии, в литературе зачастую предлагается использовать константы равновесия реакции окисления чистого магния, хотя расплав Al-Mg далёк от идеальности.

В связи с этим существенной частью проведённых работ стало формирование базы термодинамических данных (значения параметров взаимодействия и констант равновесия

реакций, сведённые в табл. 9 и 10 приложения 1). При этом широко использовались литературные данные о двойных диаграммах состояния [187], данные об активностях компонентов металлических расплавов на основе алюминия [181], данные о значениях энергии Гиббса процессов с участием чистых индивидуальных веществ [180] и пр.

5.1. Термодинамика двойных систем с участием алюминия

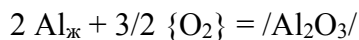
Двойные системы Al–O и Al–Mg (являющиеся граничными по отношению к рассматриваемой здесь тройной системе Al–Mg–O) относятся к наиболее исследованным системам на основе алюминия. Впрочем, и по этим системам в литературе встречаются противоречия.

Выше уже говорилось о практической нерастворимости кислорода в алюминиевых расплавах. Авторы справочника [184] ограничиваются констатацией: “растворимость кислорода в твёрдом и жидком алюминии ничтожно мала” [184, с. 114]. В монографии [186] сравниваются данные разных авторов о растворимости кислорода в алюминии. Обобщение известных к 1976 г. данных позволило автору сделать следующий вывод: “растворимость кислорода в алюминии и в жидком и в твёрдом состоянии может быть принята равной менее 50 ч. на 1 млн. ч. и, вероятно, несколько частей на 1 млн. ч.” [186, с. 121]. Последующие экспериментальные исследования позволяют предположить, что с ростом температуры в системе Al–O растворимость кислорода существенно увеличивается (согласно Wriedt H.A. [139] при 2046 °C она составляет величину порядка 0,3 мас. %). Однако при температурах порядка 700–900 °C растворимость кислорода столь незначительна, что её величиной можно пренебречь. Если говорить о химическом взаимодействии алюминия с кислородом – известно, что в ходе такого взаимодействия могут образовываться оксиды алюминия, наиболее часто встречающимся представителем которых является Al_2O_3 . Помимо этого оксида известно о существовании в газообразном состоянии двух субоксидов – Al_2O и Al_2O_2 . Эти соединения стабильны лишь при достаточно высоких температурах. При этом Al_2O проявляет большую стабильность. При температурах ниже 1000 °C равновесие реакции образования субоксидов сдвинуто в сторону их распада на Al_2O_3 и Al. Несмотря на это, возможность образования таких соединений следует рассматривать при анализе состава газовой фазы, находящейся в равновесии с алюминиевым расплавом.

Если говорить о конденсированных оксидных фазах системы Al–O то, хотя в литературе и встречаются указания на возможность существования конденсированных оксидов алюминия (например, Al_8O_9 [186]), данные о них столь противоречивы, что, по-видимому, следует считать целесообразным не учитывать в ходе моделирования систем с участием жидкого алюминия возможность существования иных конденсированных оксидов кроме Al_2O_3 .

Информация об изменении свободной энергии при образовании оксидов из алюминия и кислорода содержится в различных справочниках. Приводимые данные отличаются друг от друга не принципиально.

Е.Т. Туркдоган [180] приводит для реакции:



следующую зависимость:

$$\Delta G = -403260 + 78,11 T \text{ (Кал)}.$$

И.С. Куликов [90] со ссылкой на Д.Ф. Эллиота и др. предлагает использовать уравнение:

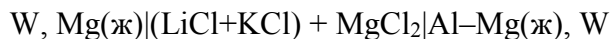
$$\Delta G = -403150 + 77,66 T \text{ (Кал)}.$$

Е. Фромм и Е. Гебхардт [99] ссылаясь на данные, опубликованные О. Kubaschewski и др., приводят зависимость:

$$\Delta G = -403692 + 78,902 T \text{ (Кал)}.$$

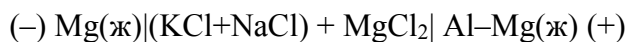
В настоящей работе для расчётов (табл. 9 приложения 1) использованы последние из представленных данных.

Система Al–Mg исследовалась различными методиками и различными группами авторов. Существенная часть исследований выполнена методом э.д.с. Так, авторы [439] исследовали эту систему в интервале концентраций магния от 10 до 77 ат. % при 680–850 °С с помощью концентрационного гальванического элемента



Опираясь на полученные значения э.д.с., рассчитаны активности и коэффициенты активности Mg и Al. Показано, что эти сплавы характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности.

Более ранняя работа отечественных авторов [440] также посвящена измерению э. д. с. концентрационного элемента



Измерения проводились в интервале температур 700–830°С. Состав сплавов менялся от 0,3 до 90 мас. % магния. По данным авторов сплавы с содержанием магния до 10 мас. % подчиняются закону Рауля, выше – показывают отрицательное отклонение от закона Рауля.

Авторами [441] для определения активностей при 770–800°С использована гальваническая ячейка с электролитом MgCl_2 или $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$. Получены следующие зависимости коэффициентов активностей для 800°С:

$$\lg \gamma_{\text{Mg}} = -0,68 (1 - x_{\text{Mg}})^3;$$

$$\lg \gamma_{\text{Al}} = -1,02 (1 - x_{\text{Al}})^2 + 0,68 (1 - x_{\text{Al}})^3;$$

Особую ценность этой работе придаёт определение авторами энергии Гиббса для реакции образования MgCl_2 из алюмомagneзиевого расплава:

$$\Delta G^0 = -144600 (\pm 2000) + 29,98 (\pm 1,85) T \text{ (кал)}.$$

Другой метод, который использовался для изучения системы Al–Mg – метод переноса пара потоком инертного газа. Этот метод использовали, например, авторы работы [442].

В процессе исследования методом переноса в интервале 687–807 °С измерялось давление пара магния. Исследовали чистый Mg и его сплавы с Al в широком интервале составов (от 7 до 89 ат. %). Авторы подтверждают, что исследуемые сплавы системы Mg–Al характеризуются умеренным отрицательным отклонением от идеальности, что связывается ими с наличием в твердом состоянии ряда соединений переменного состава, в частности Al_3Mg_4 .

В работе [443] система исследована методом измерения давления пара в интервале температур 627–972 °С при содержании 5–94 ат. % магния. Полученные результаты сравнены с известными и проведен анализ имеющихся несоответствий. Сделан вывод о том, что система Al–Mg близка к идеальной с очень небольшим отрицательным отклонением от идеальности.

Авторы работы [444] определяли значения коэффициента активности магния в жидких сплавах Al–Mg (и Al–Cu–Mg) для температур 719–865 °С изопиестическим методом. Закаленные образцы сплавов изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа, а их химический состав – методом спектроскопии.

Испарение магния из расплава Al–Mg неоднократно становилось предметом отдельного исследования

Например, в работе [445] масс-спектрометрическим методом исследован процесс испарения магния из Mg–Al-сплава с содержанием 49,2 ат. % Mg. Получена температурная зависимость коэффициента активности магния в сплаве.

Авторы [446] полученные данные об упругости паров Al–Mg сплавов аппроксимировали методом наименьших квадратов. Результатом стали следующие температурные зависимости:

для сплавов Al-10% Mg $\lg p = 9,1278 - 6894,6/T$;

для сплавов Al-35% Mg $\lg p = 10,2507 - 7650,8/T$;

и для сплавов Al-50% Mg $\lg p = 9,8169 - 6802,6/T$; где p – давление (Па); T – температура (К).

Вопрос о том, какого рода методика позволяет получать наиболее достоверные значения термодинамической активности, поднимается в монографии [181]. Из проведённого сравнения можно сделать вывод, что использование метода э. д. с. предпочтительнее.

Авторами работы [447] проведено термодинамическое изучение расплавов Al–Mg с использованием 4 методов:

1 – измерение активности магния в гальванической ячейке с жидким электролитом при 637–797 °С и мольной долей магния 0,1–0,7 и при 654 °С с долей магния 0,0216–0,1430;

2 – измерение активности магния по данным об э.д.с. при использовании твёрдого электролита CaF_2 при 648–820 °С с долей магния 0,05–0,9;

3 – расчет активности магния из величин давления пара в ячейке Кнудсена при 649–915 °С и доле магния 0,0424–0,8885;

4 – калориметрическое определение парциальной и интегральной энтальпии при 750 °С, начиная с чистого магния при долях алюминия 0,066–0,499 и с чистого алюминия при долях магния 0,522–0,906.

Результаты части большого количества работ, посвящённых исследованиям термодинамических особенностей системы Al–Mg, обобщены в книге Г.И. Баталина и др. [181]. При этом, несмотря на большой объём уже накопленной по этой системе информации, работы по её изучению (включая и теоретические исследования) не теряют актуальности [448, 449].

В отличие от этой системы термодинамика взаимодействия в системах Al–Na и Al–K исследована в существенно меньшей степени.

Первые результаты экспериментального исследования этих систем в виде диаграмм состояния были опубликованы исследователями из Геттингенского университета в начале XX века (по системе Al–Na результаты С.Н. Mathewson 1905/6 гг. и по системе Al–K результаты D.P. Smith 1907/8 гг.). Впоследствии эти результаты были воспроизведены в своей работе М. Ono (1944 г.).

Несмотря на то, что в ходе этих ранних работ получены явно завышенные данные по растворимости натрия и калия в алюминиевом расплаве, исследователям удалось качественно верно представить картину фазовых равновесий, реализующихся в этих системах. Обе системы характеризуются наличием широкой области несмешивания жидких металлов.

Последующие исследования позволили уточнить величины растворимости щелочных металлов в алюминии. Так, согласно данным Ransley C.E. и Neufeld H. растворимость натрия в алюминии при 700°С составляет 0,178 мас. %, а при 800°С – 0,274 мас. % [450]. Авторы несколько более ранней работы (Fink W.L. и др. [451]) дают схожие по порядку величины, однако по их данным в интервале температур 660–800°С с ростом температуры растворимость натрия падает, что маловероятно, учитывая жидкое состояние равновесной с алюминием натриевой фазой. Очевидно, этими соображениями руководствовался Л.Ф. Мондольфо, включив в справочник [186] диаграмму Ransley C.E. и Neufeld H.

В ходе более поздних работ для определения активности натрия в алюминиевом расплаве использован метод э.д.с.

Sun M. и Yang S. [452] определили активность натрия в расплаве на основе алюминия (в состав расплава, кроме того, входил кремний). В качестве эталонного электрода использовали Na–β-Al₂O₃ с чистым натрием. В сильно разбавленных растворах коэффициент активности натрия оказался практически равен единице. Авторы обнаружили быстрое увеличение

коэффициента активности натрия при повышении его содержания вплоть до насыщения расплава.

Для определения значения параметра самовлияния натрия в алюминиевом расплаве (табл. 10 приложения 1) использованы данные о растворимости натрия, опубликованные Ransley С.Е. и Neufeld Н. Для нахождения параметра калия воспользовались выводами Мондольфо [186]. Для нахождения параметра магния использовались данные о его активности, полученные авторами статьи [442], которые по интервалу исследованных концентраций наиболее удобны для расчётов и при этом не выходят за рамки допустимых отклонений от результатов, полученных большинством исследователей.

Достоверных экспериментальных данных о растворимости в алюминиевом расплаве хлора и фтора нами не обнаружено. Информация по системам Al–Cl и Al–F сводится к данным относительно существования и свойств двойных соединений, принадлежащих к этим системам, а также к данным (иногда неоднозначным) о термодинамических характеристиках реакций образования этих соединений из простых веществ [186]. К соединениям, существование которых необходимо учитывать в ходе моделирования фазовых равновесий в системах, рассмотренных ниже, относятся AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlCl , AlF_3 и AlF .

Для расчётов в ходе настоящей работы преимущественно использовались данные, приводимые Е.Т. Туркдоганом в книге [180].

5.2. Системы с кислородом

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 щелочноземельных металлов.

Исследованию продуктов окисления различных двойных сплавов на алюминиевой основе посвящены, например, работы [453–459]. Однако наиболее изучено окисление системы Al–Mg.

5.2.1. Система Al–Mg–O

Продукты окисления алюмомagneзиевого расплава и порядок их чередования могут быть определены по диаграмме состояния системы $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3$, приведенной в справочнике [259] или в работе [460], которые вполне соответствуют и более поздним данным [461, 462] (рис. 5.1).

ПРКМ системы Al–Mg–O представлена на рис. 5.2. Температурные зависимости констант равновесия и параметров взаимодействия систем на основе алюминия сведены в табл. 9 и 10 приложения 1. Реакции и процессы, реализующиеся в системе Al–Mg–O, могут быть описаны следующими уравнениями:

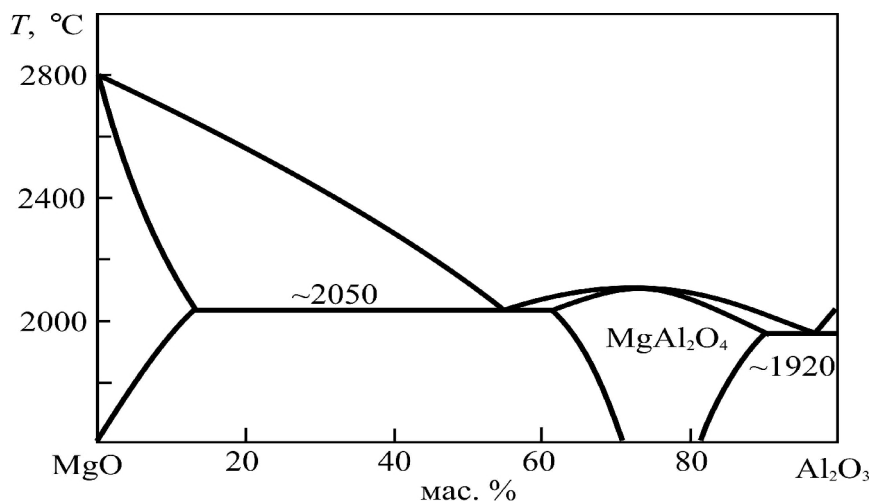
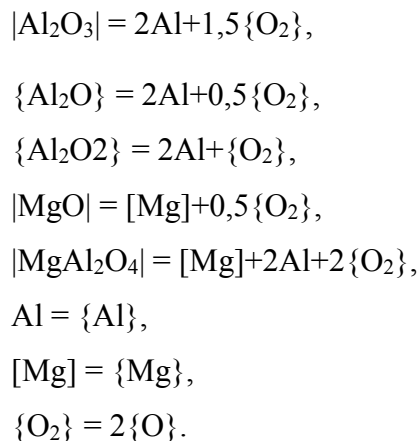


Рис. 5.1. Диаграмма состояния системы MgO–Al₂O₃ по данным [460]

С помощью ПРКМ, представленной на рис. 5.2, 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 (Al₂O₃), в области II – кристаллический алюминат магния (MgAl₂O₄), а в области III – твердый оксид магния (MgO). Границы между областями показаны контрастными линиями.

Определенный интерес представляют парциальные давления газообразных компонентов данной системы, таких как Al₂O, Al₂O₂, испарившихся магния и алюминия. Некоторые результаты расчетов этих величин представлены в табл. 5.1. Рассчитанные значения парциального давления магния хорошо согласуются с экспериментальными данными работы

[442]. Результаты расчета координат диаграммы для системы Al–Mg–O соответствуют данным, приводимым в литературе.

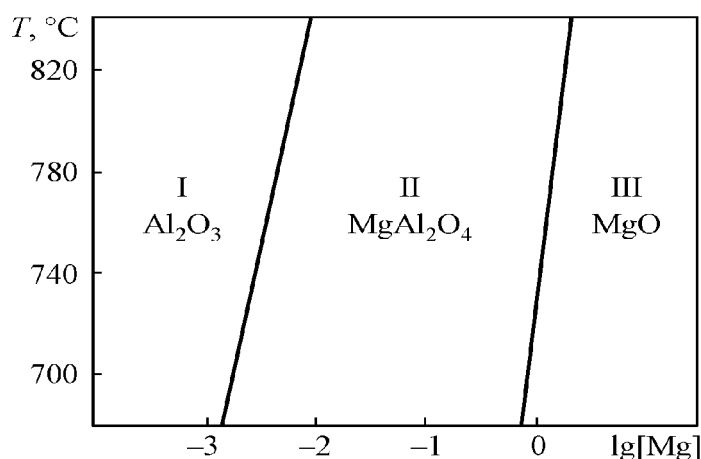


Рис. 5.2. ПКМ системы Al–Mg–O
[463]

Таблица 5.1.

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

$T, ^\circ\text{C} / p, \text{МПа}$		Граница областей I и II	Граница областей II и III	[Mg], мас. %	
				5	30
680 °C $\lg p_{\text{Al}} = -20,28$	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}}$	–14,20	–14,86	–15,57	–15,95
	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}_2}$	–26,98	–28,31	–29,72	–30,49
	$\lg p_{\text{Mg}}$	–6,88	–5,05	–4,34	–3,95
760 °C $\lg p_{\text{Al}} = -18,99$	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}}$	–12,54	–13,14	–13,66	–14,17
	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}_2}$	–24,21	–25,42	–26,46	–27,47
	$\lg p_{\text{Mg}}$	–6,17	–4,35	–3,83	–3,33
840 °C $\lg p_{\text{Al}} = -17,88$	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}}$	–11,11	–11,68	–12,03	–12,64
	$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}_2}$	–21,83	–22,96	–23,67	–24,88
	$\lg p_{\text{Mg}}$	–5,56	–3,76	–3,40	–2,80

В частности, в работе [464] термогравиметрическим методом изучено изотермическое окисление жидких двойных сплавов алюминия с 1–9 мас. % магния при температурах до 725°C. Показано, что во всем этом интервале наиболее стабильным соединением является MgO, и только это вещество было обнаружено при исследовании. В ходе исследования показано, что первичная оксидная пленка, образующаяся на чистой поверхности металлической подложки, является аморфной и обладает высокими защитными свойствами, сильно замедляя скорость дальнейшего окисления металлического расплава. Электронографическое исследование оксидных пленок, образующихся на расплавленных алюминиевых сплавах, проведенное авторами работы [458], 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 [458].

Результаты нашего расчёта в той или иной степени соответствуют данным работ [465–467]. Авторы последних двух работ, изучая процесс окисления алюмомagneзиевых сплавов, также обнаружили, что при содержании магния выше границы II/III на рис. 5.2 в процессе окисления образуется оксид магния.

В ходе настоящей работы результаты расчёта также нашли подтверждение. На рисунках 5.3–5.6 показаны формы и виды включений сложных веществ, относящихся к исследуемой системе, которые были обнаружены в ходе электронно-микроскопического изучения поверхностей шлифов алюминиевых сплавов с различным содержанием магния.

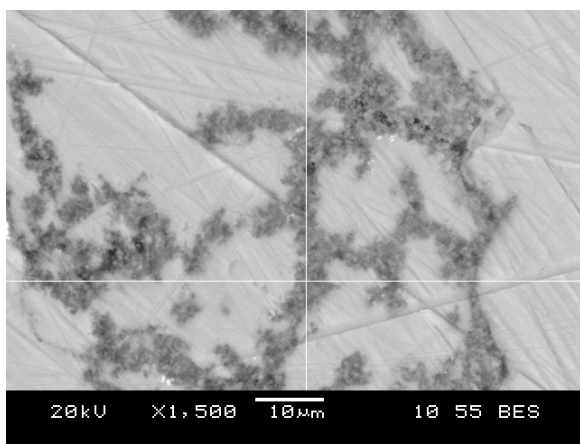


Рис. 5.3. Прослойки, образованные кристаллами MgO в металле, содержащем 6,0 ат. % магния [468]

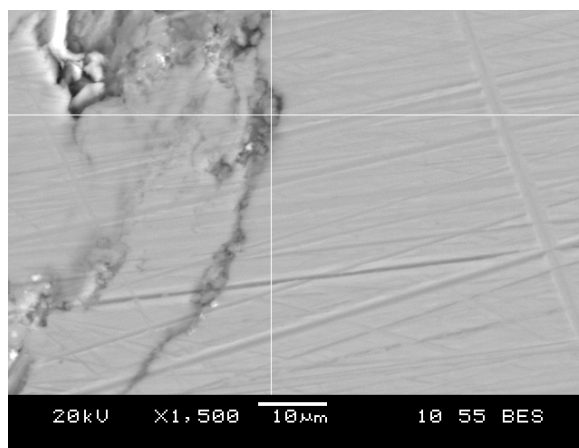


Рис. 5.4. Прослойки, образованные кристаллами MgO в металле, содержащем 1,5 ат. % магния [468]

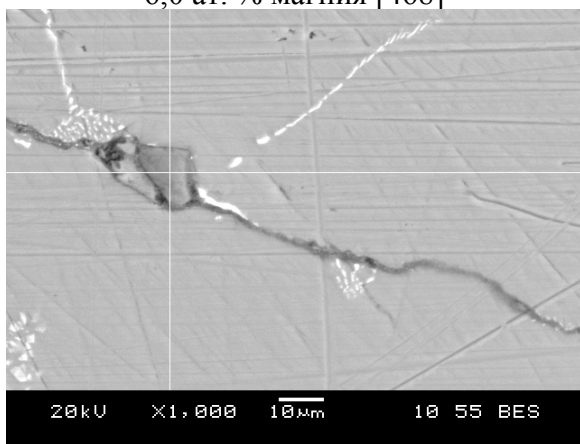


Рис. 5.5. Включение MgAl_2O_4 , образовавшееся в металле, содержащем 0,25 ат. % магния [468]

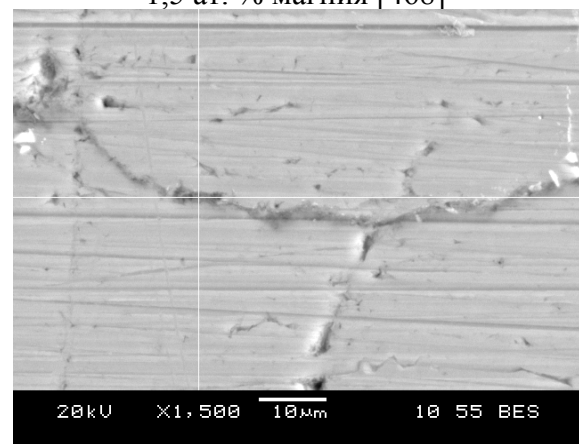


Рис. 5.6. Прослойка Al_2O_3 , образовавшаяся в металле, в котором содержание магния методом микрорентгеноспектрального анализа не фиксируется [468]

5.2.1. Система Al–Mg–Na–O

Несмотря на то, что картины фазовых равновесий в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ достаточно сложны и включают в себя по несколько оксидных соединений [469, 470], проведенные расчеты показали, что равновесным продуктом окисления жидкого алюминия, содержащего натрий или калий, во всем интервале реально возможных их концентраций, при температурах 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 за счёт влияния этих металлов на активность магния в металлическом расплаве (изучению такого влияния посвящена, например, работа [471]).

Полученная в результате расчёта ПРKM системы Al–Mg–Na–O изображена на рис. 5.7. Растворимость натрия в жидком алюминии с ростом концентрации магния несколько увеличивается. Граница предельной растворимости натрия в алюмомагниевом 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 границ вправо.



Рис. 5.7. ПРKM системы Al–Mg–Na–O [463]

5.2.1. Система Al–Mg–Na–K–O

Вопрос о характере взаимного влияния натрия и калия в алюминиевом расплаве заслуживает отдельного рассмотрения.

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. 10 приложения 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. 5.8.

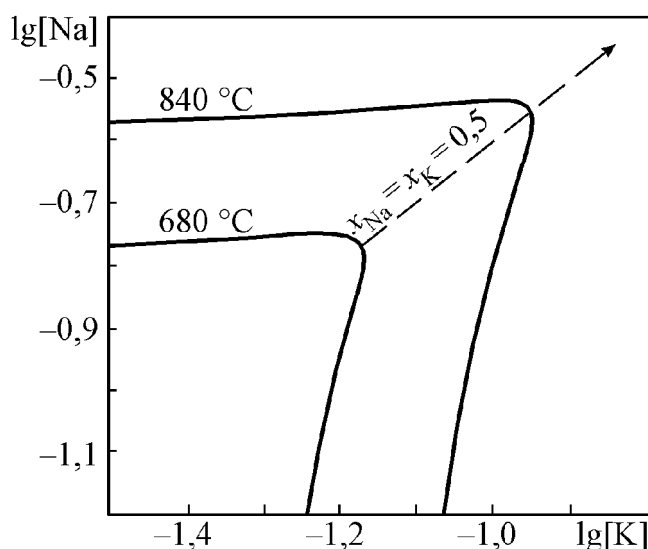


Рис. 5.8. Растворимость натрия и калия
в жидком алюминии
[463]

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

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. 5.9 представлены изотермические (при $T = 840$ °С) разрезы этой диаграммы при концентрациях калия в металлическом расплаве 0,1, 0,01, и 0,001 мас. %. 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.

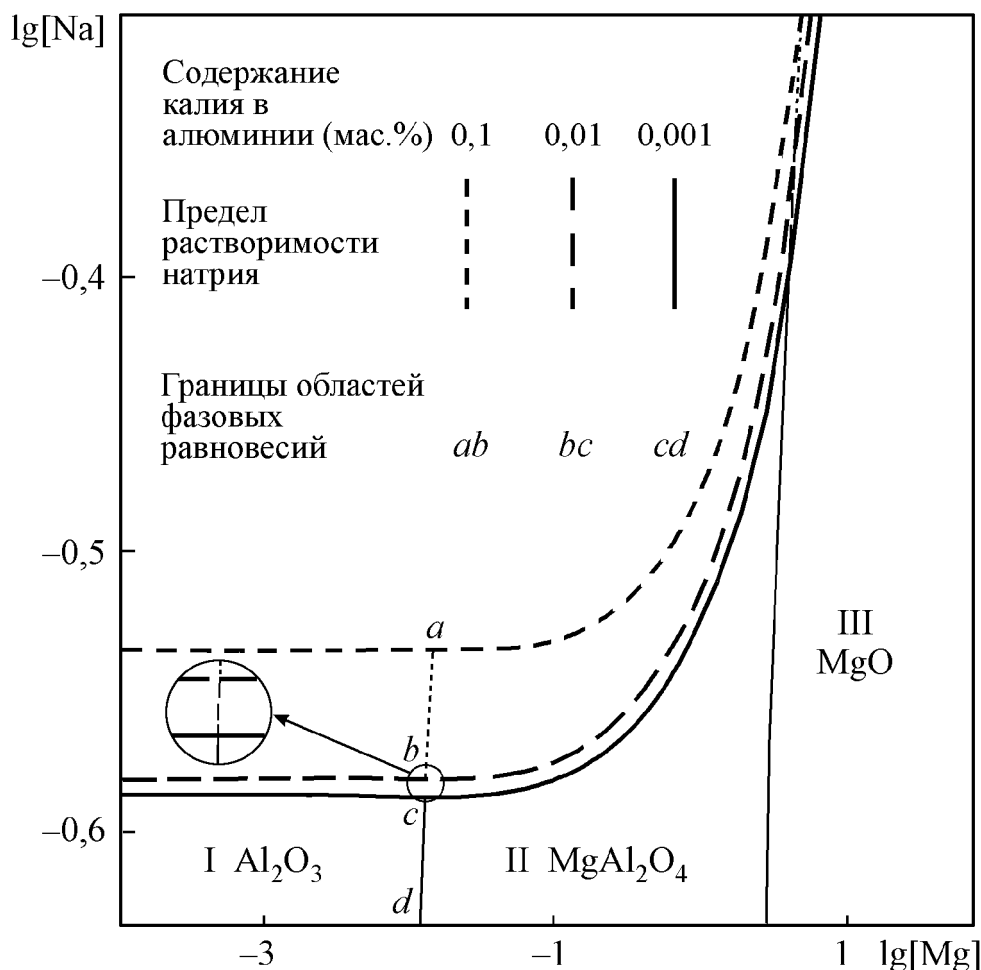


Рис. 5.9. ПРКМ системы $Al - Mg - Na - K - O$ при $T = 840\text{ }^{\circ}C$ и различных концентрациях калия в металлическом расплаве [463]

5.3. Системы с хлором

Построение и анализ диаграмм систем, включающих алюминий, хлор, щелочные и щелочноземельные металлы, является основой для понимания процессов рафинирования алюминиевых расплавов от металлических и неметаллических примесей продувкой хлором.

Исследование хлоралюминатных расплавов сопряжено с существенными трудностями, которые усугубляются при изучении хлоралюминатных систем, находящихся в равновесии с алюминием.

Некоторые методики и результаты исследований такого рода приводятся, например, в работах [472, 473].

Авторы первой работы экспериментально определяли растворимость и потери алюминия в хлоридных расплавах системы $NaCl-KCl-MgCl_2-AlCl_3$. С этой целью образцы твёрдого алюминия выдерживались в контакте с солевым расплавом при температурах около $600^{\circ}C$ и

ниже в течение трёх часов. Затем происходило взвешивание очищенных от соли образцов. Показано, что увеличение содержания в расплаве AlCl_3 (от 5 до 15%) приводит к росту потерь алюминия на 27–30%. Повышение температуры от 500 до 635° приводит к увеличению потерь в два раза.

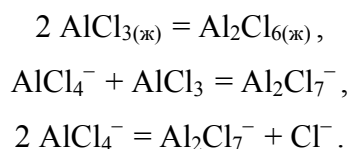
В работе [473] исследовалось равновесие с жидким алюминием. Жидкие хлориды KCl , NaCl и AlCl_3 использовали в качестве флюсов для рафинирования оборотного Al -лома. Для уточнения возможностей реакционного взаимодействия расплавов алюминия с солевыми расплавами изучалось равновесие систем из $(\text{Al}+4,7\% \text{ Mg})$ и $(\text{Al}+6,4\% \text{ Zn})$ с двойными ($\text{KCl}+\text{NaCl}$) и трехкомпонентным ($\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{AlCl}_3$) солевыми расплавами для различных температур рафинирования и различных составов флюсового расплава.

Обнаружено, что переход магния в состав двойного флюса и реакция его окисления интенсифицировалась с ростом температуры. С повышением температуры выше 760°С заметно ускоряется и растворение алюминия. По данным авторов [473] коэффициент распределения магния увеличивается с ростом температуры, но при высоких температурах отмечается его максимум, уровень которого зависит от содержания хлорида натрия в двойном солевом расплаве.

Попытка термодинамического анализа системы “алюминий – хлоридные расплавы” предпринимается в работах [474, 475] упоминавшейся выше группы авторов. Однако полученные ими результаты относятся, прежде всего, к системам с участием твёрдого алюминия, а, кроме того, вопрос о фазовых равновесиях в неметаллических расплавах авторами практически не поднимается. Считается, что металл находится в равновесии с гомогенным расплавом, что не совсем корректно, учитывая температуры плавления веществ, входящих в состав солевой части системы.

Исследованиям хлоридных систем с участием хлоридов алюминия и натрия посвящены, например, работы [475–479].

L.G. Vohall с соавторами исследовали свойства растворов системы $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$, содержащих 50–70 мол. % AlCl_3 , в интервале температур 175–355°С. Реализующиеся процессы, по мнению авторов, могут быть описаны следующими реакциями:



По значениям э.д.с. ячейки



рассчитаны значения констант равновесия реакций образования жидких Al_2Cl_6 , NaAlCl_4 и NaAl_2Cl_7 . Определённые для 175° С значения констант равновесия этих реакций соответственно

равны $2,86 \cdot 10^7$; $2,4 \cdot 10^4$ и $1,06 \cdot 10^{-7}$ (при выражении концентраций через мольные доли). Показано, что при концентрации AlCl_3 свыше 50 мол. % при расчетах необходимо использовать изменяющиеся значения коэффициента активности AlCl_4^- . В статье описывается методика неразрушающего определения состава изученных расплавов.

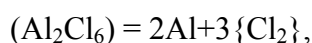
Диаграммы состояния системы $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ построены в ходе работ W. Fisher, A.-L. Simon и М. А. Кувакина с соавторами [480]. В работе [477] (Sato Y., Ejima T.) для построения диаграмм состояния двойных систем $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ и $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ использовали методы прямого наблюдения, ДТА и рентгенографического анализа. При ~50 мол. % AlCl_3 исследователями обнаружены соединения LiAlCl_4 и NaAlCl_4 с температурой плавления 143 и 154°C соответственно. В системе $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ при содержании >79 мол. % AlCl_3 авторами обнаружены двухфазные области. В обеих изученных системах при концентрациях $\text{AlCl}_3 < 50$ мол.% линии ликвидус проходят при достаточно высоких температурах в интервале концентраций от 0 до 40 мол. %, однако затем резко падают до температуры плавления хлоралюминатов при ~50 мол.% AlCl_3 . Используя диаграммы состояния бинарных систем $\text{LiCl}-\text{LiAlCl}_4$ и $\text{NaCl}-\text{NaAlCl}_4$ для интервала концентраций 0–50 мол. % AlCl_3 рассчитаны активности компонентов расплавов. По данным Sato Y. и Ejima T. активности компонентов проявляют большие положительные отклонения от закона Рауля.

Исследованию термодинамических характеристик хлористого алюминия в расплавах тройной системы $\text{NaCl}-\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ посвящена работа [478]. Достаточно большое количество работ посвящено термодинамическим аспектам существования многокомпонентных галогеналюминатных расплавов. Примером работ такого рода может служить, например, исследование Sorrel С.А. [479]. Большой объём информации по результатам экспериментальных исследований хлоралюминатных расплавов содержит обстоятельная монография [481].

В ходе настоящей работы для расчёта активностей компонентов хлоралюминатных расплавов использована теория совершенных ионных расплавов. При этом считалось, что в состав расплавов, помимо катионов металлов и хлорид-ионов, входят комплексные анионы: AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- и $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$. Рассчитанные высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$, AlCl_3-KCl и $\text{AlCl}_3-\text{MgCl}_2$ приведены на рис. 5.10.

5.3.1. Система $\text{Al}-\text{Na}-\text{Cl}$

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



$$\begin{aligned} \{\text{AlCl}_3\} &= \text{Al} + 1,5 \{\text{Cl}_2\}, \\ \{\text{AlCl}\} &= \text{Al} + 0,5 \{\text{Cl}_2\}, \\ |\text{NaCl}| &= [\text{Na}] + 0,5 \{\text{Cl}_2\}, \\ (\text{NaCl}) &= [\text{Na}] + 0,5 \{\text{Cl}_2\}, \\ (\text{NaAlCl}_4) &= [\text{Na}] + \text{Al} + 2 \{\text{Cl}_2\}, \\ (\text{NaAl}_2\text{Cl}_7) &= [\text{Na}] + 2\text{Al} + 3,5 \{\text{Cl}_2\}, \\ (\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10}) &= [\text{Na}] + 3\text{Al} + 5 \{\text{Cl}_2\}, \\ (\text{NaAlCl}_4) &= [\text{Na}] + \text{Al} + 2 \{\text{Cl}_2\}, \\ \text{Al} &= \{\text{Al}\}, \\ [\text{Na}] &= \{\text{Na}\}. \end{aligned}$$

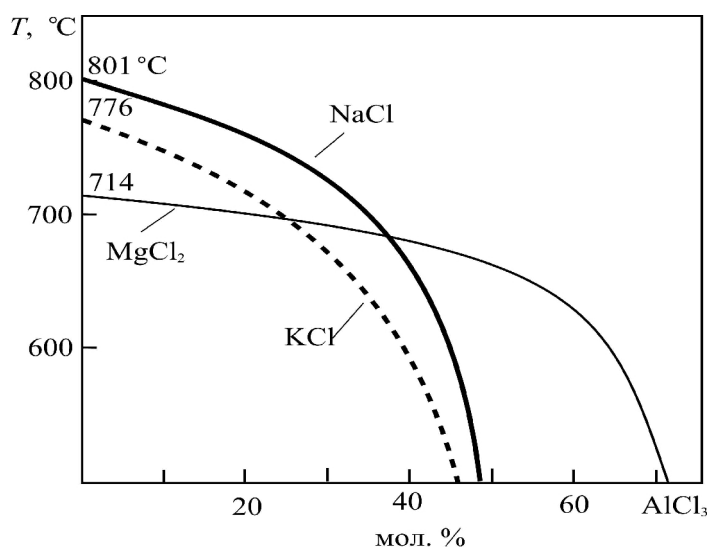


Рис. 5.10. Рассчитанные высокотемпературные фрагменты диаграмм состояния систем $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$, $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{MgCl}_2$ (линии ликвидус)

На рис. 5.11 представлена рассчитанная ПРКМ системы $\text{Al}-\text{Na}-\text{Cl}$ [482, 483]. 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. 5.11 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,

соответствующих точкам пересечения изотерм с границей между областями I и II (для общего давления 0,101 МПа), а так же составы хлоралюминатных расплавов, равновесных с металлом в этих точках, представлены в табл. 5.2. 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 отражен в табл. 5.3.

Для сравнения, здесь же приведены данные о координатах линии ликвидуса 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. 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 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$.

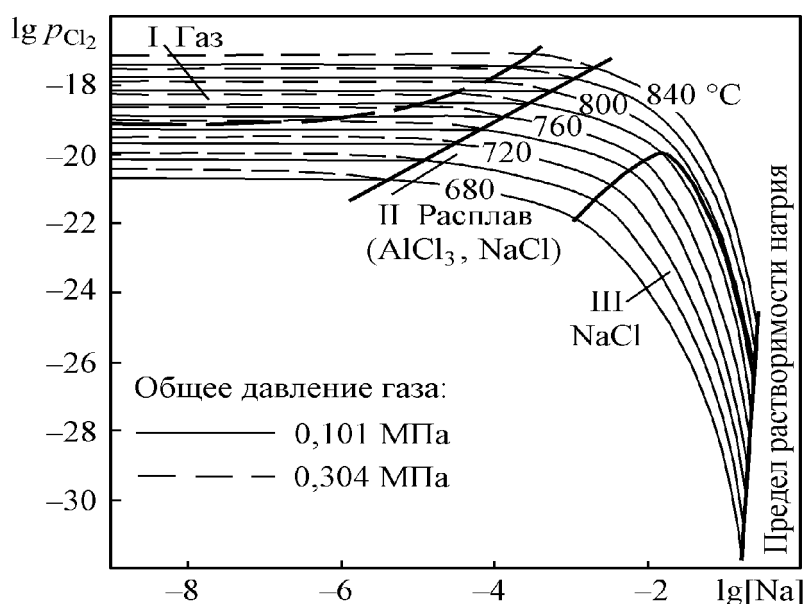


Рис. 5.11. ПКМ системы Al--Na--Cl [482, 483]

В работе [481] справедливо отмечается, что экспериментальное изучение давления паров в этой и подобных (с участием трихлорида алюминия) системах представляет значительные трудности, вследствие чего между результатами, полученными различными исследователями, наблюдаются существенные расхождения. Авторы работы [481] обобщили информацию о результатах проведенных исследований. Некоторые результаты (заимствованные нами из этой работы) представлены на рис. 5.12 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.

Некоторое завышение рассчитанных значений наблюдается при относительно высоких концентрациях хлорида алюминия в хлоридном расплаве, и оно тем больше, чем выше содержание хлорида алюминия. Но и при достаточно высоком содержании хлорида алюминия в расплаве, значения рассчитанных давлений находятся в пределах погрешности экспериментального изучения.

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	Молярная доля AlCl_3 в расплаве	Парциальные давления компонентов газовой фазы, МПа			Молярные доли компонентов хлоридного расплава					
		$P_{\{\text{AlCl}_3\}}$	$P_{\{\text{NaAlCl}_4\}}$	$P_{\{\text{AlCl}_3\}}$	$x_{(\text{NaCl})}$	$x_{(\text{AlCl}_3)}$	$x_{(\text{Al}_2\text{Cl}_6)}$	$x_{(\text{NaAlCl}_4)}$	$x_{(\text{NaAl}_2\text{Cl}_7)}$	$x_{(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10})}$
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

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

T, °C	Молярная доля AlCl ₃ в расплаве согласно диаграмме состояния системы AlCl ₃ –NaCl [484]	Молярная доля AlCl ₃ в расплаве	Молярные доли компонентов хлоридного расплава					
			x (NaCl)	x (AlCl ₃) ×10 ^{−4}	x (Al ₂ Cl ₆) ×10 ^{−6}	x (NaAlCl ₄)	x (NaAl ₂ Cl ₇) ×10 ^{−6}	x (NaAl ₃ Cl ₁₀) ×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

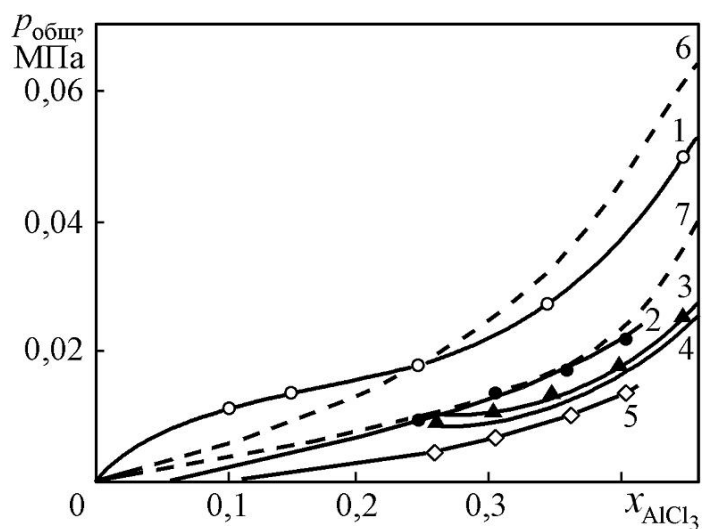


Рис. 5.12. Давление насыщенных паров над расплавом NaCl-AlCl_3 в зависимости от содержания хлорида алюминия (x_{AlCl_3}):
 1, 2 – при температуре 827 °С, по данным различных исследователей [481];
 3, 4, 5 – при температуре 775 °С, по данным различных исследователей [481];
 6 – результаты нашего расчета для температуры 840 °С;
 7 – результаты нашего расчета для температуры 780 °С

ПРКМ системы Al-Na-Cl , представленная на рис. 5.11, удобна для анализа процесса рафинирования алюминия от натрия в ходе продувки металлического расплава хлором. В частности, посредством этой диаграммы можно установить, как меняется с температурой 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 следует рекомендовать осуществление процесса рафинирования при возможно более низкой температуре. При температурах 660–760 °С и при содержании натрия в металле выше 0,01–0,001 мас. % хлор (в идеальном случае) будет расходоваться только на окисление натрия, а 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.

Анализ литературных данных (приводимых, в частности, в работах [485, 486]) о качественном составе неметаллических включений в алюминии (наряду с Al_2O_3 и другими характерными для алюминиевых сплавов включениями в сплавах, рафинирование которых проводилось посредством продувки хлором, обнаруживаются включения NaCl) свидетельствует в пользу результатов проведенного расчета. Данные о пределе удаления натрия

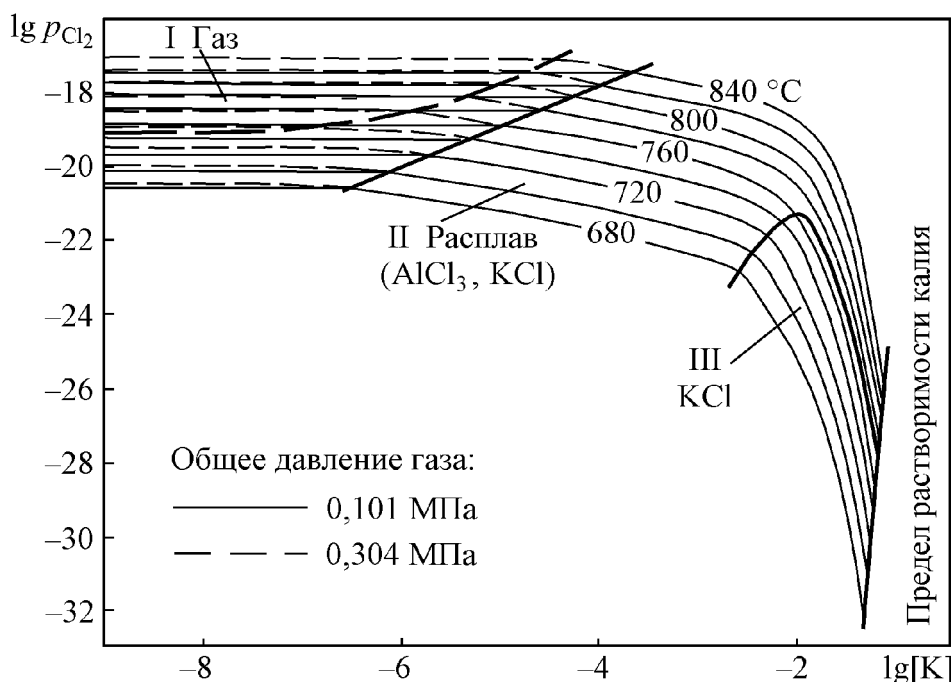
в ходе процесса рафинирования алюминия хлором (согласно [202], содержание натрия может быть снижено до $2\text{--}3 \cdot 10^{-4} \%$) вполне соотносится с положением на рассчитанной ПРКМ границы между областями I и II для системы Al–Na–Cl, находящейся под давлением, равным одной атмосфере. По достижении 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).

5.3.2. Системы Al–K–Cl и Al–Mg–Cl

ПРКМ систем Al–K–Cl и Al–Mg–Cl представлены на рис. 5.13 и 5.14 [482, 483]. 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.

Рис. 5.13. ПРКМ системы Al–K–Cl [482, 483]



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

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

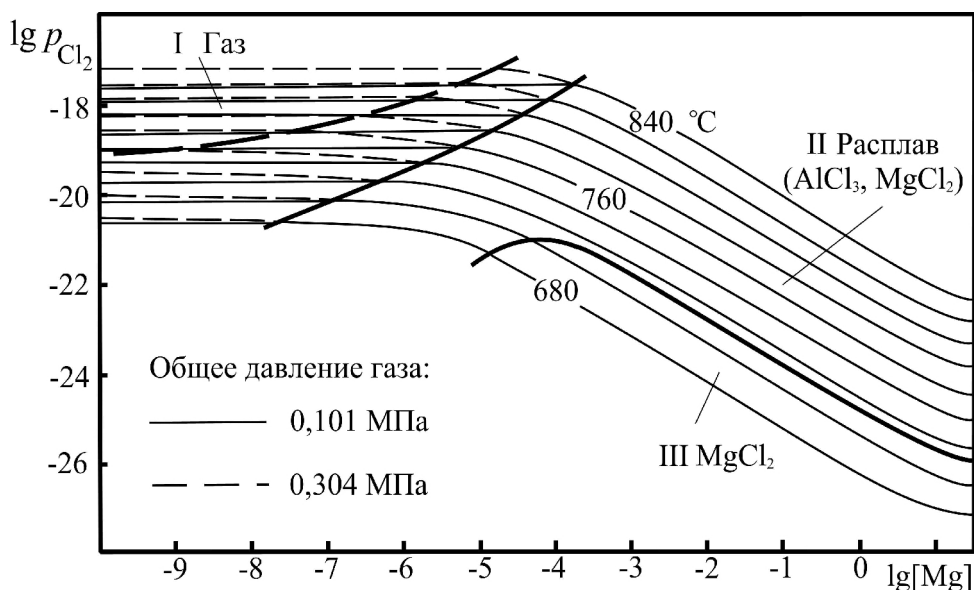


Рис. 5.14. ПРКМ системы Al–Mg–Cl [482, 483]

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 ($0,5\text{--}2\cdot 10^4$ Па для содержания AlCl_3 в солевом расплаве от 0,05 до 0,45 [481]) и качественному составу неметаллических включений в алюминии (обнаружены, в частности, включения KCl и MgCl_2), которую приводят авторы упоминавшихся уже работ [485, 486], 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 [472] по давлению AlCl над системой Al–Mg–Na–K–Cl. В зависимости от состава системы величина этого параметра над расплавом $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$, находящемся в равновесии с твердым алюминием при температуре 650 °C, согласно авторам работы [472], составляет $\sim 10\text{--}20$ Па. Наши расчеты для температуры 680 °C дают значения от нескольких десятков до нескольких сотен паскалей.

5.4. Системы с фтором

Несмотря на большое технологическое значение систем “алюминиевый расплав – сопряжённые фторидные фазы” в литературе описано относительно небольшое количество исследований, посвящённых экспериментальному изучению термодинамических особенностей таких систем. По понятным причинам гораздо большее внимание исследователей привлекала и привлекает система “алюминий – глинозёмно-криолитные расплавы” [487–493].

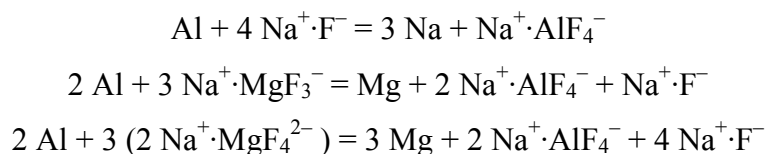
Тем не менее, в качестве примеров работ по экспериментальному изучению фторидных фаз, сопряжённых с алюминием, можно указать работу Dewing и van der Kouwe [494]. Эксперименты проводились при 1200°C в тонкостенном графитовом тигле. Между расплавом Mg и Na в Al с расплавом NaF–MgF₂–AlF₃ устанавливалось равновесие. Соотношение количества молей NaF/AlF₃ лежало в пределах от 2,5 до 4,0. Мольная доля MgF₂ в составе расплава до 0,13. Установочные опыты, проведенные при 970°C, позволили определить количество Mg, которое необходимо добавлять в металл алюминиевого электролизера. Эксперименты также показали, что CaF₂ и Al₂O₃, присутствующие в электролите, оказывают влияние на коэффициенты активности MgF₂ и AlF₃.

Помимо экспериментов в указанной работе осуществлены термодинамические расчёты активностей компонентов фторидного расплава. Считали NaF основным, а AlF₃ и MgF₂ кислотными компонентами. По данным авторов коэффициент активности MgF₂ может быть рассчитан, если допустить существование в расплаве комплексов Na₂MgF₄ и Na₂MgF₆. По мере увеличения мольной доли MgF₂ активность NaF уменьшается, а активность AlF₃ возрастает. При этом коэффициент активности MgF₂ слабо повышается.

Авторами работы [495] измерено содержание Na и Mg в жидком алюминии, находящемся в равновесии с расплавленными смесями криолита и фторида магния. По данным авторов соотношение концентраций MgF₂ в расплаве криолита и Mg/Na в алюминии описывается линейной зависимостью, если MgF₂ в криолите < 4 %, и обнаруживает положительные отклонения, если MgF₂ > 4 %.

В ходе исследования, осуществлённого другой группой авторов из КНР [496] методом э.д.с. с твердым электролитом из β–Al₂O₃, определена активность натрия в алюминиевом расплаве, находящемся в равновесии с расплавами NaF–AlF₃. Полученные значения активности натрия использовались для расчета активностей NaF и AlF₃ в системе NaF–AlF₃ при разных температурах и соотношениях компонентов расплава. По полученным данным с увеличением температуры активность NaF увеличивается, а активность AlF₃ уменьшается.

Исследователи из ЧССР P. Fellner и I. Koštenská в рамках исследования, посвящённого термодинамическим особенностям расплавов NaF–AlF₃–LiF и NaF–AlF₃–MgF₂ [497], предложили модели равновесия в системах Al–NaF–LiF и Al–NaF–MgF₂. Для последней системы реализующиеся равновесия предлагается описывать следующими реакциями:



Подбор значений констант равновесия таких реакций может позволить получить удовлетворительное согласие результатов расчёта с экспериментальными данными. При этом,

однако, остаётся открытым вопрос о корректности выбора состава частиц, составляющих, по мнению авторов, солевой расплав. В частности, не доказана возможность существования магнийфторидных анионов в составе расплава, находящегося в равновесии с жидким алюминием.

5.4.1. Системы Al–Na–F и Al–Mg–F

Диаграмму состояния системы AlF_3 – NaF изучали многие авторы (рис. 5.15). Результаты некоторых работ, посвященных этой системе, представлены, в частности, в справочнике [480].

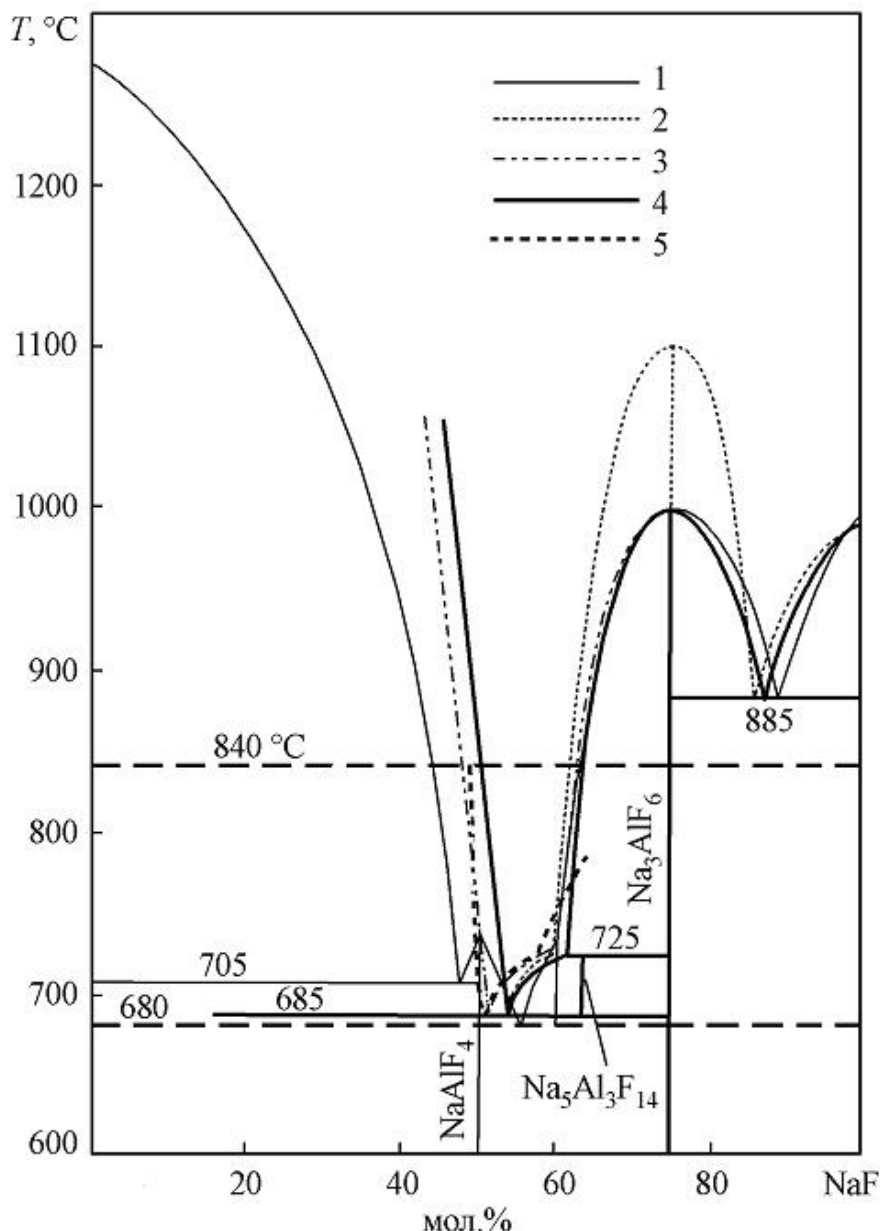


Рис. 5.15. Диаграмма состояния системы AlF_3 – NaF :

- 1 – данные Готгарди В. и др., приведенные в справочнике [480];
- 2 – данные Кувакина М.А. и Кусакина П.С., приведенные в справочнике [480];
- 3 – данные Ролина М., приведенные в справочнике [480];
- 4 – данные Федотьева П.П. и Ильинского В.П., приведенные в справочнике [259];
- 5 – результаты нашего расчета

Между результатами, полученными различными 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 680–840 °С 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 [498].

В соответствии с этим, была рассчитана ПРКМ системы $\text{Al} - \text{Na} - \text{F}$, представленная на рис. 5.16. 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 $\text{AlF}_3 - \text{MgF}_3$ имеет более простой вид, нежели диаграмма с фторидом натрия. Согласно данным А. Костюкова и А. Карпова, приведенным в работе [480], это простая эвтектическая система. Температура точки эвтектики – 1000 °С, содержание фторида алюминия – 42,5 мол. %. Соответственно и на ПРКМ, представленной на рис. 5.17, 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.

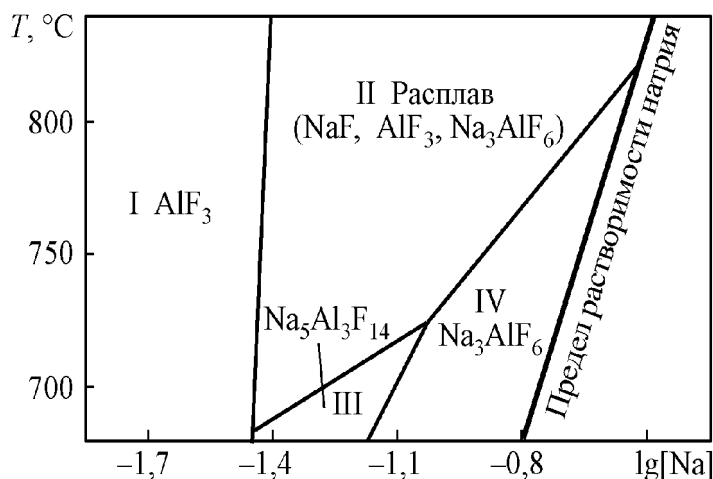


Рис. 5.16. ПРКМ системы $\text{Al} - \text{Na} - \text{F}$

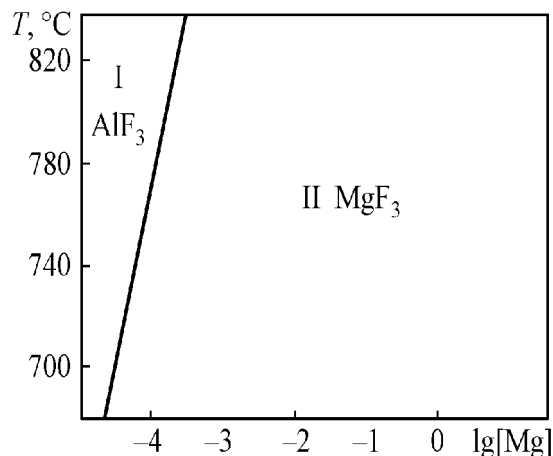


Рис. 5.17. ПРКМ системы $\text{Al} - \text{Mg} - \text{F}$

5.4.2. Система Al-Na-Mg-F

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 $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Na} - \text{F}$. Изотермический разрез этой диаграммы, при температуре 680 °С, представлен на рис. 5.18. 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 ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$). Границы между областями, проведенные контрастными линиями, показывают составы металла, сопряженного сразу с двумя неметаллическими фазами.

В тройной фторидной системе $\text{AlF}_3\text{--MgF}_2\text{--NaF}$, согласно данным авторов работы [499], 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.

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 $T = 725\text{ }^\circ\text{C}$ (температура плавления $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) исчезает.

При $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ на ПРKM (рис. 5.18 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 [500] 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. 5.18 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 $840\text{ }^\circ\text{C}$, согласно данным работы [499], происходит инконгруэнтный распад $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$. На рис. 5.18 в представлена ПРKM системы Al – Mg – Na – F при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Сравнивая с предыдущей

диаграммой (750 °C), можно отметить следующие изменения: исчезли области IV (в результате смещения за предел растворимости натрия) и V (при 840 °C), 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 (в МПа) фторида алюминия (III) в газе, равновесном с алюминиевым расплавом.

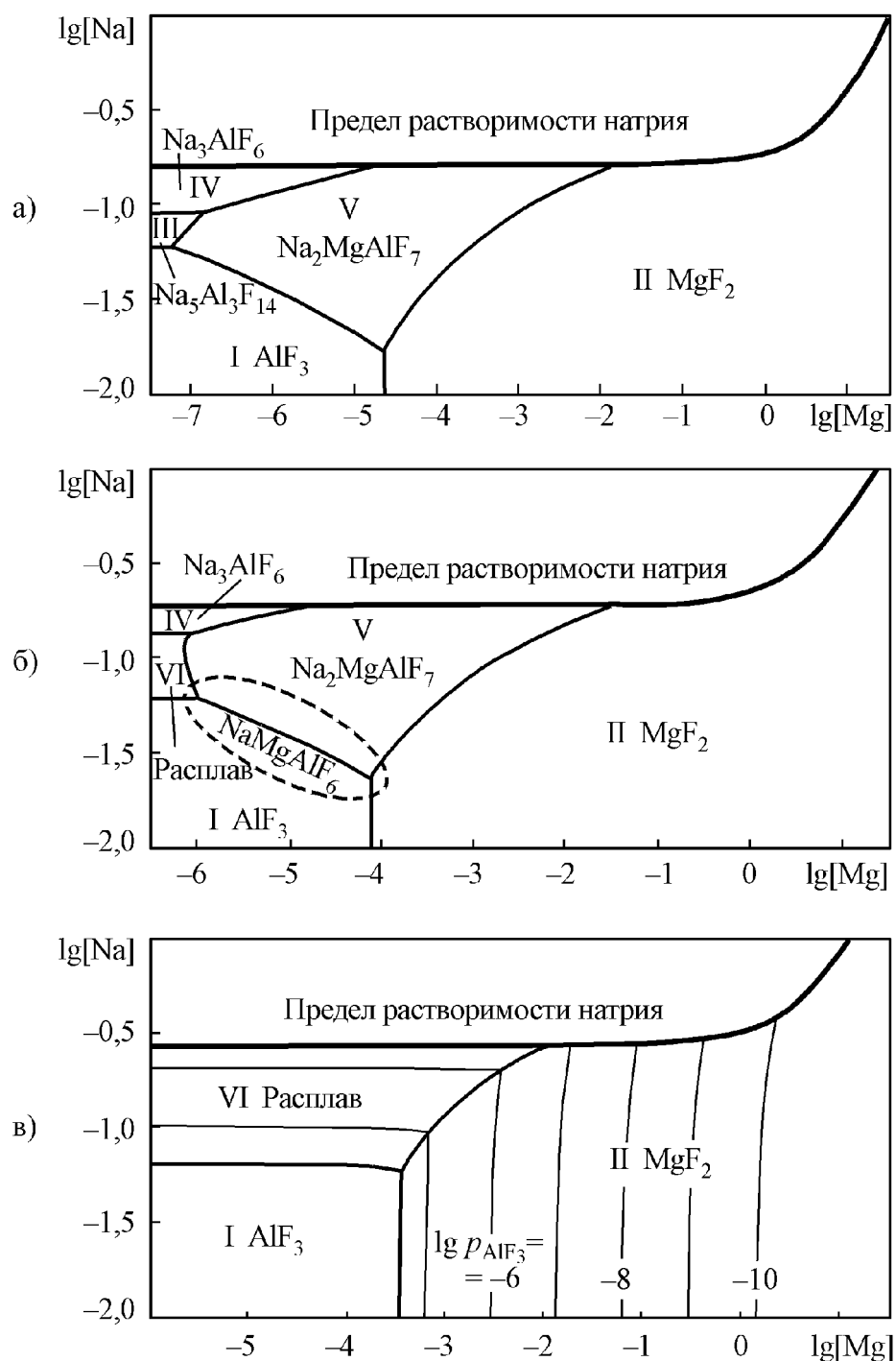


Рис. 5.18. Изотермический разрез ПРКМ системы Al – Mg – Na – F:

а) $T = 680^\circ\text{C}$; б) $T = 750^\circ\text{C}$; в) $T = 850^\circ\text{C}$

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 [501].

5.5. Основные результаты и выводы

1) Проанализированы особенности систем на основе расплавов алюминия – представителя группы относительно легкоплавких лёгких металлов с высокой химической активностью.

2) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системах “жидкий алюминий – сопряжённые сложные фазы”. Предложены самосогласованные наборы скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах такого рода. Предложенные наборы включают в себя температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка, характеризующих взаимодействие элементов, растворённых в металлических расплавах на основе алюминия. Помимо этого, сформированная база включает в себя температурные зависимости констант равновесия процессов (в большинстве случаев – химических реакций), протекающих между компонентами металлического расплава и сопряжёнными с ним различными (как правило – сложными) фазами.

3) С использованием приближения теории совершенных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус неметаллических систем $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$, $\text{AlCl}_3\text{--MgCl}_2$, $\text{AlF}_3\text{--NaF}$.

4) Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём построены ПРКМ систем, включающих расплав на основе алюминия – Al--Mg--O , Al--Mg--Na--O , Al--Mg--Na--K--O , Al--Me--Cl (где $\text{Me} = \text{Na, Mg, K}$), Al--Na--F , Al--Mg--F , Al--Mg--Na--F .

5) Предложены методики экспериментального исследования составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе алюминия. Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия для системы Al--Mg--O . Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах этой системы при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями.

6) С помощью построенных ПРКМ проанализирован ряд разнообразных технологических процессов, связанных с рафинированием алюминия и его сплавов от неметаллических включений и вредных металлических примесей.

6. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РАСПЛАВЫ ЛЕГКОПЛАВКИХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

6.1. Системы, включающие расплав свинца

Пиromеталлургическое рафинирование свинца – сложный процесс, состоящий из ряда последовательных операций. В результате происходит очистка металла от большого количества разнообразных примесей [502]. 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.

6.1.1. Системы Pb–Ag–Zn и Pb–Au–Zn

Наиболее распространенным способом удаления серебра и золота 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 [80]).

Ранее (глава 1 настоящего исследования) уже отмечалось, что фактически фрагмент ПРКМ системы Pb – Ag – Zn по данным экспериментальных исследований построен в работе [503]. Свинцовый угол диаграммы Pb – Ag – Zn приводится и в работе [80]. Однако 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. 6.1 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).

Диаграмма состояния тройной системы, представленная в книге [80], характеризуется наличием широкой области ограниченной растворимости в жидком состоянии. Своим основанием область ограниченной растворимости опирается на сторону Pb – Zn, а к вершине угла Ag сужается. Сплавы, состав которых соответствует точке в этой области, расслаиваются на лёгкий сплав на серебряно-цинковой основе и тяжёлый – на основе свинца [80].

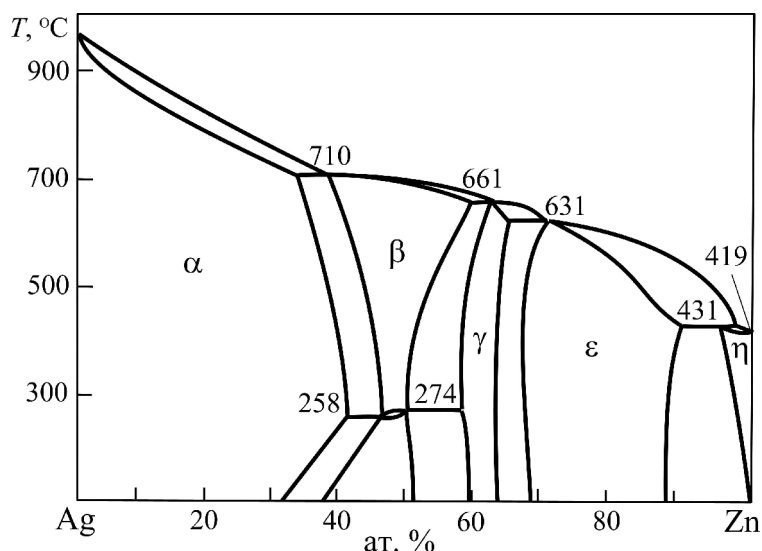
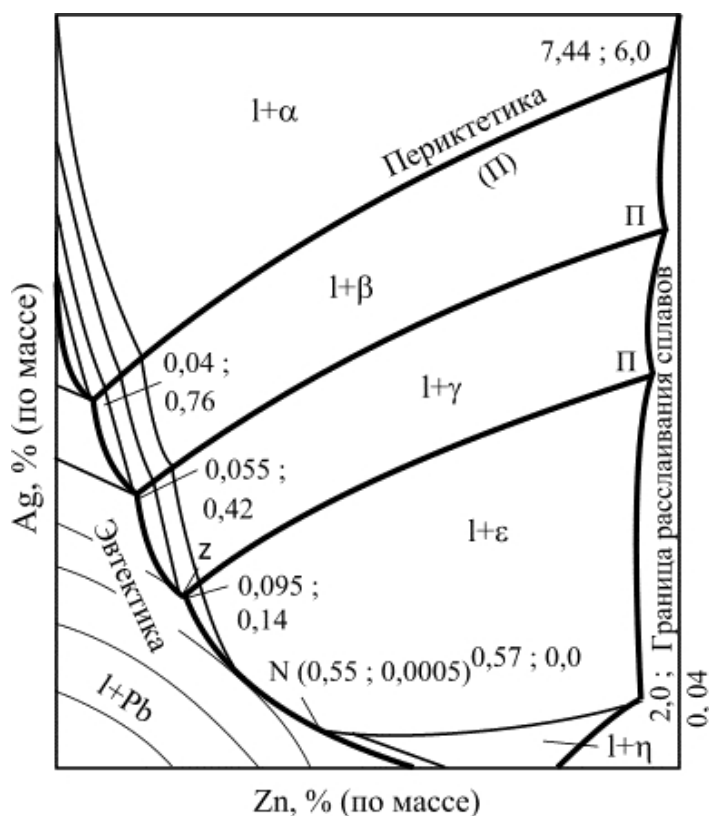


Рис. 6.1. Диаграмма состояния системы Ag – Zn [80]

Согласно авторам [80] процесс обессеребрения свинца определяется физико-химическими превращениями, протекающими за пределами области смешанного жидкого раствора в области свинцового угла системы Pb–Ag–Zn (рис. 6.2).

В зависимости от исходного состава свинца, расхода цинка и условий охлаждения ванны в системе реализуется ряд превращений, включающих образование и ликвацию двойных фаз системы Ag–Zn.

Рис. 6.2. Свинцовый угол системы Pb – Ag – Zn согласно [80]



Линия двойной эвтектики, представленная на рис. 6.2, имеет незначительный температурный наклон и, согласно [80], практически является изотермой при 315°C . Эта линия проходит между эвтектическими точками бинарных систем Pb–Ag и Pb–Zn. На диаграмме (см.

рис. 6.2) эвтектическая линия пересекается с перитектической линией раздела фаз ε – η в точке N , в которой и происходит перитектическое превращение.

По данным, приводимым в [80], обессеребрение свинца протекает в области, ограниченной линиями кристаллизации фаз ε и η , и линией двойной эвтектики NZ . Изначально кристаллизуется ε -фаза, состав которой (в пределах широкой области гомогенности) изменяется, смещаясь по мере охлаждения к серебру.

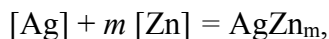
По достижении границы между фазами ε и η происходит перитектическая реакция. Продолжение охлаждения вызывает кристаллизацию η -фазы (до точки N) и η -фазы со свинцом (до эвтектической точки в системе Pb – Zn). Линия двойной эвтектики пересекает границу выпадения фаз ε и η в точке перитектического превращения N , поэтому путем повторных добавок цинка содержание серебра в свинце может быть уменьшено до любой желаемой величины (менее 5 г/т Ag) [80]. Отмечается, что в предельном случае состав металлического расплава может приближаться к составу двойной эвтектики системы Pb – Zn . Обессеребрение в этой области связано с выделением и равновесием со свинцом наиболее бедной по содержанию серебра η -фазы.

В условиях недостатка цинка, а также при других условиях охлаждения состав металла при температуре кристаллизации будет характеризоваться положением линии двойной эвтектики.

Согласно [80] в ходе рентгенографического фазового анализа установлено, что серебро удаляется из свинца и присутствует в серебристой пене только в виде ε -фазы системы Ag – Zn . Показано, что состав этой фазы близок составу интерметаллического соединения $AgZn_3$ [504].

Растворимость серебра и цинка в примыкающей к свинцовому углу системы Pb – Ag – Zn области исследовалась неоднократно [80, 504]. В частности, свинцовый угол системы подробно изучен в работе [503] (см. рис. 6.3). Эта диаграмма позволила авторам [80] дать количественную оценку происходящим при обессеребрении процессам.

Уравнение реакции процесса обессеребрения можно записать следующим образом:



где $[Ag]$ и $[Zn]$ – содержание серебра и цинка в свинце; $AgZn_m$ – ε -фаза с широкой областью гомогенности (согласно [80], в заводских условиях это чаще всего $AgZn_3$).

Данная реакция относится к экзотермическим, поэтому повышение температуры приводит к сдвигу ее равновесия влево, т.е. к диссоциации интерметаллидов и снижению глубины обессеребрения.

Помимо достижения необходимой степени рафинирования свинца от серебра, к процессу обессеребрения предъявляют следующие требования [80]: процесс должен проходить при

минимальном расходе цинка и минимальной продолжительности с получением пены, насколько возможно более богатой по благородным металлам.

Общее количество цинка, расходуемого в процессе обессеребрения, складывается из его количества, необходимого для насыщения свинцового расплава (эвтектика Pb–Zn содержит 0,55 мас. % цинка), и количества, расходуемого в ходе образования интерметаллического соединения.

В связи с этим для расчета расхода цинка рекомендуется [80] формула:

$$Q = 0,55 + C_{Ag}/r,$$

где Q , C_{Ag} – расход цинка и исходная концентрация серебра, мас. % от свинца; r – отношение Ag/Zn в выводимой из процесса пене.

Согласно этой формуле, в ходе реализации различных приёмов обессеребривания свинцовых расплавов с одинаковым содержанием серебра единственной величиной, определяющей количество расходуемого цинка, становится величина r , которая зависит от отношения Ag/Zn в металлическом расплаве и температуры кристаллизации.

Кривые охлаждения и изотермы, образующие в своей совокупности поверхность ликвидуса (или как было показано ранее – ПРКМ) в области кристаллизации ϵ - и η -фаз системы Pb–Ag–Zn, приведены на рис. 6.3 [503]. Согласно авторам [80] эта диаграмма показывает равновесный состав расплава. Снижение температуры приводит к выделению из расплава кристаллов $AgZn_m$ (либо η -фазы). При этом состав расплава изменяется по кривой охлаждения в направлении свинцового угла. Очевидно, что минимальное содержание серебра в свинце можно получить, если охлаждать его по кривым охлаждения, заканчивающимся точкой N либо линией N –эвтектика в системе Pb–Zn.

Пользуясь диаграммой (рис. 6.3), авторы [80] рассмотрели ход различных процессов обессеребрения свинца.

Говоря об исследованиях системы Pb – Ag – Zn, нельзя обойти вниманием работу Pehlke R. D. и Okajima K. [505]. В ходе исследования методом э.д.с. измерена активность Zn в растворах: Zn–Pb (450–800°, до 0,05 мол. доли Zn), Pb–Ag–Zn [550–670°. 0,015; 0,022; 0,030 и 0,037 мол. доли Zn при 0,01; 0,02 и 0,03 (0,033) мол. долях Ag], Pb–Au–Zn (680–800°, 0,012; 0,016; 0,020 и 0,024 мол. доли Zn при 0,012; 0,024 и 0,036 мол. долях Au) и Zn–Pb в том же температурном интервале и при тех же концентрациях Zn, что и в тройном растворе Pb–Au–Zn. По данным авторов в системе Zn–Pb до 0,0375 мол. долей Zn выполняется закон Генри при значительном положительном отклонении от закона Рауля. Величина коэффициента активности цинка выражается уравнением $\lg \gamma^{\circ} = 1215/T - 0,418$.

Для тройных систем рассчитаны температурные зависимости параметров взаимодействия:

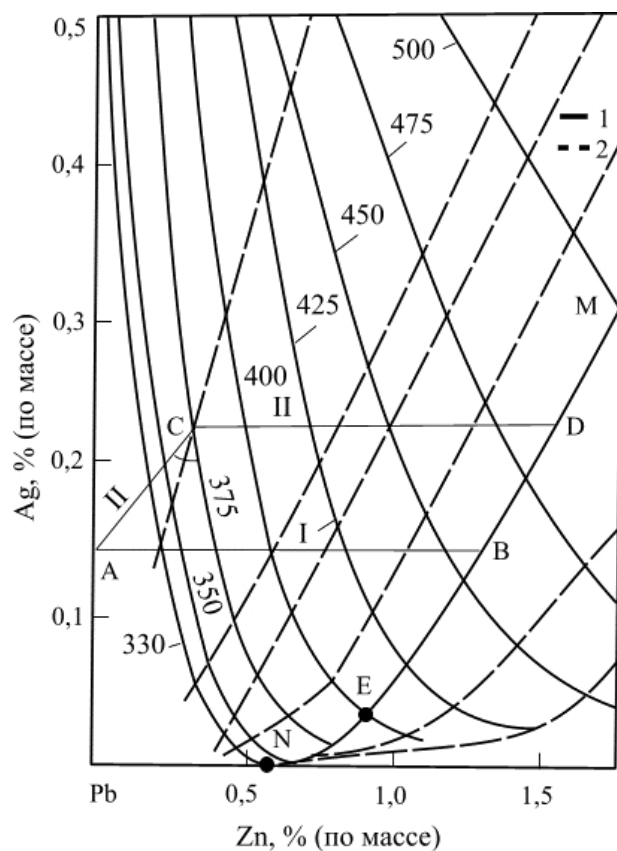
$$\epsilon_{Zn}^{Ag} = -4610/T + 3,74 \text{ и}$$

$$\varepsilon_{Zn}^{Au} = -27100/T + 21,6.$$

В ходе этой работы по температурному ходу э.д.с. и положениям точек перелома определено положение линий ликвидус в свинцовом углу исследованных систем.

Рис. 6.3. Диаграмма совместной растворимости цинка и серебра в свинце [80]:

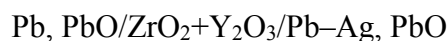
- 1 – изотермы растворимости,
2 – кривые охлаждения



Значения параметров взаимодействия для системы Zn–Pb содержатся в работе Z. Moser [506]. Полученные в ходе обработки результатов измерения э.д.с. (для систем с 1, 3, 5 и 7 ат. % Zn) значения параметра взаимодействия ε_{Zn}^{Zn} в интервале температур 441–604 °C изменяются от –4,87 до –2,68.

Калориметрическому исследованию термодинамических характеристик компонентов в расплавах Pb–Ag (а также Pb–Au и Pb–Pt) посвящена работа Jena A. K. и Bever M. B. [507]. Теплоты растворения определены при температуре 350 °C. В ходе исследования в калориметре порции примесей весом 0,5–1 г добавляли к 621 г Pb. Рассчитанные авторами теплоты растворения твердых Ag, Au и Pt при бесконечном разбавлении равны соответственно 22,88, 3,73 и 37,12 кДж/моль.

Исследование Sugimoto E. с соавторами [508] позволило получить информацию о величинах активности компонентов в сплавах систем Pb–Ag при 400–800 °C. Эксперименты проводились с использованием электрохимической ячейки:



Экспериментальные данные позволили рассчитать ΔH° , ΔS° , ΔG° , $T_{\text{пл}}$ и коэффициенты активности компонентов в системе Pb–Ag. Полученные результаты сопоставлены авторами с имеющимися литературными значениями. Исследователями обнаружено, что жидкие сплавы

системы Pb–Ag при 540 и 740 °С характеризуются положительными отклонениями от закона Рауля. Этот вывод согласуется и с определённым в ходе настоящего исследования по данным о диаграмме состояния системы Pb–Ag [139] значением параметра взаимодействия $e^{\text{Ag}}_{\text{Ag}}$, приведённым в табл. 12 приложения 1.

Разработанная в ходе настоящей работы в соответствии с диаграммой, представленной на рис. 6.1, упрощённая схема фазовых равновесий в системе Pb – Ag – Zn для температур 325–419 °С приведена на рис. 6.4 [509]. 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).

Далее лежит область (V), в которой свинцовый расплав находится в равновесии с твердой γ -фазой. Затем, 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.

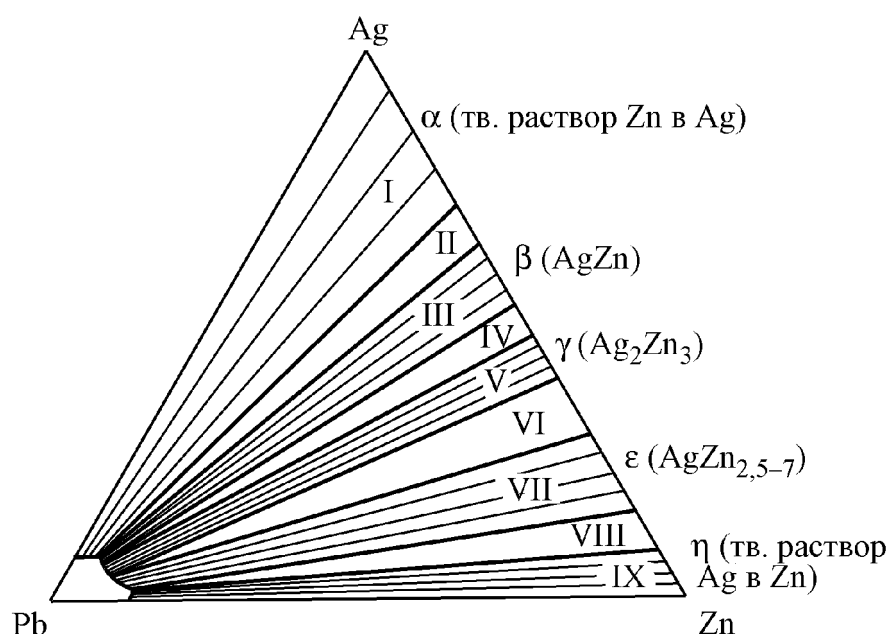


Рис. 6.4. Схема фазовых равновесий в системе Pb – Ag – Zn при $T < 419$ °С [509]

Используя построенные таким образом схемы, мы рассчитали составы металла, находящегося в равновесии с различными интерметаллическими фазами. Используемые в ходе расчетов температурные зависимости констант равновесия процессов, происходящих в системе, а также параметры взаимодействия примесей в свинцовом расплаве сведены в табл. 11 и 12 приложения 1. Эти зависимости были определены в ходе работы по данным о фазовых

равновесиях, реализующихся в двойных металлических системах. Кроме того, значения констант равновесия корректировались с учётом данных работы [503].

Построенная в ходе выполнения расчетов ПРКМ системы Pb – Ag – Zn [510] представлена на рис. 6.5. Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твердыми фазами, тонкими – изотермы растворимости серебра и цинка при их совместном присутствии в жидком свинце.

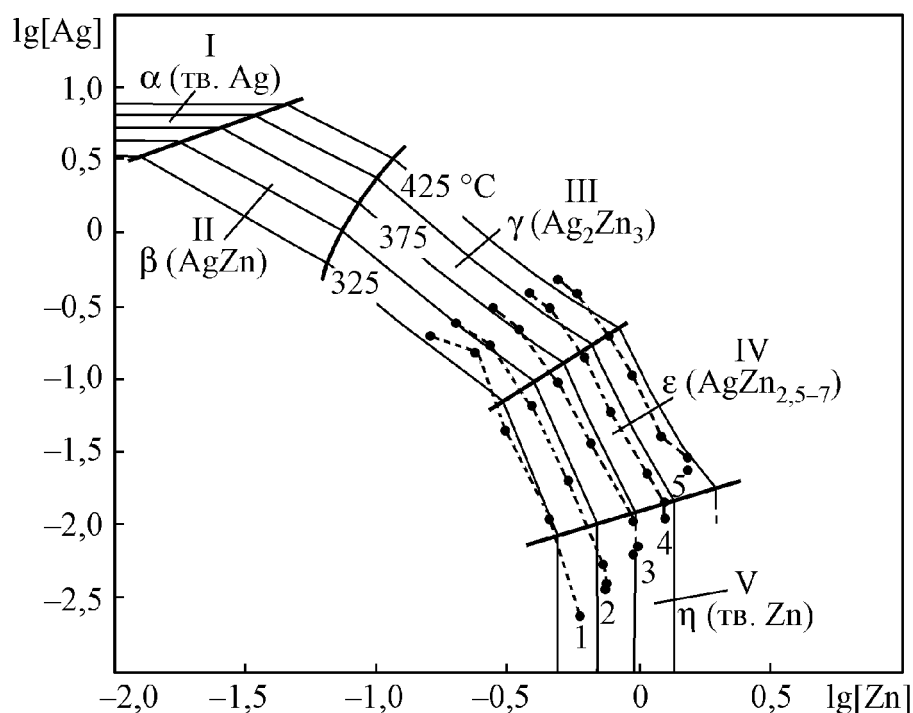


Рис. 6.5. ПРКМ системы Pb–Ag–Zn [510].

Экспериментальные данные работы [503]:
1 – 330 °C; 2 – 350 °C;
3 – 375 °C; 4 – 400 °C;
5 – 425 °C

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 мас. % и максимально возможным 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 (методика экспериментального исследования описана в приложении 3). Образцы полученных нами электронных фотографий

интерметаллических включений и их составы, определенные с помощью микрорентгеноспектрального анализа, представлены на рис. 6.6 и 6.7.

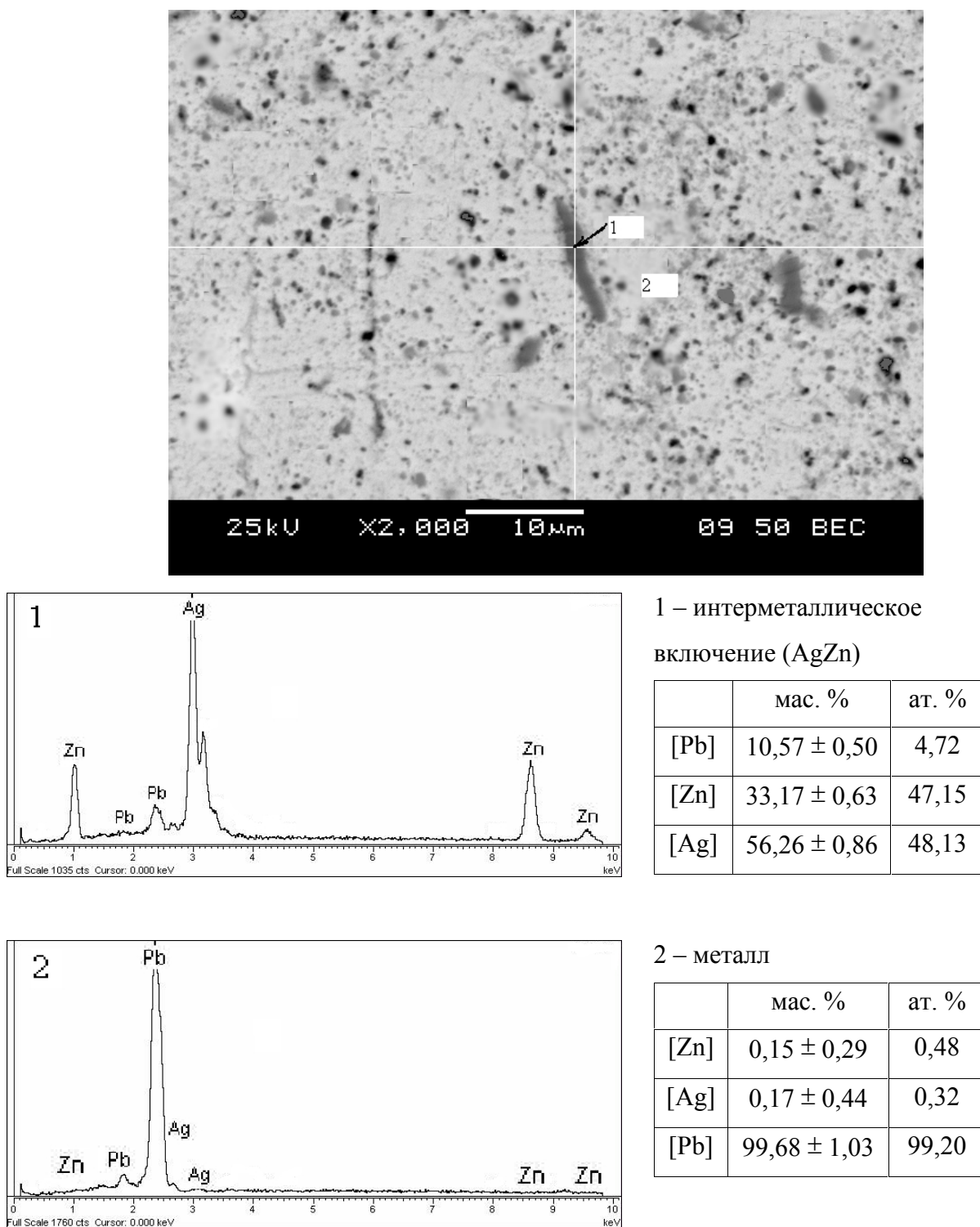
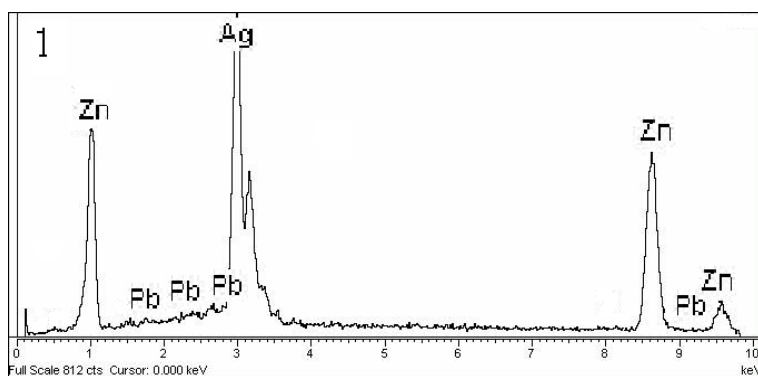
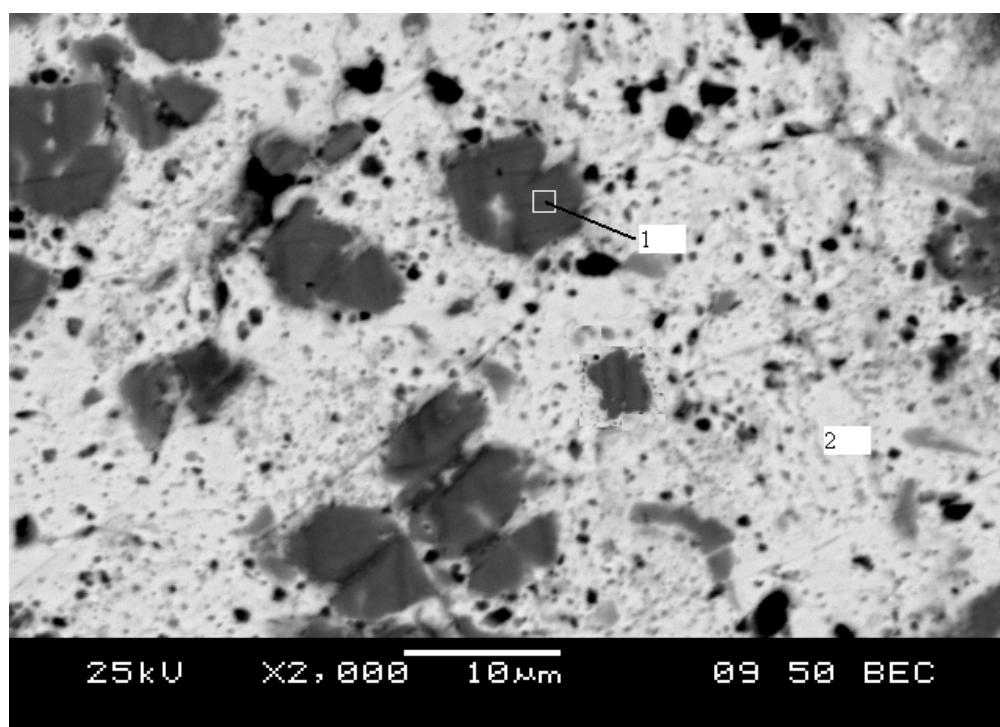
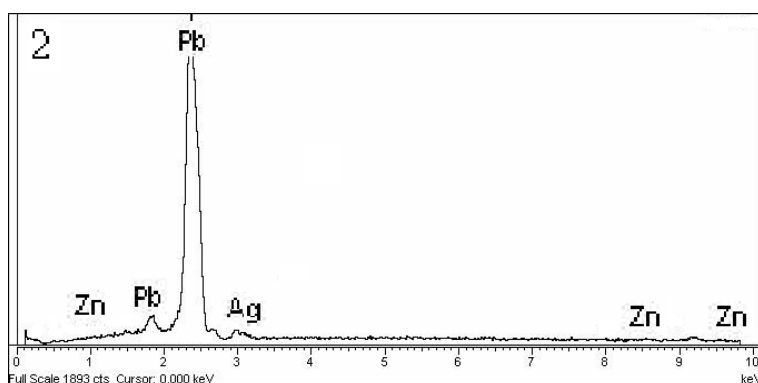


Рис. 6.6. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb – Ag – Zn при повышенном содержании серебра



1 – интерметаллическое
включение (Ag_2Zn_3)

	мас. %	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

	мас. %	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. 6.7. Микрофотография образца металла
и составы обнаруженных фаз для системы Pb – Ag – Zn

Интересно, что несмотря на приведённые выше результаты исследований, согласно которым состав ϵ -фазы отвечает формуле AgZn_3 , наклон линий, соединяющих экспериментальные точки, наилучшим образом воспроизводится, если при расчёте считать, что состав ϵ -фазы соответствует AgZn_5 (см. табл. 11 приложения 1).

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.

В ходе настоящей работы также была рассчитана ПРКМ системы Pb–Au–Zn для температурного интервала 325 – 525 °C, представленная на рис. 6.8.

В области I равновесной с металлическим расплавом фазой является твёрдое золото, в области II – интерметаллид Au_2Pb , а в областях III–VIII – с двойными интерметаллическими фазами нестехиометрического состава – Au_3Zn , AuZn , AuZn_2 , AuZn_3 , AuZn_4 и AuZn_7 соответственно. Далее, при низких концентрациях золота идёт область (IX) металла, сопряжённого с твёрдым раствором на основе цинка.

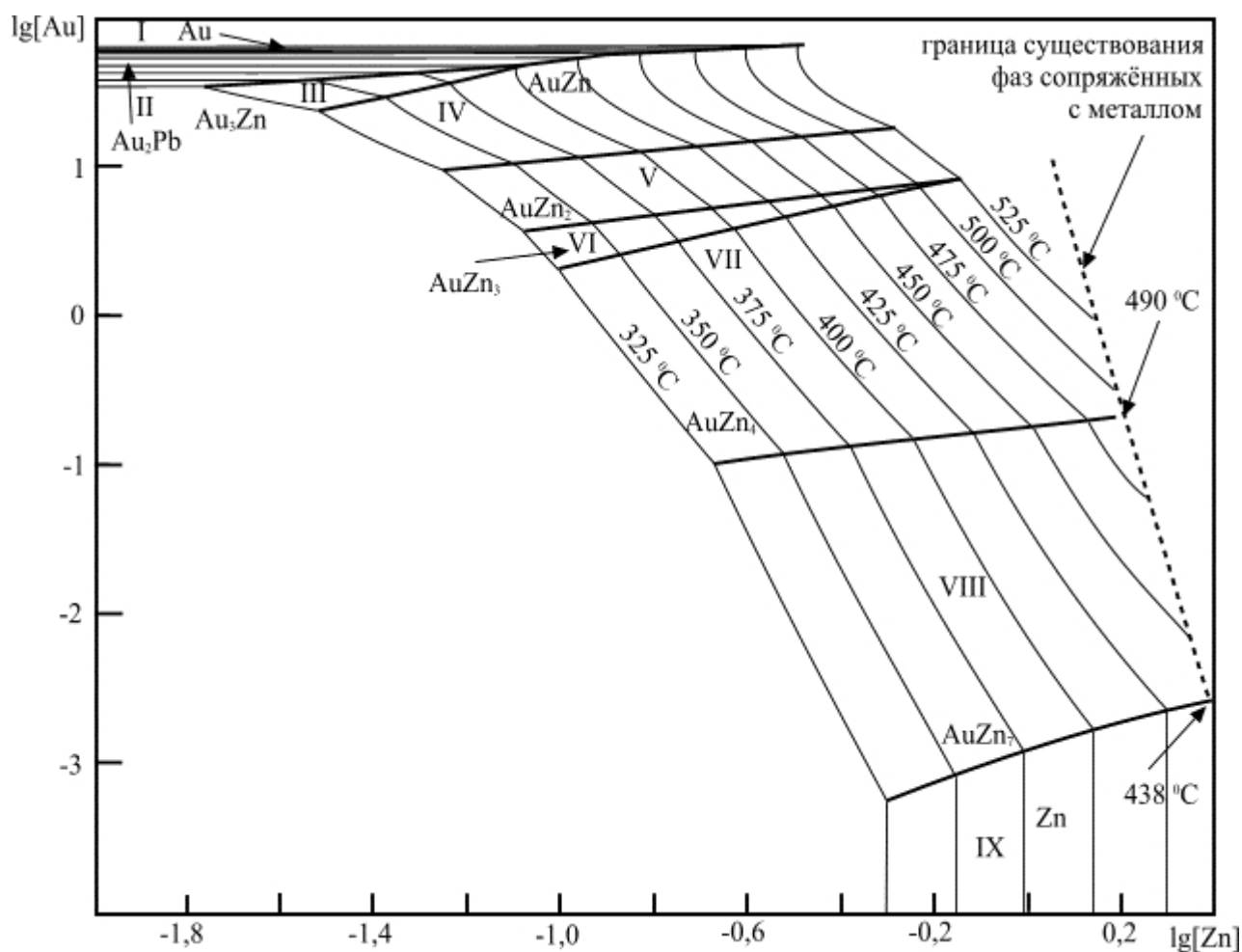


Рис. 6.8. ПРКМ системы Pb–Au–Zn

6.1.2. Система Pb–Cu–S

Исследованию этой системы (а также исследованиям её двойных разрезов Pb–S, Cu–S, $\text{PbS–Cu}_2\text{S}$) посвящены многочисленные работы и отечественных и зарубежных авторов.

Исследования системы Pb–S ведутся с начала XX века. Первый вариант диаграммы состояния этой системы, построенный по результатам экспериментальных исследований, опубликован в 1923 г. (W. Guertler и H. Schack) [511]. Затем последовали работы Н. Nishimura (1928) [512], Есина О.А. и Срывалина И.Т. (1951) [352], Miller E. и Komarek K.L. (1966) [513], Kullerud G. (1969) [514], Володченко С.Н. и др. ([515], 1983), Расчёту диаграммы состояния этой системы посвящена, например работа Lin J.C., Sharma R.C., Chang Y.A. [516]. При этом система продолжает представлять интерес для исследователей [517].

Говоря о термодинамике системы Pb–S нельзя не упомянуть о работе финских исследователей Rytönen T., Pelto M., Taskinen A. [518]. В рамках проведённого исследования методом э.д.с. определены активность серы и параметры взаимодействия в разбавленных растворах свинца. Определена растворимость серы в свинце при различных температурах. Согласно авторам [518] коэффициент активности при содержании серы от 3,82 до 14,22 ат. % может быть выражен следующим уравнением:

$$\ln f_S^0 = -2,71 + 9,16 \cdot 10^2 / T.$$

Мейеровичем Е. В. и др. [519] различными методами (э.д.с., закалки паров, высокотемпературной масс-спектрометрии) измерены давления паров Pb, S и PbS над твёрдым сульфидом свинца различного состава при температурах от 500 до 1100°C. В ходе работы впервые построена полная р–Т-проекция диаграммы состояния Pb–S. По экспериментальным данным рассчитаны значения свободных энергий Гиббса и степеней диссоциации пара в зависимости от температуры и состава сульфида.

Изучению различных аспектов взаимодействия в системе Pb–S посвящены работы [520–523].

Исследования системы Cu–S рассмотрены ранее (глава 3), а информацию о двойной сульфидной системе PbS–Cu₂S можно найти, например, в статьях [524–526].

Работы, посвящённые изучению фазовых равновесий в системе Pb–Cu–S в условиях существования свинцового расплава, можно разделить на две группы. К первой из них относятся работы, интерес авторов которых сосредоточен в области достаточно высоких температур. В частности, относительно велико количество исследований, предметом которых стала данная система при температуре 1200 °C [527–530]. Фазовые равновесия, реализующиеся в системе при близких к этой температурах, важны для металлургической практики (процесс переработки свинцовых штейнов) и достаточно сложны, чтобы представлять интерес с точки зрения теоретического изучения.

Представляют интерес и фазовые равновесия, реализующиеся в этой системе при более низких температурах. Информация о них важна, 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 .

Исследованию термодинамических особенностей взаимодействия растворённых в свинцовом расплаве меди с серой посвящена работа Grant R. M. и Russel B. [531]. В рамках этой работы изучено влияние меди на активность серы в интервале температур 60–900°C. Исходя из полученных данных, авторы утверждают, что коэффициент активности серы в свинце определяется следующим уравнением:

$$\lg \gamma_S^0 = -0,1228 - \frac{2371}{T}.$$

Для параметра взаимодействия в свинцовом расплаве предлагается [531] следующая температурная зависимость:

$$e_{\text{S}}^{\text{Cu}} = \frac{-79790}{T} + 63,25.$$

F. Belis с соавторами [532] исследовали влияние на удаление меди сульфидов с неполной стехиометрией. Из полученных в ходе исследования результатов следует, что при 360°C наиболее эффективно медь из свинца удаляют $\text{Cu}_{1,7}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$. Утверждается, что в этом случае удаление меди происходит столь же эффективно и быстро, как в промышленной практике. И напротив – удаление меди с помощью $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ не эффективно, а $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ действует хотя и несколько лучше, но тоже недостаточно эффективно. Сделан вывод [532], что в промышленной практике за удаление меди из свинцового расплава ответственны нестехеометрические сульфиды, образующиеся из CuS . Утверждается также, что существенное влияние на удаление меди из свинца оказывают примеси некоторых элементов, которые влияют на процесс разрушения Cu_{2-x}S и, тем самым, способствуют развитию процесса окисления меди. По мнению авторов, наиболее сильное влияние такого рода оказывает висмут. Аналогичный эффект проявляют также As, Sb, Te, Sn и Ag.

Попытке теоретического обоснования использования собственных и литературных экспериментальных данных для совершенствования процесса тонкой очистки свинца серой от меди (до содержания меди $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %) посвящена работа [533] (Устимов А.М., Смирнов М.П. и Табынбаев Н.Б.). Исходя из предположения, что рафинирование сопровождается образованием непрерывного ряда твердых растворов в системе Cu_2S – PbS из жидкого свинца в условиях небольшого пересыщения свинца серой, проведен термодинамический расчет коэффициента распределения меди. Найдено также экспериментальное значение коэффициента распределения меди при рафинировании чернового свинца, содержащего (в мас. %): Ag 0,14–0,2, As 0,1–0,5, Sb 0,3–0,8, Bi 0,2–0,3, Sn 0,01–0,005. Полученное авторами совпадение теоретических расчетов и экспериментальных результатов свидетельствует, по их мнению, в

пользу образования совершенного твердого раствора $\text{PbS-Cu}_2\text{S}$. В тексте работы приведены и другие доказательства образования такого твердого раствора из жидкого свинца.

Существование широкой области твёрдых растворов $\text{PbS-Cu}_2\text{S}$, однако, не подтверждается другими авторами. Так, например, Davey (результаты его работы цитируются авторами [80]) построил диаграмму (рис. 6.9) – свинцовый угол диаграммы состояния (фактически – ПРКМ) системы Pb-Cu-S без учёта возможности образования такого рода твёрдых растворов. В соответствии с этой диаграммой равновесными со свинцовым расплавом фазами могут быть твёрдая медь, твёрдые PbS и Cu_2S . По мнению авторов [80, с. 236] эта диаграмма демонстрирует, что в предельном случае медь удаляется из свинца в виде Cu_2S и твёрдой меди до содержания 0,02 мас. %.

На наш взгляд из вида диаграммы следует, что предел удаления меди несколько выше (при минимальной температуре – более 0,04 мас. %).

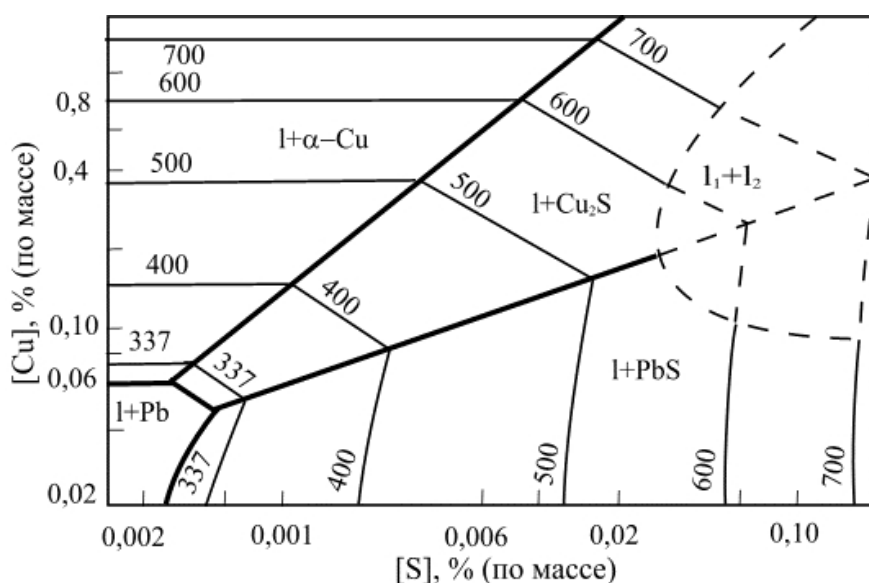


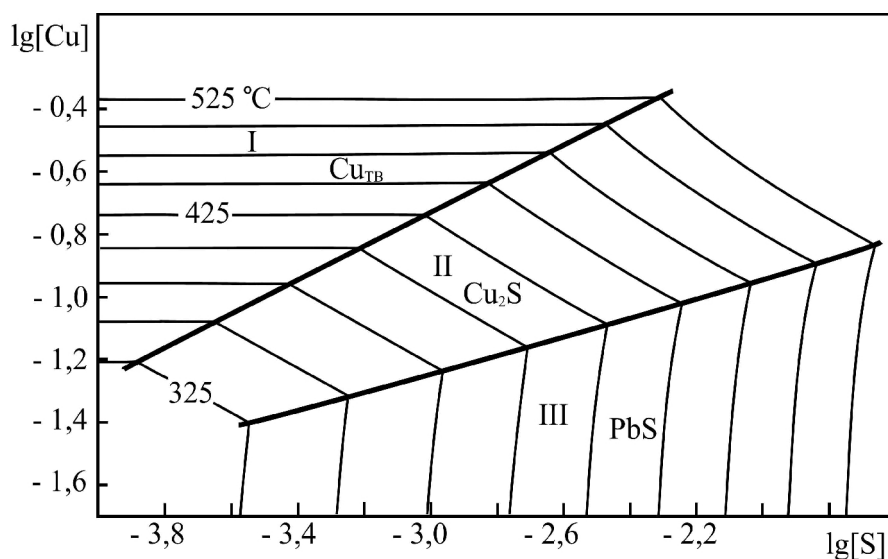
Рис. 6.9. Свинцовый угол диаграммы состояния (ПРКМ) системы Pb-Cu-S , по данным Davey T.R.A., приведённым в работе [80]. I – жидкие фазы (металлический расплав и сульфидный расплав). Температура на диаграмме дана в $^{\circ}\text{C}$

Для расчёта диаграммы ПРКМ системы Pb-Cu-S независимо от данных Davey в ходе настоящей работы определены значения термодинамических параметров, характеризующих эту систему (табл. 11 и 12 приложения 1). Для определения этих значений были использованы данные о двойных диаграммах Pb-Cu и Pb-S из справочника [139], а также информация об энергии Гиббса реакции взаимодействия чистых серы и свинца, серы и меди с образованием сульфидов из работы [180].

Рассчитанная ПРКМ системы Pb-Cu-S [534] изображена на рис. 6.10. С её 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 (мас. %) в логарифмической шкале отражены на осях координат. Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твёрдыми 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 твёрдая медь, в области II расплав сопряжён с сульфидом меди (Cu_2S), а в области III – с твёрдым сульфидом свинца (PbS).

Рис. 6.10. ПРКМ
системы Pb-Cu-S [534]



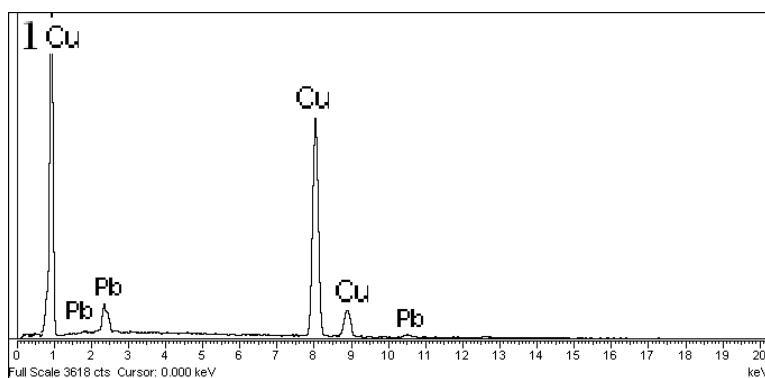
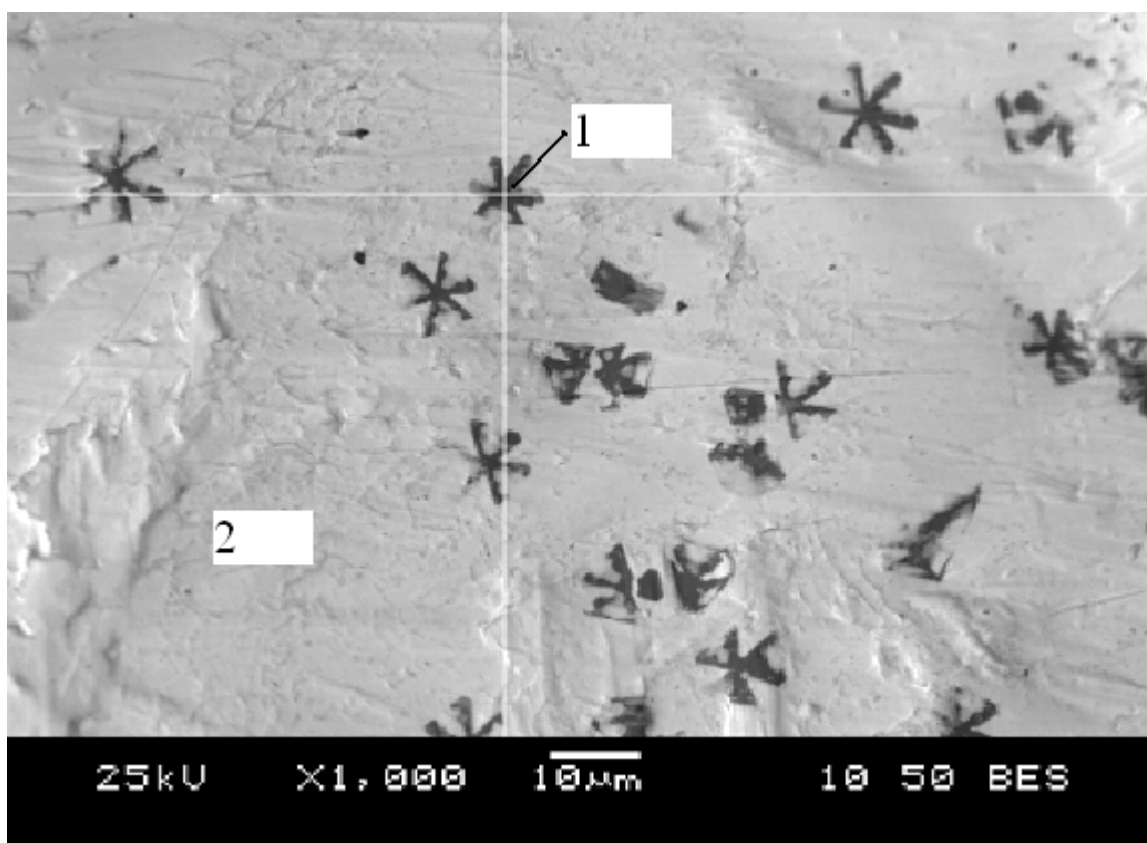
Вид данной диаграммы соответствует имеющейся в литературе совокупности данных о практике тонкого обезмеживания свинца [8, 209], а также результатам экспериментальных исследований [80, 98, 535].

Включения в свинце, обнаруженные в ходе экспериментальных работ [534], проведённых в рамках настоящего исследования, представлены на рис. 6.11–6.13. Составы некоторых включений, определённые в ходе микрорентгеноспектрального анализа, представлены в таблицах на этих рисунках.

В 2013 г. опубликованы [536] свежие результаты расчёта фазовых равновесий в системе Pb-Cu-S для интервала температур от 763 до 1573 К, а также некоторые результаты экспериментального исследования этой системы. В целом результаты вполне соответствуют ранее полученным данным, однако утверждается, что при температурах 763–788 К в системе существует тройное соединение $\text{Cu}_{16}\text{Pb}_2\text{S}_{10}$. Если существование такого соединения будет подтверждено последующими исследованиями, картина фазовых равновесий, опираясь на которую была рассчитана ПРКМ, должна быть для соответствующей температурной области пересмотрена.

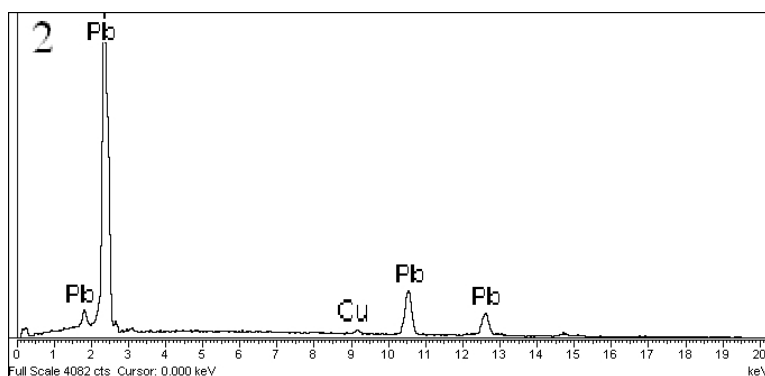
6.1.3. Системы Pb-Zn-O и Pb-Sb-O

Равновесия “свинцовый расплав – оксидные фазы” при температурах реализуются в ходе различных этапов пирометаллургических процессов индустрии свинца.



1 – дендрит меди

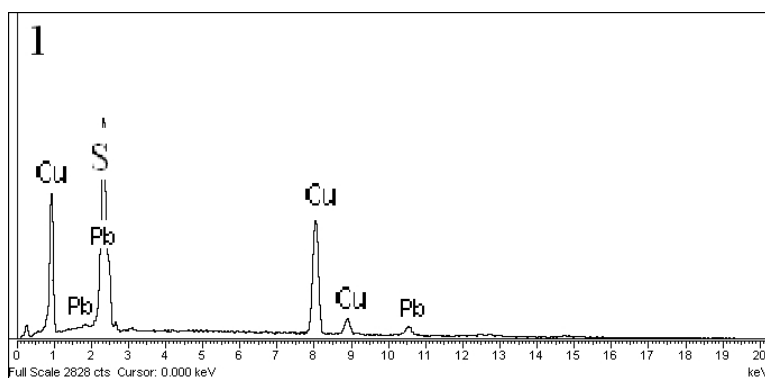
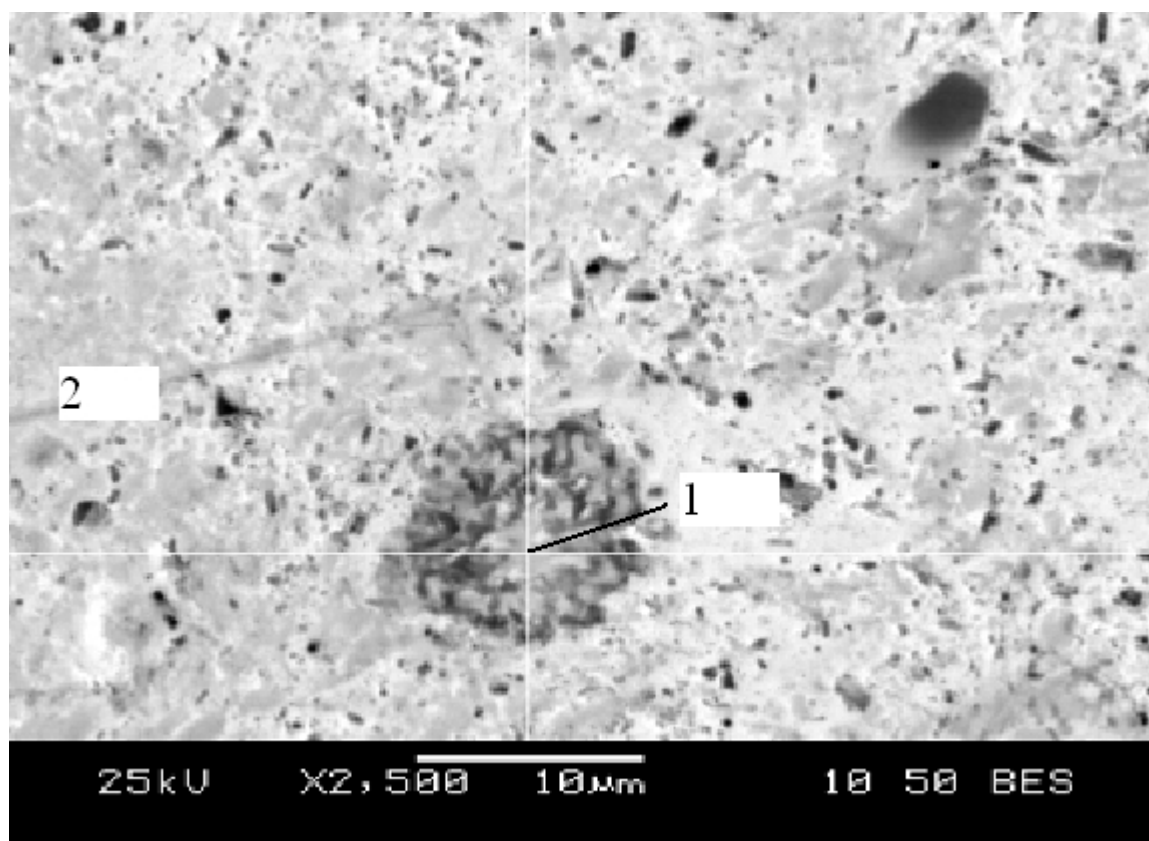
	мас. %	ат. %
[Pb]	$10,66 \pm 0,45$	3,53
[Cu]	$89,34 \pm 0,43$	96,47
[S]	0	0



2 – металл

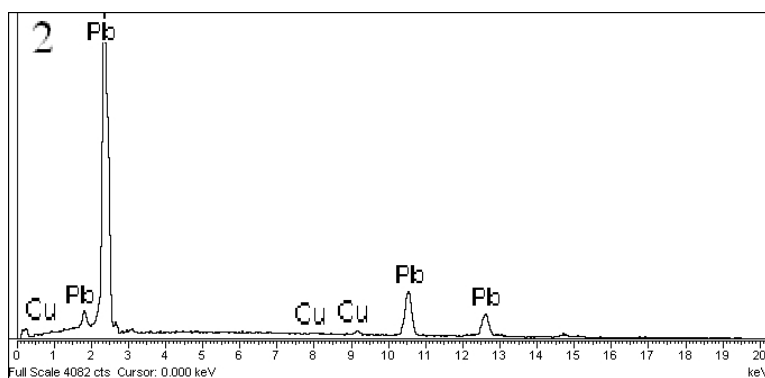
	мас. %	ат. %
[Pb]	$99,46 \pm 0,23$	98,25
[Cu]	$0,54 \pm 0,42$	1,75
[S]	0	0

Рис. 6.11. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb – Cu – S при повышенном содержании меди



1 – включение Cu_2S

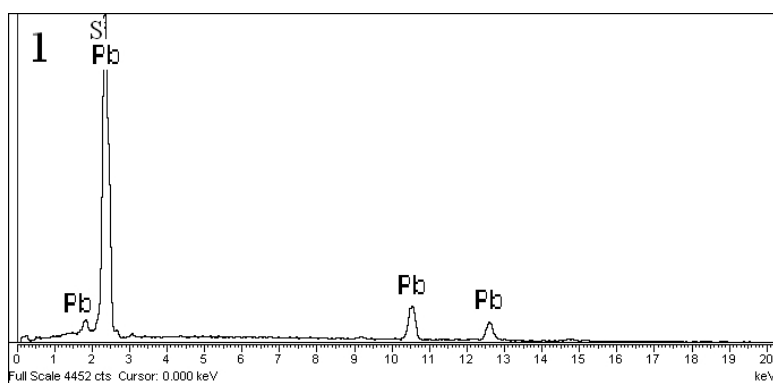
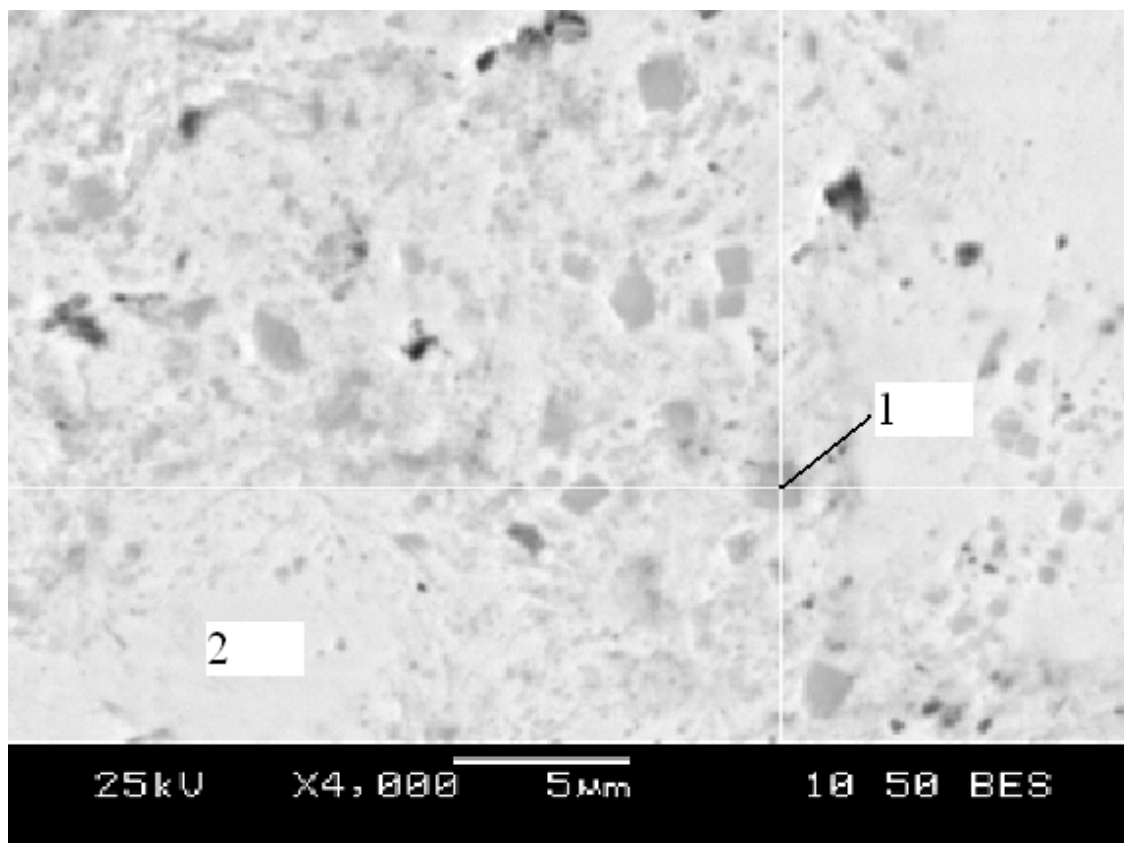
	мас. %	ат. %
[Pb]	$10,82 \pm 0,82$	2,92
[Cu]	$67,76 \pm 0,43$	59,66
[S]	$21,42 \pm 0,74$	37,42



2 – металл

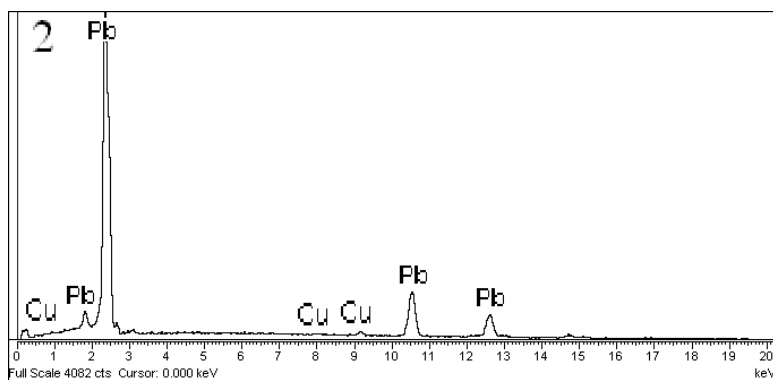
	мас. %	ат. %
[Pb]	$99,57 \pm 0,43$	98,62
[Cu]	$0,43 \pm 0,32$	1,38
[S]	0	0

Рис. 6.12. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb – Cu – S в условиях образования Cu_2S



1 – включение PbS

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



2 – металл

	мас. %	ат. %
[Pb]	99,71 ± 0,39	99,06
[Cu]	0,29 ± 0,34	0,94
[S]	0	0

Рис. 6.13. Микрофотография образца металла и составы обнаруженных фаз для системы Pb – Cu – S в условиях образования PbS

Исследованию систем “свинцовый расплав – шлак” посвящены, например работы [537–539]. В рамках последней работы показано, в частности, что доминирующей формой присутствия свинца в шлаках является ион Pb^{2+} . Обнаружено, также, что увеличение давления кислорода приводит к росту содержания свинца в шлаке, а введение катионов-модификаторов понижает растворимость свинца. По результатам работы получены формулы, с помощью которых можно рассчитать равновесное содержание свинца в шлаке в зависимости от его состава и парциального давления кислорода.

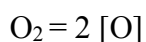
Особым случаем взаимодействия в системах “свинцовый расплав – оксидные фазы” являются процессы, протекающие на некоторых стадиях пирометаллургического рафинирования свинца. Удаление некоторых примесей (сурьмы, например), избыточного количества некоторых рафинирующих добавок (упоминавшегося уже цинка), введённых в расплав на предыдущих стадиях очистки, может достигаться их окислением как газообразным кислородом, содержащимся в воздухе, которым продувают расплав, так и селитрой в ходе процесса щелочного рафинирования.

Второй способ используется чаще, однако, и в этом случае свинцовый расплав в ходе рафинирования насыщается кислородом, поэтому рассмотрение фазовых равновесий в системах “свинцовый расплав – оксидные фазы” в некотором приближении может быть осуществлено даже без учёта наличия в системе селитряно-щёлочного расплава.

Система $Pb-O$ довольно хорошо изучена. Известны несколько работ, посвящённых определению растворимости кислорода в свинцовом расплаве. Первый вариант диаграммы состояния системы $Pb-O$ был опубликован в 1972 г. (Szwarc R. и др. [540]). Однако различные аспекты термодинамики взаимодействия свинцового расплава с кислородом регулярно становятся объектом интереса исследователей [541–543].

В рамках работы [544], в ходе исследования кинетики растворения кислорода в жидком свинце при 450–610°C методом э.д.с. с использованием кислородного концентрационного гальванического элемента измерялась активность кислорода в металле.

Согласно полученным данным для процесса растворения:



изменение стандартной свободной энергии (Дж/моль) может быть представлено зависимостью $\Delta G^0 = -121386 - 43,76 T$.

Согласно данным А. Taskinen [545] температурная зависимость энергии Гиббса этого процесса выражается уравнением

$$\Delta G = -166717,3 + 50,989 T, \text{ Дж/моль.}$$

Температурная зависимость параметра ϵ_O^0 может быть представлена уравнением

$$\epsilon_O^0 = 52,0 - 70900/T.$$

Применению результатов термодинамических и кинетических расчётов в ходе анализа окислительного рафинирования свинца посвящены работы Paulin A. [546, 547]. В ходе проведённого термодинамического анализа автор пришёл к выводу, что парциальное давление кислорода не влияет непосредственно на равновесные условия окисления, в случае если основной металл является переносчиком кислорода, но влияет на скорость окисления основного металла в контакте с газовой фазой. В работе Paulin затрагиваются такие аспекты окислительного рафинирования, как влияние скорости подачи газа в расплав и наклона струи газа, выходящей из сопла, на размер, количество и траекторию пузырьков газа в свинцовом расплаве. Помимо прочего, рассчитана скорость окисления сурьмы в зависимости от концентрации кислорода в газе, контактирующем с металлом. По данным диффузия кислорода (или PbO , как утверждает Paulin) в жидком свинце происходит быстро и не оказывает влияния на общую скорость окисления.

В качестве примеров анализа систем $Pb-R-O$ в ходе настоящей работы рассматриваются системы с цинком и сурьмой.

Избыток цинка образуется в свинцовом расплаве в результате рассмотренного ранее процесса удаления из него серебра и золота. Тем не менее, взаимодействие в системе $Pb-Zn-O$ до сих пор не привлекало внимания исследователей.

Систему $Pb-Sb-O$ можно отнести к наиболее изученным системам такого типа на основе свинца, поскольку сурьма является одной из наиболее типичных загрязнителей, как первичного чернового свинца, так и вторичного свинца, подвергающегося рафинированию.

Спектр работ, в рамках которых рассматривается рафинирование свинцового расплава от сурьмы, достаточно широк. От исследований, направленных на определение коэффициента распределения в конкретных металлургических системах [548], до полноценных термодинамических исследований.

В работах A. Paulin [546, 547] в ходе термодинамического анализа тройной системы $Pb-Sb-O$ (наряду с системами $Pb-Sn-O$ и $Pb-As-O$) показано, что повышение активности PbO а также увеличение парциального давления кислорода создает предпосылки для рафинирования свинцового расплава, с выделением оксидов примесей в шлаковую фазу. В тексте работ приводятся рассчитанные по составу расплавов значения величин активности оксидов примесных элементов.

Тщательное исследование Taskinen A. [545, 549], проведённое методом э.д.с. с использованием кислородных концентрационных элементов с твёрдым электролитом из ZrO_2 , стабилизированным 7 мол. % CaO , позволило изучить влияние сурьмы, а также других элементов (Ag , Au , Bi , Cu , In , Ni , Sn и Te) на активность кислорода в свинцовом расплаве в интервале температур 762 – 1000°C.

Параметр взаимодействия первого порядка, характеризующий влияние сурьмы на активность кислорода в свинцовом расплаве, может быть описан следующей температурной зависимостью:

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Sb}} = 15,3 - 22160/T$$

Помимо результатов экспериментальных исследований Taskinen осуществил расчет параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{R}}$, опираясь на различные известные модели растворов. По мнению автора, модель McLellan не применима к сплавам системы Pb–R–O. Расчет с использованием модифицированной квазихимической модели (Jacob и Alcock) лучше соответствует результатам экспериментов.

Выполненное несколько позже исследование Otsuka S. с соавторами [550] качественно подтвердило полученные ранее результаты [545, 549].

Несмотря на то, что в литературе имеются данные о значениях параметра взаимодействия $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{O}}$, в ходе настоящей работы температурная зависимость для соответствующего параметра (табл. 11 приложения 1) была определена по данным о диаграмме состояния Pb–O [549]. Полученные таким образом значения лучше описывают равновесия в избранном интервале температур. Для расчёта зависимостей параметров взаимодействия сурьмы с кислородом использованы данные Taskinen.

Рассчитанные в ходе настоящей работы ПРКМ систем Pb–Zn–O и Pb–Sb–O представлены на рис. 6.14 и 6.15 соответственно.

На первой диаграмме в области I, равновесной с металлическим расплавом фазой является твёрдый оксид свинца (PbO), в области II свинцовый расплав сопряжён с оксидом цинка, в области III – с твёрдым цинком, а в области IV – с цинковым расплавом.

Картина фазовых равновесий в системе Pb–Sb–O имеет более сложный вид. На ПРКМ (рис. 6.15) шесть областей фазовых равновесий:

- I – в которой определены составы металла, находящегося в равновесии с оксидом свинца;
- I, III и IV – в которых определены составы металла, находящегося в равновесии с двойными оксидами – $5\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$, $3\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ соответственно;
- V – в которой определены составы металла, находящегося в равновесии с оксидом сурьмы (Sb_2O_3); и
- VI – в которой равновесной с металлом фазой является твёрдая сурьма.

Образцы некоторых полученных в ходе экспериментального изучения систем Pb–Zn–O и Pb–Sb–O микрофотографий включений в металле представлены на рис. 6.16 и 6.17. Составы обнаруженных включений, определённые с помощью микрорентгеноспектрального анализа, представлены в табл. 6.1 и 6.2.

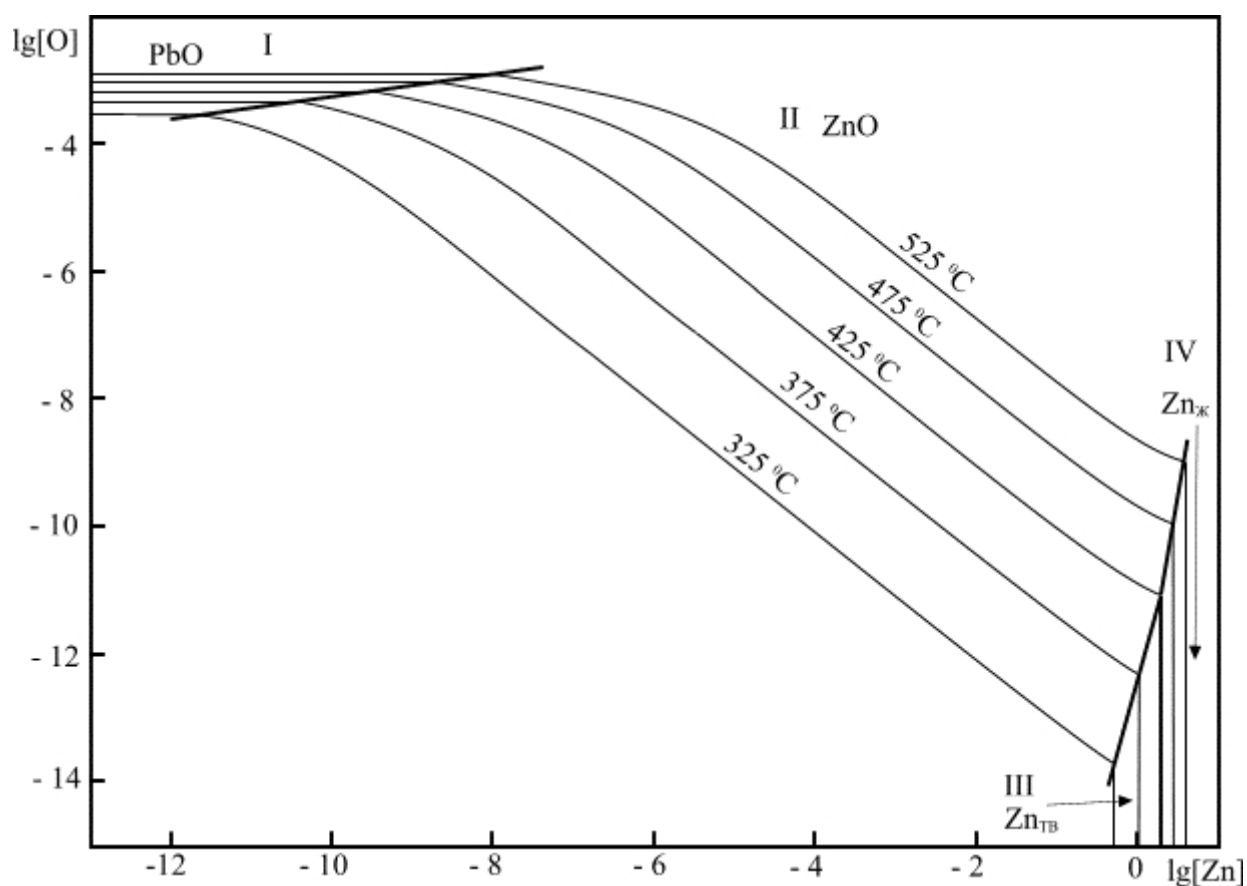


Рис. 6.14. ПРКМ системы Pb-Zn-O

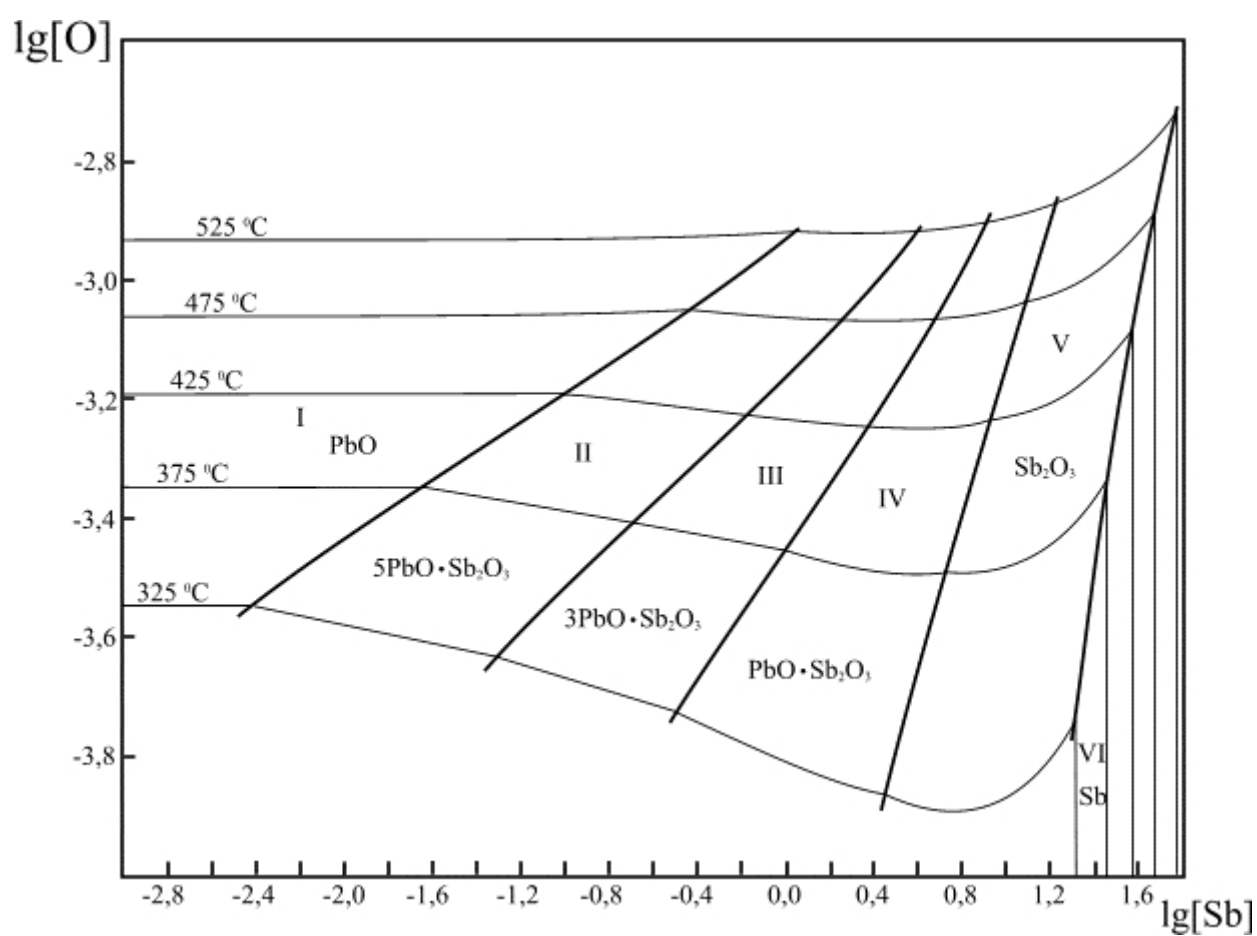


Рис. 6.15. ПРКМ системы Pb-Sb-O

Таблица 6.1.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в системе Pb–Zn–O (рис. 6.16)

	а) Zn	б) ZnO	в) PbO
[Pb], ат. %	0,53	2,48	48,84
[Zn], ат. %	99,47	61,01	0,50
[O], ат. %	0	36,51	50,66

Таблица 6.2.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в системе Pb–Sb–O (рис. 6.17)

	а) PbO	б) PbO·Sb ₂ O ₃	в) 3PbO·Sb ₂ O ₃	г) Sb
[Pb], ат. %	42,65	12,68	21,93	12,70
[Sb], ат. %	2,32	20,17	15,80	87,30
[O], ат. %	55,03	67,15	62,27	0

Таким образом, в ходе проведённого в работе исследования продемонстрирована возможность образования в объёме свинцового расплава практически всех типов включений, которые могут возникать в металле согласно ПРКМ данных систем.

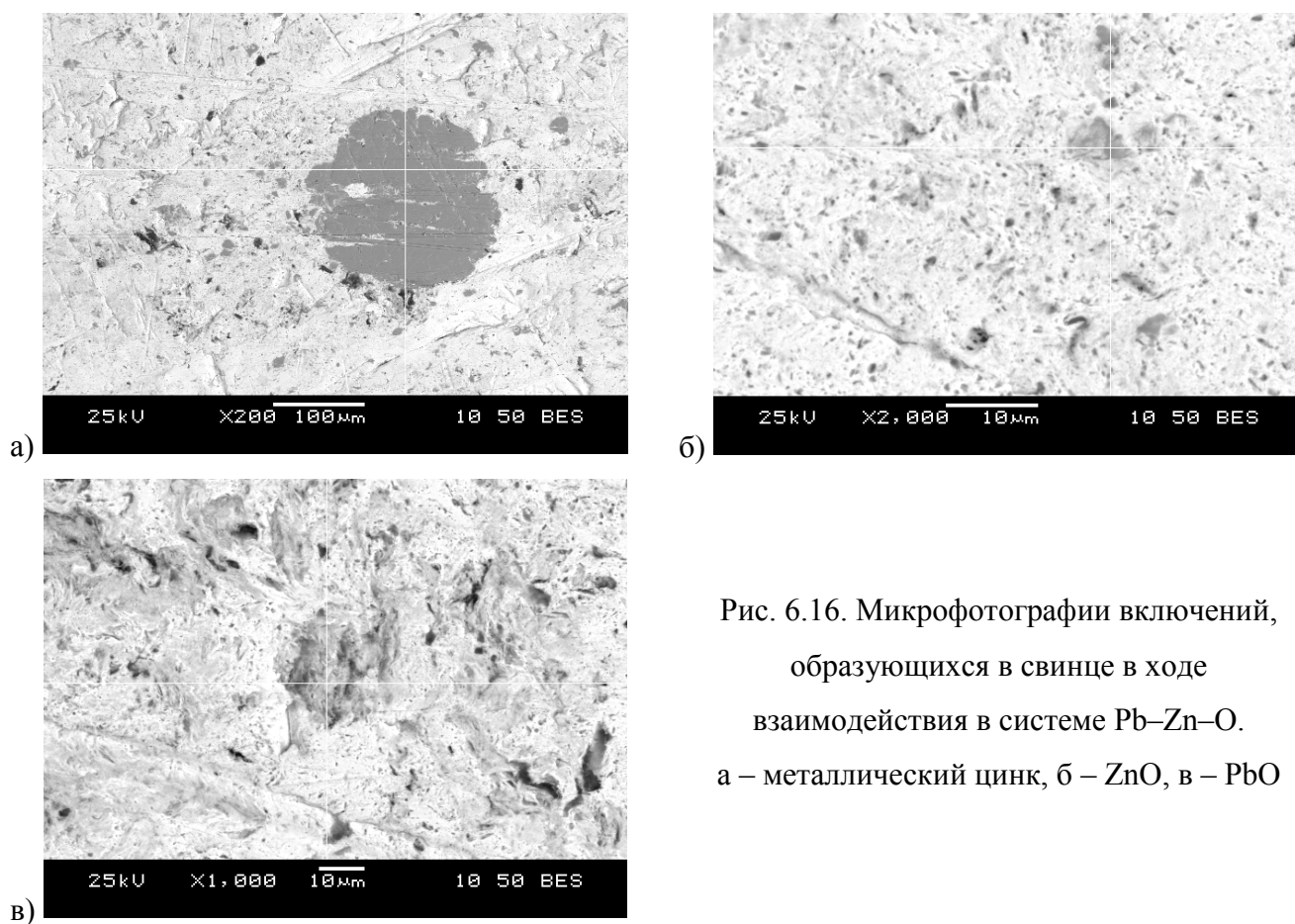


Рис. 6.16. Микрофотографии включений, образующихся в свинце в ходе взаимодействия в системе Pb–Zn–O.

а – металлический цинк, б – ZnO, в – PbO

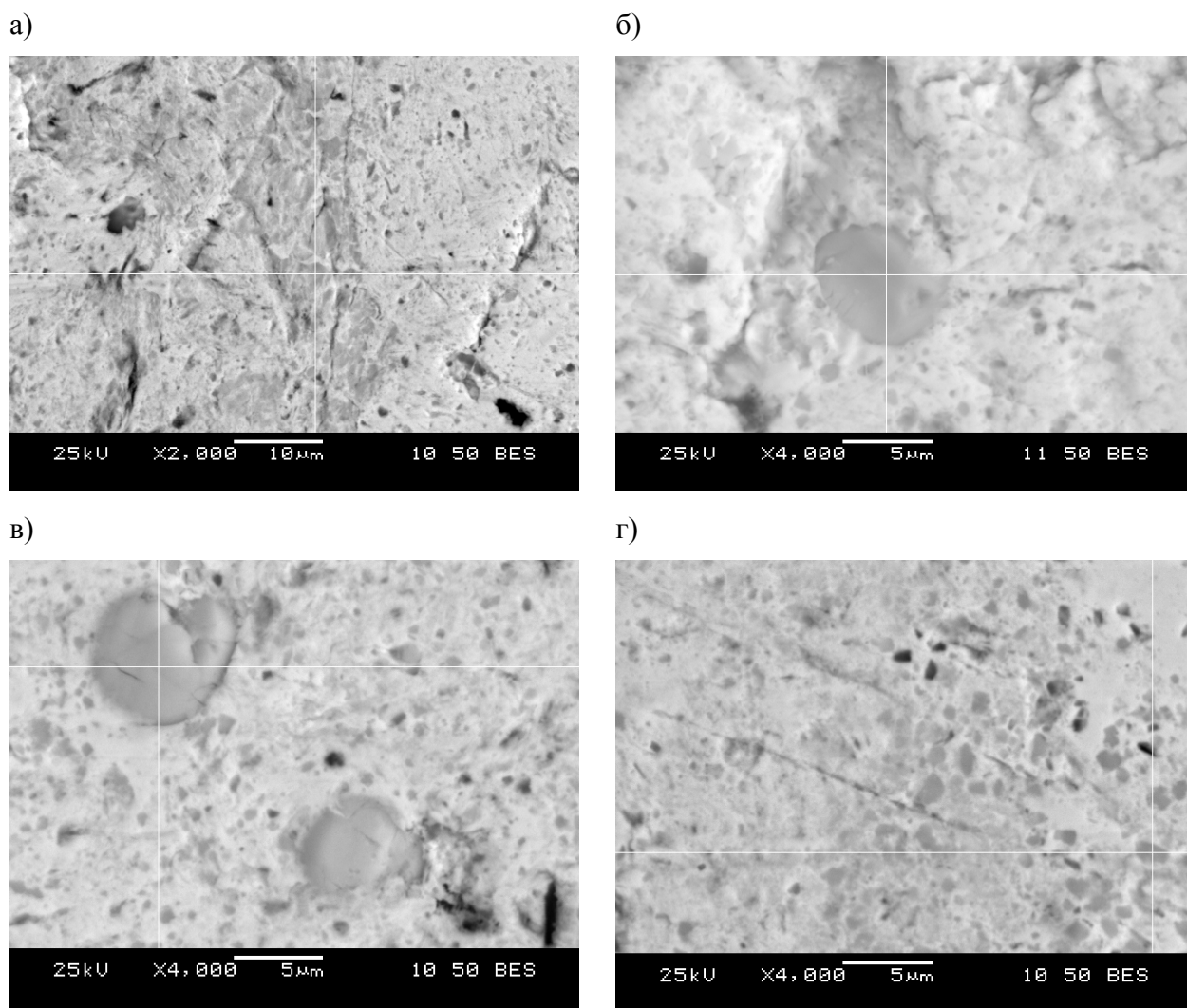


Рис. 6.17. Микрофотографии включений, образующихся в свинце в ходе взаимодействия в системе Pb–Sb–O. а – PbO, б – PbO·Sb₂O₃, в – 3 PbO·Sb₂O₃, г – Sb

6.2. Системы, включающие расплав висмута

6.2.1. Результаты изучения системы Bi–Ag–Zn

При производстве висмута на стадии рафинирования основным способом удаления серебра из чернового расплава является способ, основанный на введении металлического цинка. В ходе взаимодействия в металлическом расплаве образуются химически прочные, нерастворимые в висмуте, интерметаллические соединения, переходящие в удаляемую в процессе рафинирования висмута пену.

При этом до настоящего времени не проводилось систематического исследования фазовых равновесий, реализующихся между металлическим расплавом на основе висмута и интерметаллическими фазами, образующимися в ходе взаимодействия цинка и серебра,

растворённых в висмуте. Проведение такого рода анализа методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) требует предварительных данных о составе веществ, образующихся в ходе исследуемых взаимодействий.

Возможности использования с этой целью данных о составе образующейся в ходе рафинирования пены ограничены, поскольку состав чернового висмута сложен, что не позволяет исследовать результаты процесса образования интерметаллидов в широком интервале составов избранных элементов в условиях отсутствия влияния прочих составляющих расплава.

В связи с этим в ходе настоящей работы было проведено экспериментальное исследование составов включений, образующихся в системе Bi–Ag–Zn [551].

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов в ходе настоящего исследования использована модификация методики, основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей.

На первой стадии эксперимента были приготовлены растворы цинка (~ 10 %) и серебра (~ 23 %) в расплаве висмута. Раствор цинка приготовлен в ходе выдержки принудительно погружённых гранул цинка (ч) в расплавленном висмуте (ТУ 6-09-3616-82) при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для предотвращения окисления цинка использовался защитный флюс – расплав ZnCl_2 . Аналогично, но без защитного флюса, готовился раствор серебра (марка Ср 999) в висмуте. Выплавка растворов осуществлялась в стеклянных пробирках, внутренний диаметр которых составлял величину порядка 9 мм. Таким образом, после охлаждения пробирок на воздухе, их разбивания и освобождения металла от остатков стекла были получены цилиндрические слитки растворов. Вместе с ними в стеклянной пробирке без флюса был выплавлен аналогичный слиток висмута без добавок.

Слитки растворов были разрезаны на цилиндры высотой 3-5 мм. Слиток висмута был разрезан на три цилиндрические части высотой 3, 6 и 9 мм.

Полученные слитки размещались в чистые стеклянные пробирки в следующей последовательности: на дно закладывались цилиндры раствора цинка в висмуте, затем цилиндры висмута без добавок, затем цилиндрические слитки раствора серебра. Поверх слитков размещался графитовый цилиндр длиной порядка 1 см и диаметром, равным внутреннему диаметру пробирки. Оставшаяся часть пробирки засыпалась молотым графитом.

Три подготовленных таким образом пробирки отличались друг от друга количеством висмута, разделявшего растворы серебра и цинка.

Горизонтально закреплённые пробирки нагревались электроплитой до расплавления металла, а затем выдерживались на расстоянии от плиты, позволяющем поддерживать

температуру пробирок порядка 350°C в течение двух минут. Горизонтальное расположение пробирок было выбрано во избежание перемешивания металла при расплавлении вследствие выдавливания расплавившегося металла вверх под давлением не расплавившейся его части.

После выдержки пробирки быстро охлаждались и разбивались. Полученные слитки металла разрезались вдоль, и поверхности разреза полировались. Полированные поверхности разрезов исследовались посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

Результаты электронно-микроскопического исследования продемонстрировали изменение состава интерметаллических включений вдоль исследованных образцов.

Обнаруженные включения содержат в своём составе небольшое количество висмута, а некоторые не содержат его совсем, что позволяет сделать выводы как об отсутствии в системе Bi–Ag–Zn тройных интерметаллических соединений, образующихся в условиях эксперимента, так и об отсутствии существенной растворимости висмута в интерметаллидах системы Ag–Zn.

При этом на всех изученных участках микрорентгеноспектральный анализ не выявил наличия примесей в составе металлической матрицы. Согласно полученным результатам она представляет собой чистый висмут.

Представление о внешнем виде включений, относящихся к системе Ag–Zn, обнаруженных в исследованных образцах, позволяет получить микрофотографии, представленные на рис. 6.18.

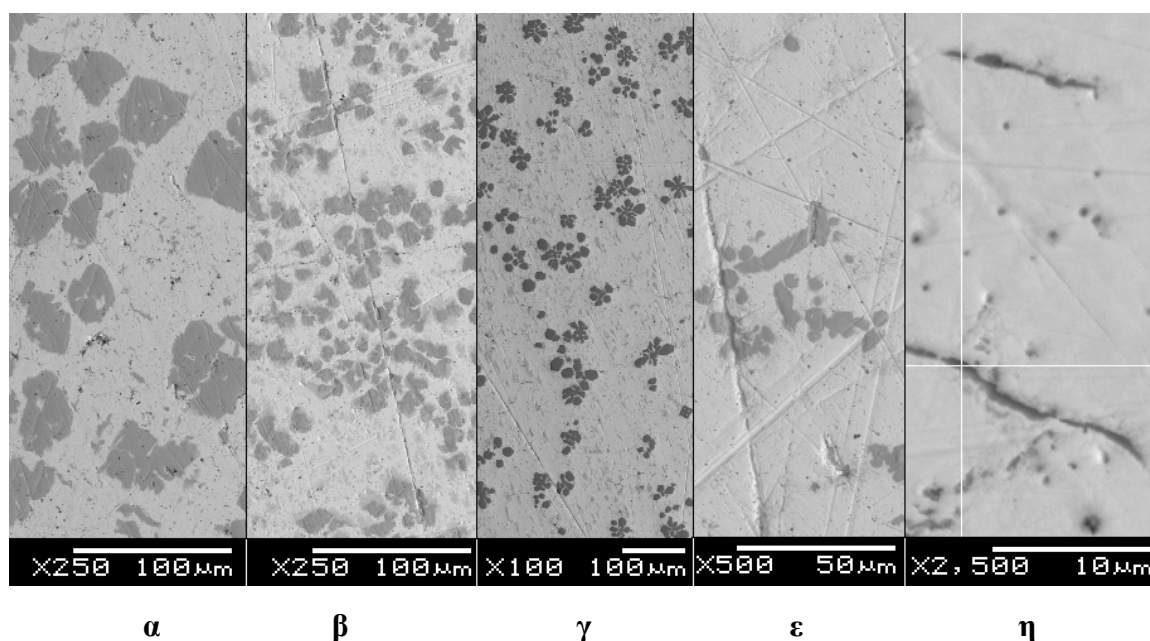


Рис. 6.18. Микрофотографии, демонстрирующие внешний вид включений различных фаз, относящихся к системе Ag–Zn, обнаруженных в висмуте

Количественная информация, полученная в результате микрорентгеноспектрального исследования этих включений, представлена на диаграмме (рис. 6.19).

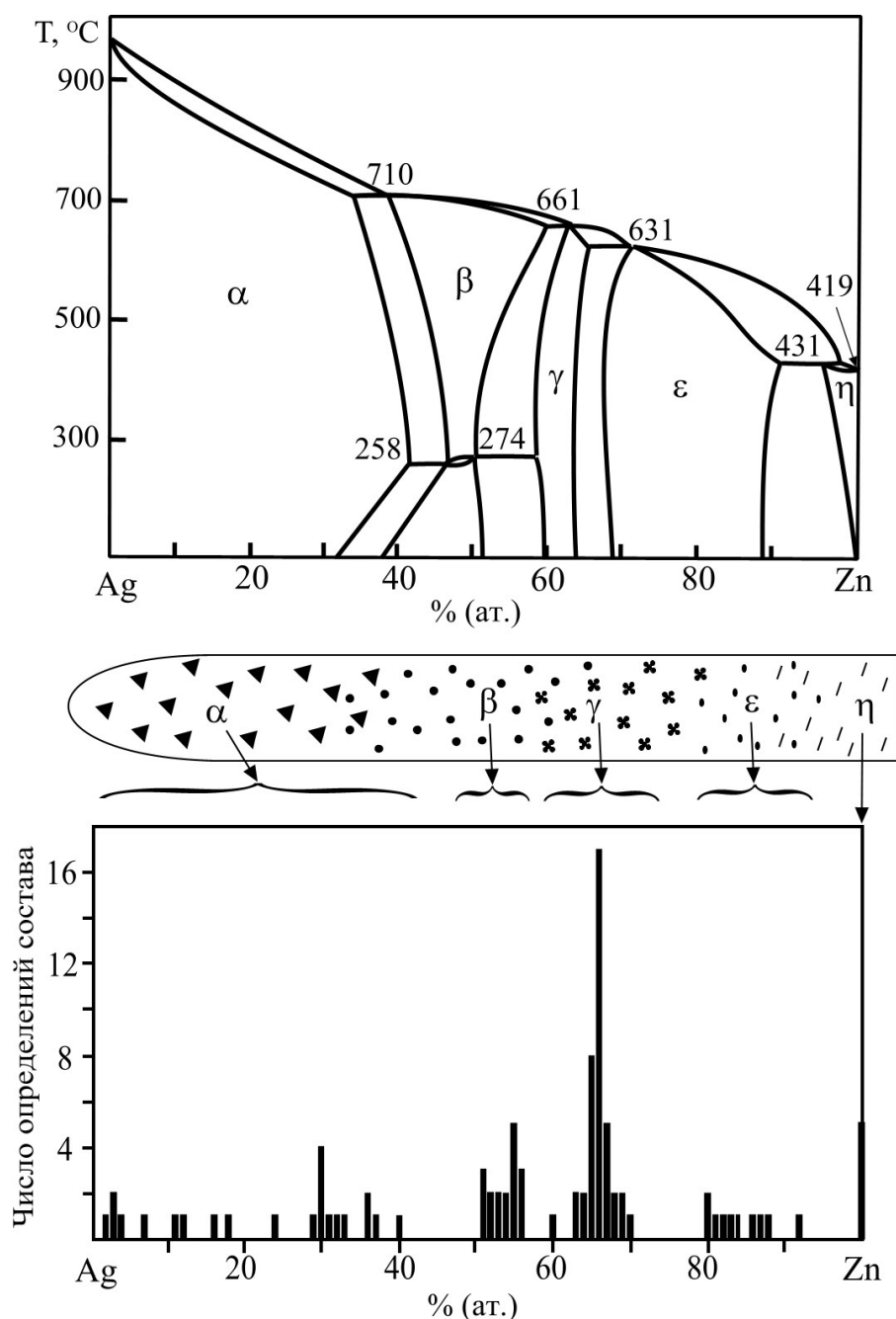


Рис. 6.19. Результаты определения состава интерметаллических включений в сопоставлении с диаграммой состояния системы Ag–Zn

Полученные данные сопоставлены с диаграммой состояния системы Ag–Zn, приведённой в справочнике [139] по данным K.W. Andrews, H.E. Davies, W. Hume-Rothery, и C.R. Oswin (1940-1941 гг).

Результаты демонстрируют образование в условиях эксперимента всех фаз, представленных на диаграмме состояния.

Можно заметить, что составы фаз, полученных в ходе экспериментов, несколько расходятся с представлением о границах фаз, демонстрируемых приведённой на рис. 6.19 диаграммой состояния. Едва ли не большая часть полученных составов относится к областям

двухфазного равновесия на диаграмме. Следует, однако, отметить, что имеющиеся в литературе данные о диаграмме состояния системы Ag–Zn неоднозначны. Современные данные отсутствуют, а приводимые в справочниках результаты относятся к исследованиям, осуществлённым в период с 1927 по 1941 годы (помимо вышеперечисленных авторов Е.А. Owen и I.G. Edmunds, Б.Г. Петренко).

Исследование состава интерметаллических включений в некоторых областях изученных образцов позволило обнаружить их гетерогенность. В качестве примера на рис. 6.20 представлены результаты исследования одного из включений такого рода.

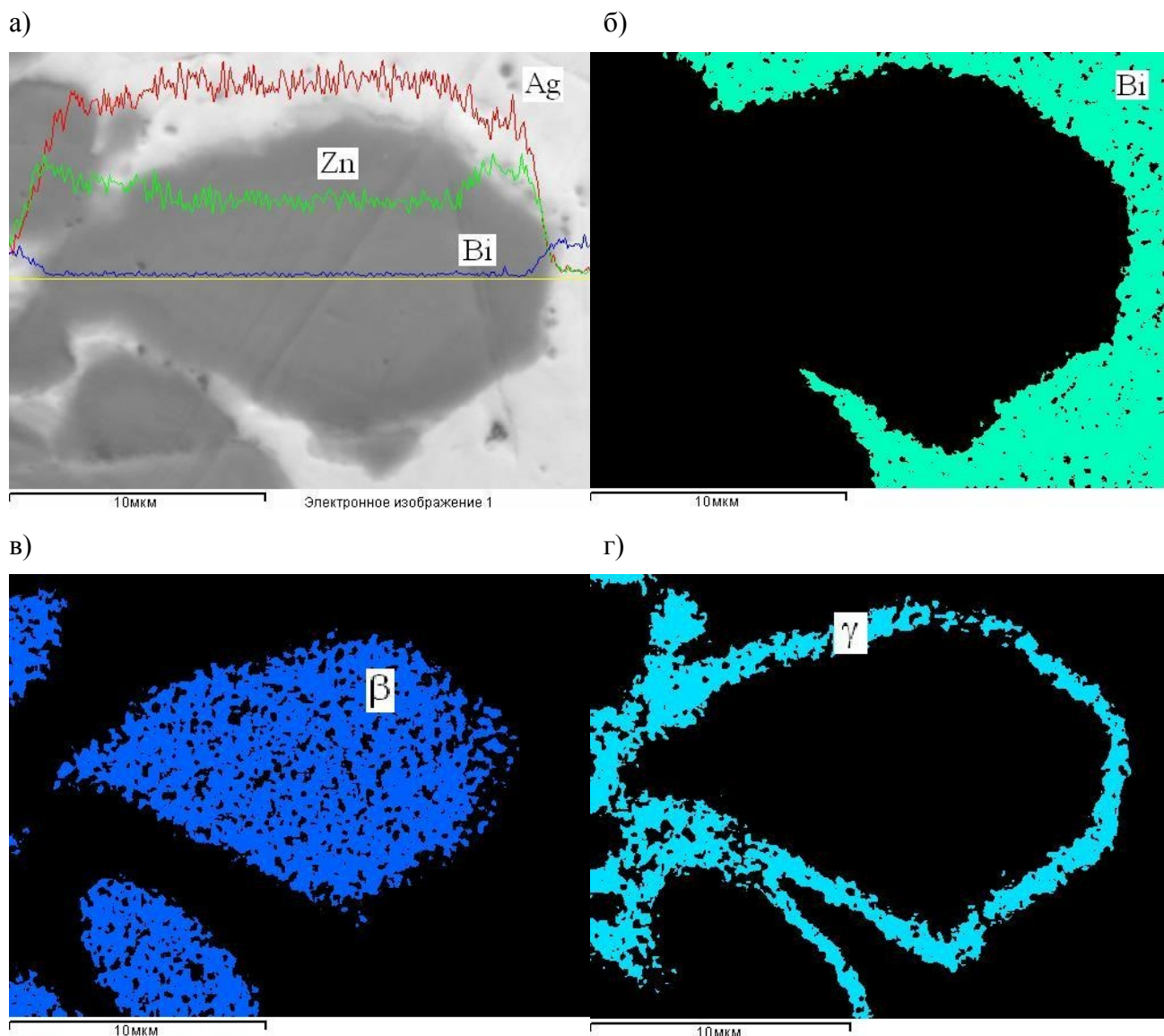


Рис. 6.20. Результаты исследования гетерогенного интерметаллического включения.
а – микрофотография с наложенными спектрами, иллюстрирующими изменение состава включения вдоль выделенной прямой линии: верхний спектр – серебро, средний – цинк, нижний – висмут; б, в и г – выделенные более светлым фоном отдельные фазы на представленной микрофотографии: металл (Bi), $\text{Ag}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}$ (β-фаза) и $\text{Ag}_{0,34}\text{Zn}_{0,66}$ (γ-фаза) соответственно

При этом внутренняя часть исследованных гетерогенных включений состоит из фаз с относительно высоким содержанием серебра. В зависимости от местонахождения включения это может быть α или β фазы. Состав периферии гетерогенного включения в зависимости от его локализации обычно соответствует γ или ϵ фазам.

Построенная в ходе выполнения расчётов ПРКМ системы Bi–Ag–Zn представлена на рис. 6.21.

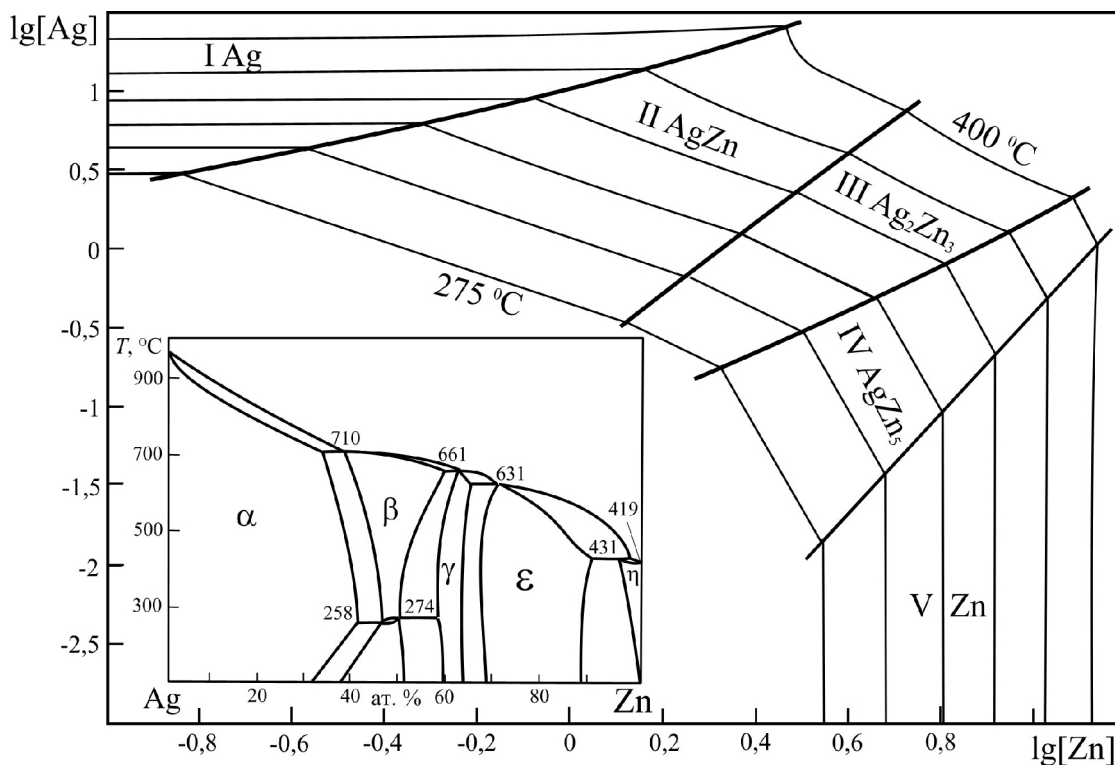


Рис. 6.21.
ПРКМ
системы
Bi–Ag–Zn

Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твёрдыми фазами, тонкими – изотермы растворимости серебра и цинка при их совместном присутствии в жидком висмуте.

В области I заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе серебра, в области II – составы висмута, находящегося в равновесии с твёрдым 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 твёрдой 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 висмуте и максимально возможным снижением температуры, при которой осуществляется процесс. Последнее обстоятельство существенно сказывается и на уменьшении растворимости серебра в висмуте. Наконец, в области V заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе цинка.

6.2.2. Результаты изучения систем Bi–Pb–O и Bi–Sn–O

Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамики образования соединений в системах с участием оксида висмута осложнено высокой химической агрессивностью жидкого оксида висмута по отношению к тигельным материалам и элементам измерительных устройств, формированием метастабильных фаз, а также присутствием полиморфных форм соединений. В результате этого в литературе имеется противоречивая информация по составу и числу фаз, температурам и характеру фазовых превращений [552].

Целью настоящей части исследования стало определение составов веществ, относящихся к системам Bi₂O₃–PbO и Bi₂O₃–SnO₂, и образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлического расплава на основе висмута при различном содержании свинца или олова в металле [553].

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов в ходе настоящего исследования использованы модификации методики, основанной на микрорентгеноспектральном исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле (посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV).

В ходе проведённых экспериментов, направленных на изучение системы Bi–Pb–O, навеска металлического висмута и необходимого количества свинца расплавлялась в стеклянной пробирке при температуре порядка 500 °C, затем на поверхность металлического зеркала засыпалось 0,5г Bi₂O₃, и пробирка помещалась в стальной контейнер с расплавленным свинцом, температура которого поддерживалась на уровне 350 °C (температура контролировалась термопарой, погружённой в свинцовый расплав в защитном колпачке). В свинцовом расплаве пробирка выдерживалась 20 минут, после чего вынималась и охлаждалась в воде. Полученный слиток металла разрезался вдоль, и поверхность разреза полировалась. Полированная поверхность разрезов исследовалась посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле. В общей сложности было проведено восемь опытов с исходным содержанием свинца в металле 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 и 30 мас. %.

Аналогичный по методике эксперимент проведён с системой Bi–Sn–O. Исходное содержание олова в металле – 10 мас. %. Таким образом были получены, а затем исследованы два образца.

Результаты электронно-микроскопического исследования образцов показали изменение формы, а также состава включений в зависимости от исходного количества свинца в металле. Составы включений, обнаруженных в образцах системы Bi–Pb–O, по данным

микрорентгеноспектрального анализа представлены в табл. 6.3, а представление о форме включений позволяют получить микрофотографии, представленные на рис. 6.22 – 6.29

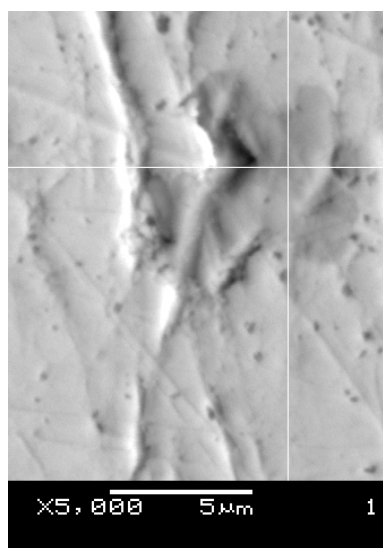


Рис. 6.22. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 2,5 мас. %

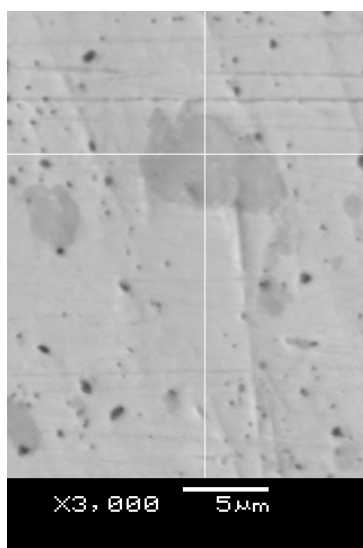


Рис. 6.23. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 5 мас. %

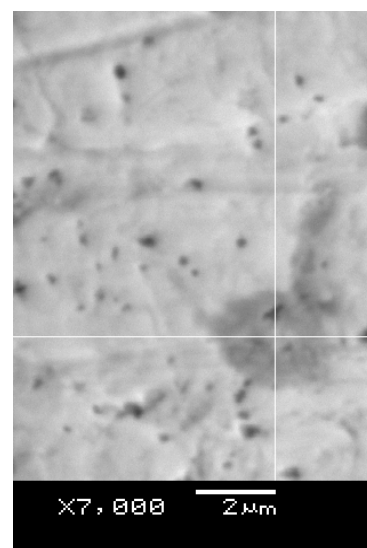


Рис. 6.24. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 7,5 мас. %

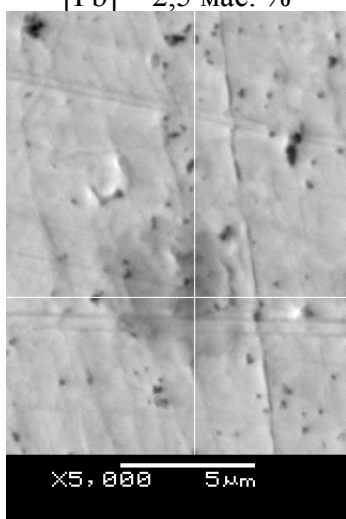


Рис. 6.25. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 10 мас. %

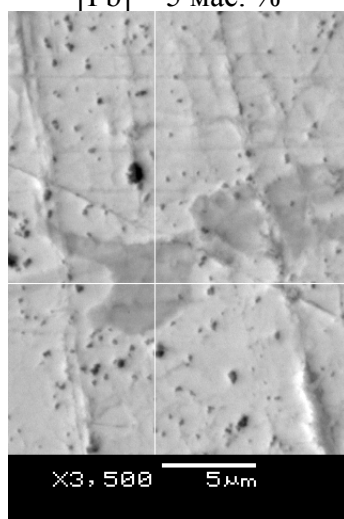


Рис. 6.26. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 15 мас. %

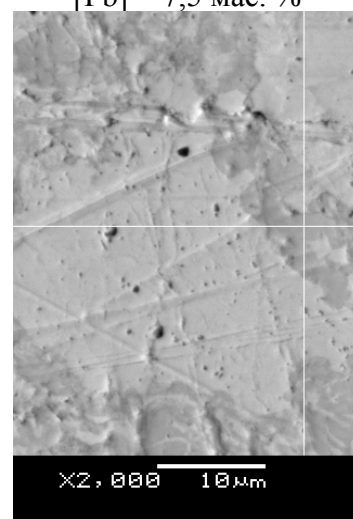


Рис. 6.27. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 20 мас. %

Согласно [552] в литературе есть указания на существование семи соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, среди которых два стабильных, сохраняющихся при комнатной температуре – $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, а также устойчивые в узком интервале температур: $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, $\text{Pb}_7\text{Bi}_6\text{O}_{16}$, $\text{PbBi}_8\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$. При этом существование трёх последних ставится под сомнение. В ходе настоящей работы продемонстрировано образование в объёме металла меньшего количества оксидных фаз – помимо собственно Bi_2O_3 и PbO , к таким фазам относятся $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$.

Таблица 6.3.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в образцах Bi–Pb–O

[Pb], мас. % в исходном металле (рисунок с микрофотографией шлифа образца)	Состав			Возможная формула, описывающая состав фазы
	[O], ат. %	[Pb], ат. %	[Bi], ат. %	
2,5 мас. % (рис. 6.22)	59,15	1,88	38,97	Bi ₂ O ₃ –PbBi ₁₂ O ₁₉
	56,76	1,50	41,73	Bi ₂ O ₃ –PbBi ₁₂ O ₁₉
	56,42	1,59	41,99	Bi ₂ O ₃ –PbBi ₁₂ O ₁₉
	57,37	1,58	41,05	Bi ₂ O ₃ –PbBi ₁₂ O ₁₉
5,0 мас. % (рис. 6.23)	55,33	0	44,67	Bi ₂ O ₃
	54,83	0	45,17	Bi ₂ O ₃
	51,66	0	48,34	Bi ₂ O ₃
	55,75	0	44,25	Bi ₂ O ₃
	55,44	0	44,56	Bi ₂ O ₃
	49,97	3,86	46,17	PbBi ₁₂ O ₁₉
	56,67	2,70	40,63	PbBi ₁₂ O ₁₉
7,5 мас. % (рис. 6.24)	47,70	32,31	19,99	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	43,03	37,14	19,82	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
10,0 мас. % (рис. 6.25)	55,95	27,47	16,58	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	54,60	26,56	18,83	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	54,41	26,49	19,10	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	53,24	27,23	19,53	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	53,07	26,69	20,24	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
15,0 мас. % (рис. 6.26)	50,79	49,21	0	PbO
	50,93	49,07	0	PbO
	51,75	48,25	0	PbO
	49,82	50,18	0	PbO
	48,66	51,34	0	PbO
	50,67	44,36	4,97	PbO
	53,08	46,92	0	PbO
	52,08	47,92	0	PbO
	49,26	50,74	0	PbO
	50,09	45,33	4,58	PbO
20,0 мас. % (рис. 6.27)	51,09	48,91	0	PbO
	50,24	49,76	0	PbO
	49,17	50,83	0	PbO
	43,77	33,49	22,74	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
	33,38	46,31	20,31	PbO
25,0 мас. % (рис. 6.28)	51,57	48,43	0	PbO
	51,64	48,36	0	PbO
	18,33	55,77	25,90	PbO
	36,56	43,41	20,03	PbO
	46,62	30,45	22,93	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
30,0 мас. % (рис. 6.29)	49,06	50,94	0	PbO
	44,61	50,64	4,76	PbO

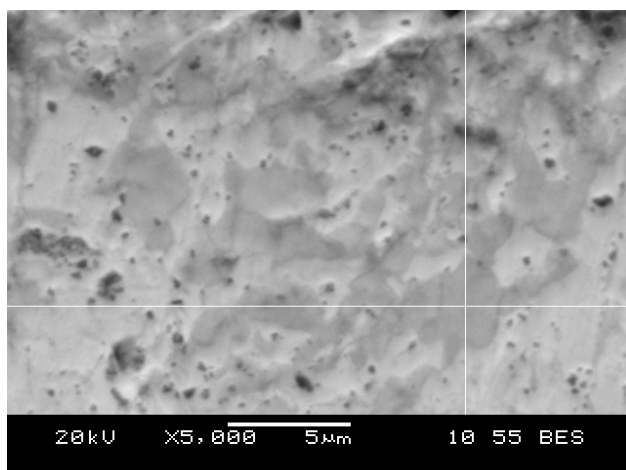


Рис. 6.28. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 25 мас. %

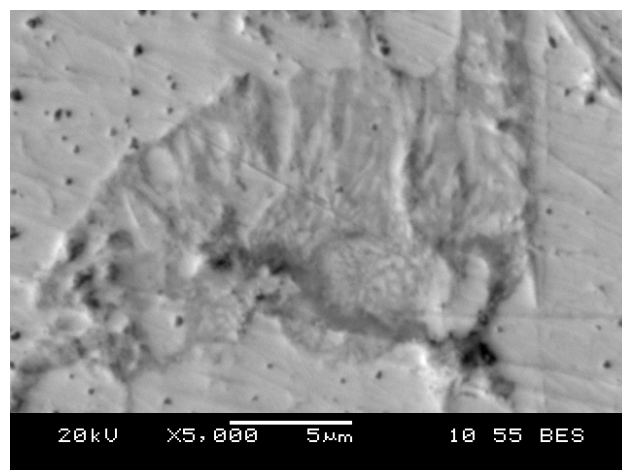


Рис. 6.29. Микрофотография образца системы Bi–Pb–O. [Pb] = 30 мас. %

В целом, анализируя изменения состава образовавшихся фаз в зависимости от содержания свинца в исходном металле, можно проследить тенденцию к смещению состава неметаллических включений в ряду $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbBi}_{12}\text{O}_{19}\text{--Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6\text{--PbO}$ слева направо при увеличении содержания свинца с 2,5 до 30 мас. %.

Результаты микрорентгеноспектрального исследования оксидных фаз, образующихся в металле системы Bi–Sn–O, представлены в табл. 6.4. Несмотря на то, что составы обнаруженных оксидных включений колеблются в широких пределах, анализ результатов позволяет предположить, что основу оксидных включений при данных условиях составляет единственное в данной системе тройное соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [554].

Таблица 6.4.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в образцах Bi–Sn–O, содержащих 10 мас. % олова

Состав			Возможная формула, описывающая состав фазы
[O], ат. %	[Sn], ат. %	[Bi], ат. %	
47,97	13,15	38,88	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}$
50,49	7,69	41,82	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
50,88	16,53	32,60	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3$
55,04	12,72	32,24	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
55,47	11,78	32,76	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
56,04	12,44	31,52	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
56,63	23,02	20,35	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
56,93	21,54	21,53	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
57,34	10,00	32,67	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
57,42	9,37	33,21	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$
58,31	23,02	18,67	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
59,54	24,30	16,16	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
64,49	19,91	15,61	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Информация о том, что в системе может образовываться $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$ [555], не находит подтверждения. Широкий разброс результатов исследования оксидных включений иногда связан, по-видимому, с маленьким размером частиц $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (рис. 6.30), в результате чего на результат микрорентгеноспектрального анализа влияет висмут металлической матрицы, а также вероятно с тем, что Bi_2O_3 в ходе кристаллизации металла, с уменьшением растворимости в нём кислорода, выделяется на поверхности образовавшихся в расплаве частиц $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

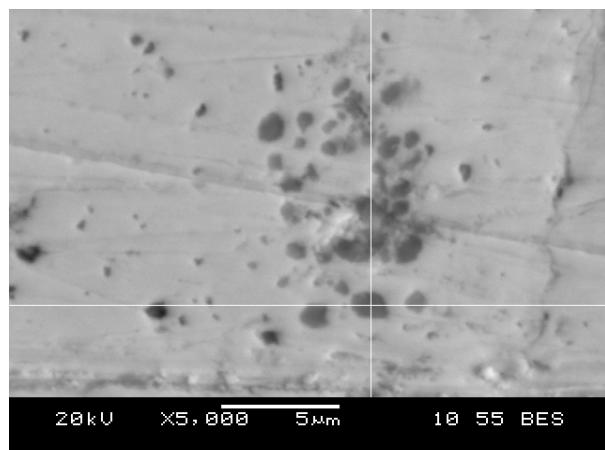


Рис. 6.30. Микрофотография образца системы Bi-Sn-O . $[\text{Sn}] = 10$ мас. %

6.2.3. Результаты изучения систем Bi-Pb-S и Bi-Cu-S

Традиционным способом очистки висмута от свинца и меди является использование серы, которую вмешивают в металлический расплав.

В ходе взаимодействий, реализующихся в металлическом расплаве, образуются различные нерастворимые в висмуте сульфидные фазы, которые могут переходить в удаляемую в процессе рафинирования висмута пену.

Для изучения состава веществ, образующихся в системах Bi-Pb-S и Bi-Cu-S в условиях, характерных для пирометаллургического рафинирования висмута, использованы варианты описанной выше методики, основанной на микрорентгеноспектральном исследовании состава включений, образовавшихся в металлическом расплаве, в данном случае на основе висмута.

В процессе исследования системы Bi-Pb-S исходный металлический расплав содержал помимо висмута 10 % свинца. Содержание меди в исходном расплаве системы Bi-Cu было близко к максимальному при температуре 400°C , что достигалось выдержкой висмутового расплава при этой температуре в медном тигле в течение часа.

В процессе приготовления образцов на поверхность металлических зеркал исходных расплавов, находящихся при температурах порядка 400°C , засыпалась сера. Пробирки с металлом выдерживались при данной температуре ещё 5 минут, а затем охлаждались и разбивались. Некоторые результаты исследования продольных шлифов полученных образцов представлены в табл. 6.5 и 6.6, а также на микрофотографиях (рис. 6.31–6.39).

Таблица 6.5.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в образцах Bi–Pb–S

Состав			Возможная формула, описывающая состав фазы, и ссылка на микрофотографию, на которой представлено выделение соответствующего состава
[S], ат. %	[Pb], ат. %	[Bi], ат. %	
56,37	2,09	41,54	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{PbBi}_2\text{S}_4$, рис. 6.31
44,44		55,56	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$, рис. 6.32
42,87		57,13	
44,27		55,73	
51,78	28,44	19,78	$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5 + \text{PbS}$, рис. 6.32
51,81	28,95	19,24	
50,57	34,22	15,21	
50,86	30,51	18,63	
48,78	51,22		
50,14	49,86		PbS, рис. 6.33
48,38	51,62		
46,77	53,23		
48,77	51,23		
48,46	51,54		
	54,39	45,61	Pb + Bi, рис. 6.34
	59,06	40,94	
	72,45	27,55	

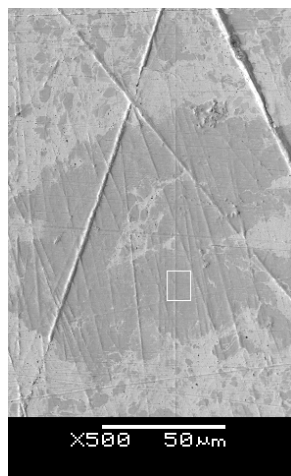


Рис. 6.31.
Микрофотография
образца системы Bi–
Pb–S в верхней его
части (табл. 6.5).
Включение $\text{Bi}_2\text{S}_3 +$
 PbBi_2S_4

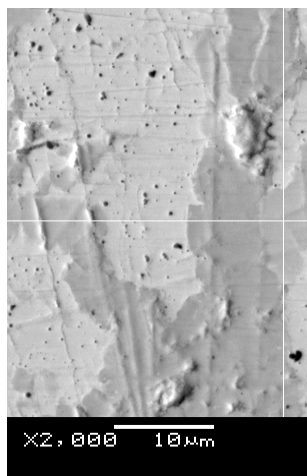


Рис. 6.32.
Микрофотография
образца системы Bi–
Pb–S (табл. 6.5). На
пересечении белых
линий фазы,
соответствующая
составу $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$.
Более тёмная часть
включения
соответствует по
составу $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5 + \text{PbS}$

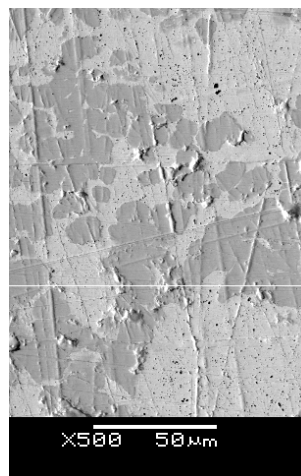


Рис. 6.33.
Микрофотография
образца системы Bi–
Pb–S (табл. 6.5).
Включения PbS

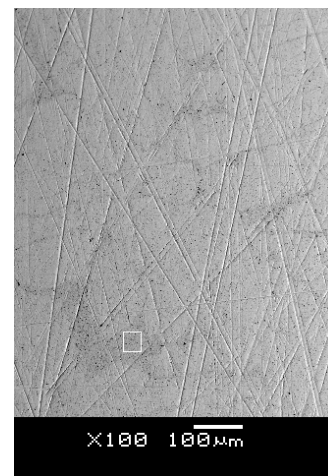


Рис. 6.34.
Микрофотография
образца системы Bi–
Pb–S в нижней его
части (табл. 6.5).
Видны более тёмные
выделения Pb + Bi по
границам зёрен
металла

Порядок чередования фаз, представленных в таблицах, соответствует очередности, с которой соответствующие фазы встречались в изученных образцах по мере электронно-микроскопического их изучения от соприкасающейся с серой поверхности вглубь металла.

Полученные данные позволяют проследить, как менялись состав и форма выделения продуктов взаимодействия металлических расплавов на основе висмута с серой по мере её распространения от поверхности металлического зеркала вниз ко дну пробирки.

Таблица 6.6.
Результаты микрорентгеноспектрального анализа включений в образцах Bi–Cu–S

Состав			Формула, описывающая состав фазы
[S], ат. %	[Bi], ат. %	[Cu], ат. %	
	94,93	5,07	Твёрдый раствор меди в висмуте, рис. 6.35
	87,44	12,56	
	95,79	4,21	
51,51	39,58	8,92	Bi ₂ S ₃ + CuBiS ₂ , рис. 6.36
48,30	25,24	26,46	CuBiS ₂ , рис. 6.36
50,02	25,87	24,11	
41,19	14,35	44,47	Cu ₃ BiS ₃ , рис. 6.37, 6.38
39,76	13,15	47,09	
39,44	11,14	49,42	
40,76	13,61	45,64	
40,88	13,60	45,52	
39,74	13,00	47,26	
39,59	12,54	47,87	
40,99	13,85	45,16	
40,03	12,39	47,58	
39,83	13,10	47,07	
40,41	12,69	46,89	
38,72	10,80	50,48	
40,23	11,77	48,00	Cu ₂ S + Cu ₃ BiS ₃ , рис. 6.38
35,80	5,52	58,68	
37,16	4,87	57,97	
35,84	4,07	60,09	
35,34	3,48	61,18	
35,14	4,33	60,53	
35,18	3,29	61,54	
35,97	3,51	60,52	Cu + Cu ₂ S, рис. 6.39
34,40	2,08	63,51	
2,61		97,39	
2,93		97,07	
1,40		98,60	
6,15		93,85	

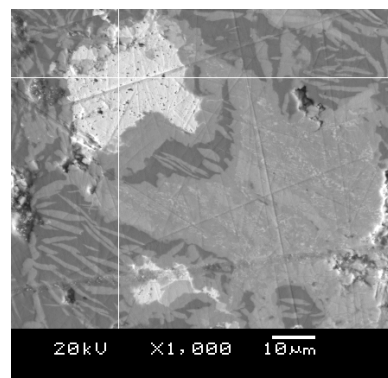


Рис. 6.35. Микрофотография образца системы Bi–Cu–S в верхней его части (табл. 6.6). Металлический фрагмент (твёрдый раствор Cu в Bi) в гетерогенной сульфидной матрице

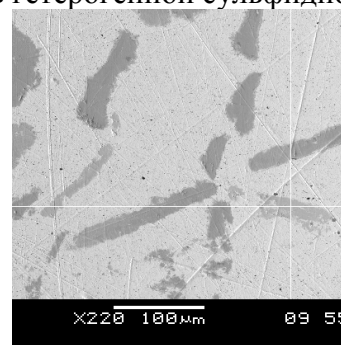


Рис. 6.36. Микрофотография образца системы Bi–Cu–S (табл. 6.6). На пересечении линий включение, по составу соответствующее Bi₂S₃ + CuBiS₂. Более тёмные – включения CuBiS₂

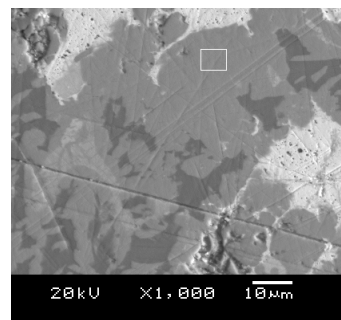


Рис. 6.37. Микрофотография образца системы Bi–Cu–S (табл. 6.6). Часть гетерогенного включения, по составу соответствующая Cu₃BiS₃

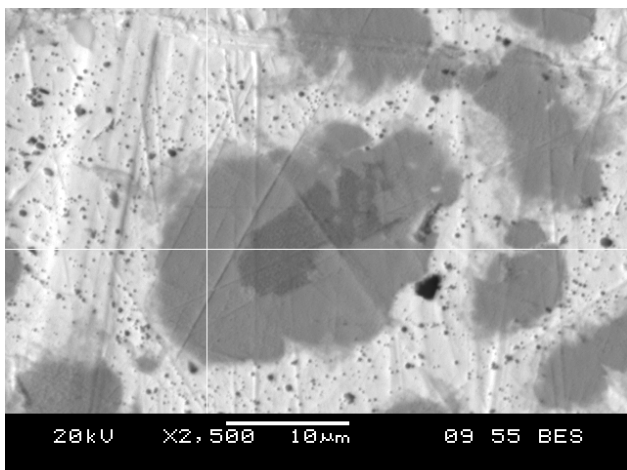


Рис. 6.38. Микрофотография образца системы Bi–Cu–S (табл. 6.6). Периферия гетерогенного включения, по составу соответствует Cu_3BiS_3 . Центр гетерогенного включения, по составу соответствующий $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_3\text{BiS}_3$

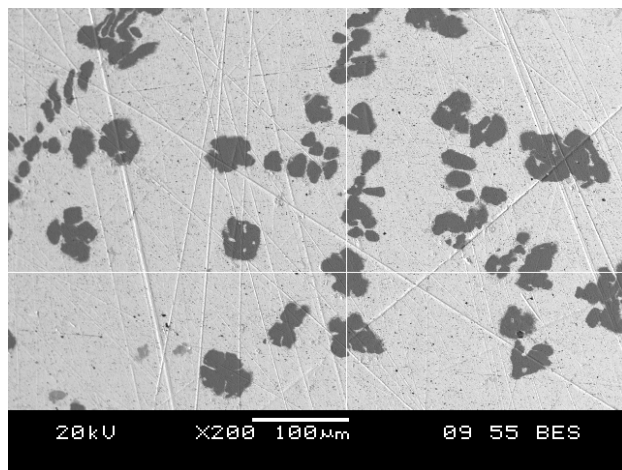


Рис. 6.39. Микрофотография образца системы Bi–Cu–S в нижней его части (табл. 6.6). Включения меди, частично окисленной серой

6.3. Система Sn–Al–Sb

В ходе рафинирования чернового олова содержащуюся в его составе сурьму связывают добавкой алюминия [556]. Понимание особенностей этого процесса невозможно без полноценного термодинамического анализа системы Sn–Al–Sb в условиях существования металлического расплава [557].

Для моделирования термодинамических характеристик металлического расплава исследуемой системы использованы формулы, следующие из теории регулярных растворов [558], в соответствии с которыми активности компонентов раствора вычисляются следующим образом:

$$a_i = x_i e^{\frac{x_j^2 Q}{RT}} \quad \text{и} \quad a_i = x_i e^{\frac{x_j Q_{ij} + x_k Q_{ik} - x_i x_j Q_{ij} - x_j x_k Q_{jk} - x_i x_k Q_{ik}}{RT}}$$

для двух- и трёхкомпонентных систем соответственно. В этих выражениях x – мольные доли компонентов раствора (i, j и k соответственно), T – температура, R – универсальная газовая постоянная, а Q – параметры теории (энергии смешения компонентов раствора).

Для повышения точности описания активностей компонентов расплава, энергии смешения в данном случае были представлены в следующем виде:

$$Q = x_1 q_{12} + x_2 q_{21}$$

Использование полученных выражений требует знания значений параметров q . Эти значения (табл. 6.7) были определены в ходе расчёта диаграмм состояния двойных систем Al–Sb, Sn–Al и Sn–Sb (рис. 6.40, 6.41 и 6.42 соответственно), экспериментальные данные о линиях

ликвидус в которых заимствованы из работ [139, 559]. Помимо указанных параметров для описания равновесий в системах Al–Sb, Sn–Al, Sn–Sb, а также Sn–Al–Sb необходимы определённые в ходе настоящей работы значения температурных зависимостей констант равновесия реакций образования сложных веществ (табл. 6.8). В ходе расчётов использованы также представленные в табл. 6.9 справочные значения термодинамических характеристик плавления компонентов металлического расплава.

Таблица 6.7.

Значения параметров зависимостей энергий смешения,
использованных для описания системы Sn–Al–Sb

q_{A-B}	Дж/ моль	q_{B-A}	Дж/ моль
q_{Sn-Al}	10850	q_{Al-Sn}	19500
q_{Al-Sb}	9800	q_{Sb-Al}	9800
q_{Sn-Sb}	– 13535	q_{Sb-Sn}	8356

Таблица 6.8.

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов
металлического расплава

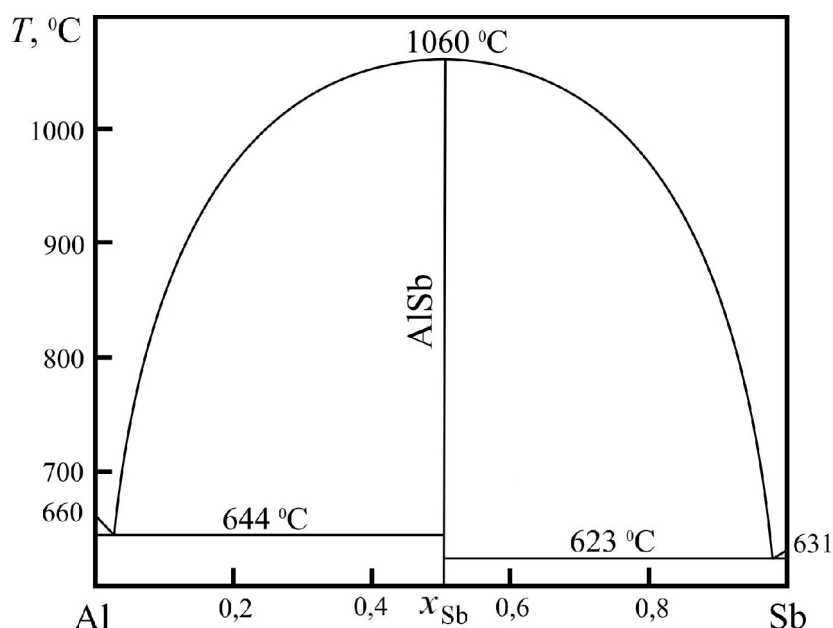
Процесс	Константа равновесия, К; a – активность, мольная доля.	Температурная зависимость, lg K
$ Sn_3Sb_2 = 3[Sn] + 2[Sb]$	$K = a_{[Sn]}^3 a_{[Sb]}^2$	$-7400/T + 9,653$
$ SnSb = [Sn] + [Sb]$	$K = a_{[Sn]} a_{[Sb]}$	$-2509/T + 2,899$
$ AlSb = [Al] + [Sb]$	$K = a_{[Al]} a_{[Sb]}$	$-1940/T + 1,045$

Таблица 6.9.

Параметры, характеризующие процесс плавления компонентов металлического расплава

	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, Дж/моль
Sn	505,06	7196
Al	933,52	10794
Sb	903,65	20083

Рис. 6.40. Результаты расчёта
диаграммы состояния
системы Al–Sb



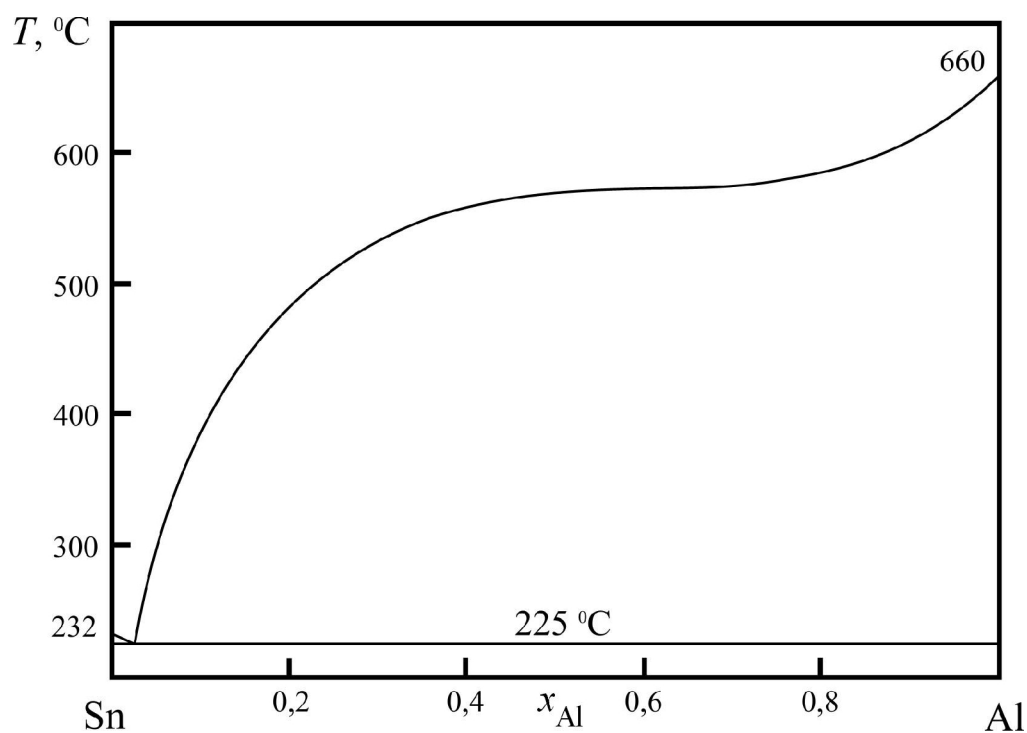


Рис. 6.41.
Результаты расчёта
диаграммы
состояния системы
Sn–Al

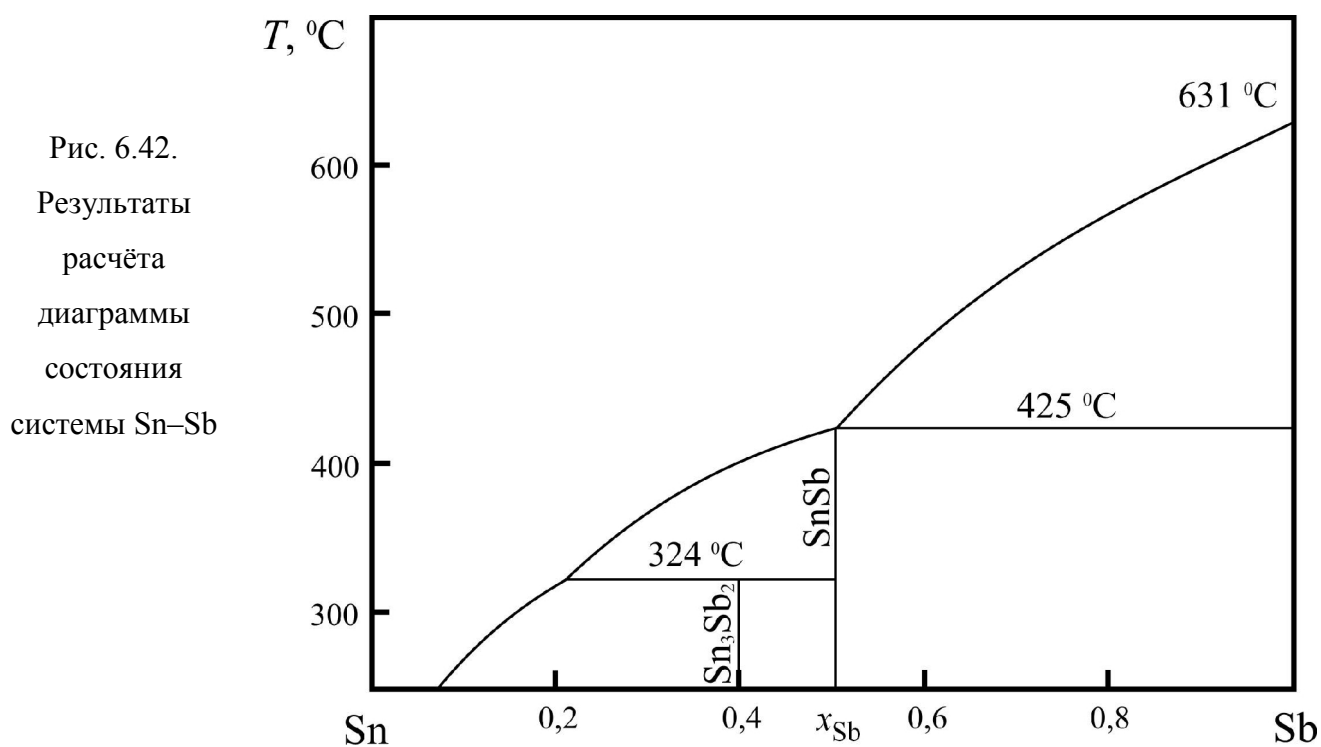


Рис. 6.42.
Результаты
расчёта
диаграммы
состояния
системы Sn–Sb

В ходе проведения экспериментальной части данной работы изучался состав включений, образующихся в системе Sn–Al–Sb при различном соотношении растворённых в металле сурьмы и алюминия.

В рамках экспериментов отдельно готовились растворы алюминия и сурьмы в олове, а затем в стеклянной пробирке столбики полученных сплавов сплавлялись между собой при температурах 350–400 °С.

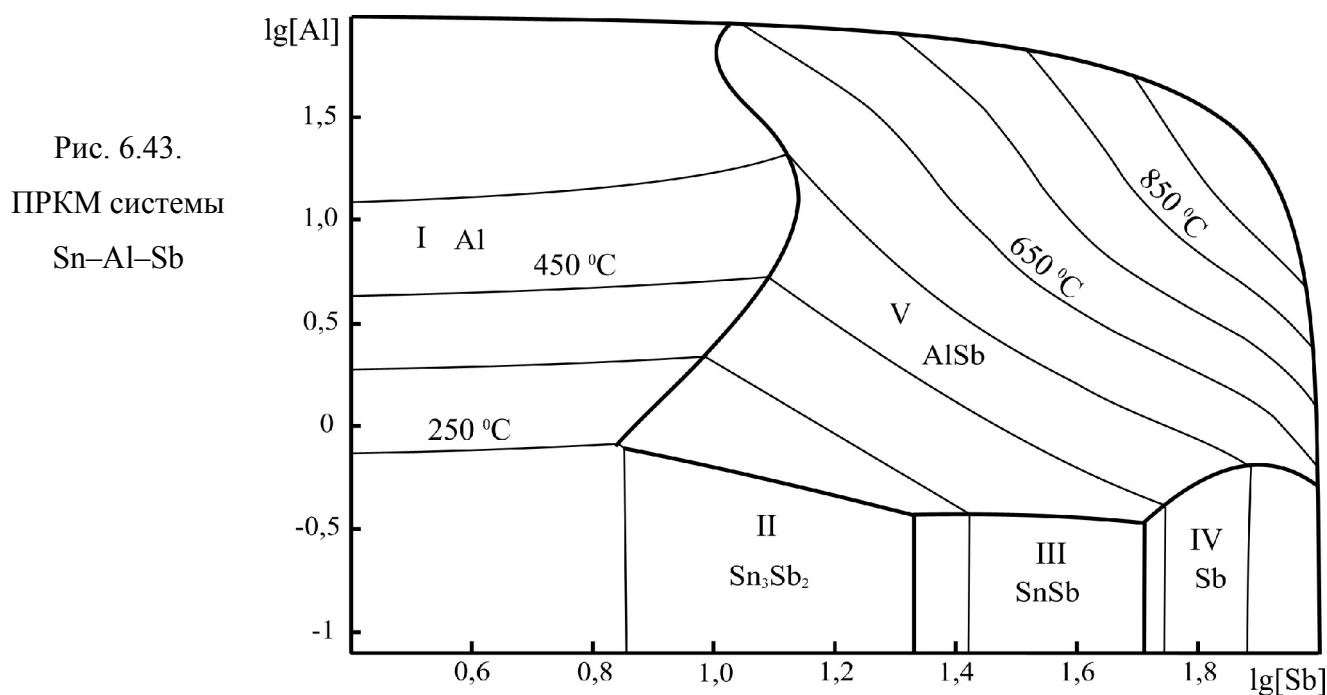
Затем пробирки разбивались, полученные слитки разрезались вдоль, и отшлифованные поверхности разрезов исследовались посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV.

Результаты расчета диаграммы состояния системы Sn–Al–Sb представлены в виде поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) этой системы на рис. 6.43.

Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твёрдыми фазами, тонкими – изотермы растворимости алюминия и сурьмы при их совместном присутствии в жидком олове.

В области I заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе алюминия, в области II – составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым Sn_3Sb_2 нестехиометрического состава. В области III показаны составы металла, равновесной фазой для которого является твердый SnSb. В области IV определены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым раствором на основе сурьмы. Наконец, в области V заданы составы металла, находящегося в равновесии с твердым AlSb.

Образцы некоторых полученных в ходе исследования электронных фотографий металлических и интерметаллических включений представлены на рис. 6.44–6.46.



Таким образом, в ходе проведённого в данной работе исследования продемонстрирована возможность образования в объёме металлического расплава системы Sn–Al–Sb включений SnSb (рис. 6.44). Помимо такого рода включений, были обнаружены включения (дендриты)

твёрдого раствора олова в алюминии, образовавшиеся, очевидно, при охлаждении расплава в результате связанного с этим снижения растворимости алюминия в олове. Такие включения характерны для той части слитка, где содержание сурьмы в металле практически равно нулю.

Интересно, что, хотя концентрации сурьмы и алюминия в олове от образца к образцу менялись в очень широких пределах, включений AlSb практически обнаружить не удалось. Даже на границе раздела между оловом с высоким содержанием алюминия и чистой сурьмой (рис. 6.45) включений этого вещества не обнаружено. При этом, однако, при определённом соотношении концентраций сурьмы и алюминия в металле обнаруживаются оксидные включения, состав которых можно описать формулой AlSbO_x . Вероятно, такой их состав, определённый в ходе микрорентгеноспектрального анализа, является следствием окисления или гидратации поверхности включений AlSb в ходе пробоподготовки.

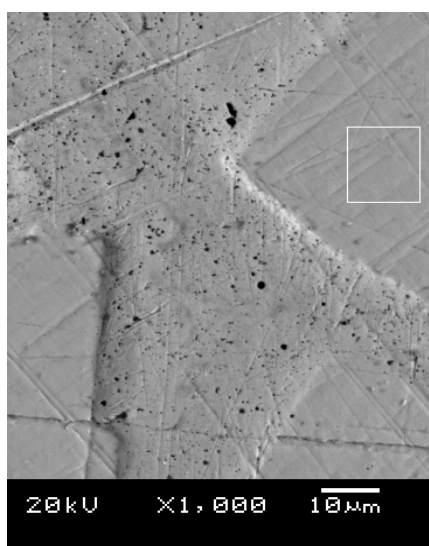


Рис. 6.44. Микрофотография, демонстрирующая две фазы: SnSb (часть кристалла SnSb выделена белым квадратом) и металлическое олово с содержанием сурьмы 2–4 мас. %

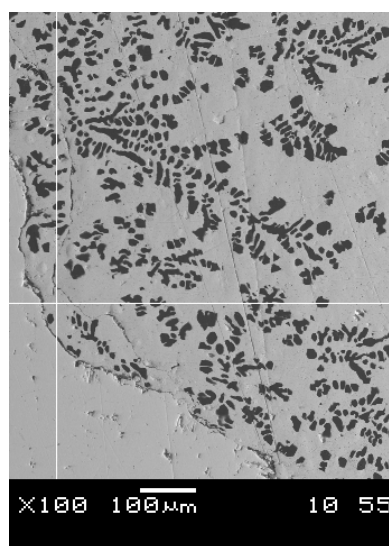


Рис. 6.45. Микрофотография участка олова с высоким содержанием алюминия (тёмные включения в этой части – дендриты алюминия, выделившиеся из металла в ходе его кристаллизации)

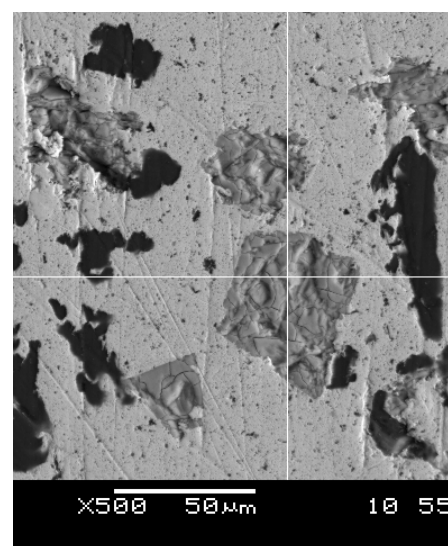


Рис. 6.46. Микрофотография включений алюминия (чёрные) и оксидных включений AlSbO_x (серые)

Необходимо также отметить, что результаты проведённых расчётов и экспериментов противоречат известным данным о практике рафинирования чернового олова, согласно которым добавление порядка килограмма алюминия на тонну олова при 550°C позволяет понизить содержание сурьмы до десятых долей процента, причём такой эффект связывают с образованием AlSb . Можно предположить, что на практике механизм рафинирования более сложен и включает в себя как образование сложных интерметаллидов, содержащих помимо

сурьмы и алюминия ещё и железо, медь и мышьяк, так и окисление образовавшихся интерметаллидов.

6.4. Основные результаты и выводы

1) Проанализированы особенности систем на основе свинца, висмута и олова – представителей группы тяжёлых легкоплавких металлов, в объёме расплавов которых могут образовываться твёрдые интерметаллиды (к этой группе относятся еще, например, индий, кадмий, ртуть).

2) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системах “металлический расплав на основе тяжёлых легкоплавких металлов – сопряжённые сложные фазы”. Предложены самосогласованные наборы скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах такого рода.

3) Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём, с коррекцией по экспериментальным данным, построены ПРКМ систем, включающих расплавы на основе свинца (Pb–Ag–Zn, Pb–Au–Zn, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O, Pb–Sb–O), висмута (Bi–Ag–Zn) и олова (Sn–Al–Sb).

4) Предложены методики экспериментального исследования составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе свинца, висмута и олова.

5) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для систем Pb–Ag–Zn, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O, Pb–Sb–O, Bi–Ag–Zn, Bi–Cu–S, Bi–Pb–S, Bi–Pb–O, Bi–Sn–O и Sn–Al–Sb. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах этих систем при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями.

6) С помощью построенных ПРКМ проанализировано реагентное рафинирование свинца от меди, цинка, сурьмы, золота и серебра; висмута от серебра; олова от сурьмы.

Заключение

1) Метод построения ПРKM проанализирован в контексте исследований термодинамических особенностей пирометаллургических процессов цветной металлургии, а также в контексте современного уровня развития методов и приёмов термодинамического моделирования. Показана связь ПРKM с диаграммами состояния других типов.

2) Предложены алгоритмы расчёта диаграмм этого типа, позволяющие проводить расчёт без предварительной расшифровки картины фазовых равновесий в исследуемой системе. Это позволило в значительной степени автоматизировать процесс расчёта ПРKM и открыло путь к созданию программного комплекса, позволяющего рассчитывать ПРKM необходимых систем.

3) Проанализированы особенности систем на основе расплавов различных широко используемых в технике металлов – типичных представителей групп конструкционных металлов, коррозионностойких металлов и металлов электротехнического назначения. В частности, проанализированы:

а) системы на основе алюминия – представителя группы относительно легкоплавких лёгких металлов с высокой химической активностью, крайне малой растворимостью неметаллов, к которой относятся ещё щелочные и щелочноземельные металлы;

б) системы на основе свинца, висмута и олова – представителей группы тяжёлых легкоплавких металлов, в расплавах которых могут образовываться твёрдые интерметаллиды (к этой группе относятся еще, например, индий, кадмий и ртуть);

в) системы на основе кобальта и никеля – представителей группы относительно тугоплавких металлов с небольшой растворимостью кислорода (помимо кобальта и никеля к этой группе относятся железо и марганец);

г) системы на основе меди – представителя группы малоактивных металлов с температурами плавления порядка 1000 °C и достаточно высокими значениями растворимости неметаллических примесей (сюда относятся ещё серебро и золото).

Сформулированы общие принципы применения метода построения ПРKM для разных групп металлов.

4) Исследованы возможности применения различных модельных теорий для описания термодинамических характеристик неметаллических и металлических расплавов. В частности, исследована возможность применения приближения теории совершенных ионных расплавов, теории субрегулярных ионных расплавов, параметров взаимодействия первого порядка, теории идеальных ассоциированных расплавов, связанной с применением модифицированных уравнений Маргулеса, теории строения фаз с коллективной системой электронов. Предложена методика описания термодинамических свойств расплавов, которая позволяет моделировать

системы “металлический расплав – неметаллический расплав”, характеризующиеся наличием купола расслаивания. Проанализированы достоинства и недостатки различных подходов. Сформулированы условия корректного применения различных подходов для описания исследуемых систем.

5) Исследованы возможности использования для расчётов диаграмм состояния и, в частности ПРКМ, различных популярных математических приложений. Отработана методика применения программного пакета Mathcad для расчётов ПРКМ. Созданы стандартные блоки расчёта различных элементов ПРКМ (границ областей фазовых равновесий, точек невариантных равновесий, изотерм и изобар) в системе Mathcad. Комбинирование созданных блоков позволяет в короткие сроки составлять в системе Mathcad файл (проект) для расчёта ПРКМ системы, необходимой исследователям и технологам.

Такой файл включает в себя, помимо расчётных блоков, блок автоматического построения “рисунка” ПРКМ по результатам расчёта. Применение данной методики позволяет не только значительно упростить и ускорить процедуру построения ПРКМ, но и заметно снижает риск технических ошибок на всех стадиях расчёта и построения ПРКМ. Предложенный подход позволяет быстро (в течение нескольких минут) проводить полный перерасчет (и “перепостроение”) ПРКМ в случае получения более достоверных данных о значениях исходных термодинамических параметров. Для автоматического расчёта и визуализации изотермических и изоконцентрационных сечений диаграмм предложено использовать возможности покадровой анимации, предоставляемые системой Mathcad.

6) Предложен способ представления различных диаграмм состояния в виде цифрового видеоролика – как целостной совокупности множества изотермических или изоконцентрационных сечений. Такой способ визуализации результатов расчёта позволяет компактно хранить в цифровом виде большой объём результатов расчёта и обеспечивает быстрый доступ к конкретному нужному в данный момент сечению. Важно, что простота восприятия трёхмерных диаграмм, представленных предлагаемым образом, не сказывается негативно на целостности восприятия этих диаграмм.

7) Предложены диаграммы относительного изменения масс фаз и индивидуальных веществ в системе, которые дополняют и иллюстрируют ПРКМ. Эти диаграммы демонстрируют, как сказывается на качественном и количественном составе системы изменение положения на ПРКМ точки, характеризующей состав металлической составляющей этой системы.

8) Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике химических реакций в системах “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы”. В частности, обобщены и проанализированы данные:

- об активностях компонентов металлических и неметаллических расплавов сложного состава;
- о диаграммах состояния металлических, оксидных, галогенидных, сульфидных систем;
- о составе неметаллических и интерметаллических включений, обнаруживаемых в металлических сплавах;
- о константах равновесия химических реакций между компонентами металлических расплавов с образованием сложных веществ;
- о производственной практике пирометаллургических процессов индустрии различных цветных металлов.

Предложены самосогласованные наборы оптимизированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах такого рода. Предложенные наборы включают в себя температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка, характеризующих взаимодействие элементов, растворённых в металлических расплавах на основе меди, алюминия, кобальта, никеля и свинца. Помимо этого, сформированная база включает в себя температурные зависимости констант равновесия процессов (в большинстве случаев – химических реакций), протекающих между компонентами металлического расплава и сопряжёнными с ним различными (как правило – сложными) фазами. Компонентами базы термодинамических данных являются также представленные в работе совокупности подобранных параметров некоторых модельных теорий строения неметаллических расплавов.

9) С использованием приближения теории совершенных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус неметаллических систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$ (где R_nO_m – NiO , ZnO , CoO , FeO , Fe_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2), $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$, AlCl_3-KCl , $\text{AlCl}_3-\text{MgCl}_2$, AlF_3-NaF . В приближении теории субрегулярных ионных расплавов рассчитаны координаты линий ликвидус оксидных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$ (где R_nO_m – NiO , SnO_2 , PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO), $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}$, $\text{NiO}-\text{CaO}$. С использованием модифицированных уравнений Маргулеса третьего порядка и выбранного в ходе работы набора параметров рассчитаны координаты диаграмм состояния систем $\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ni}-\text{NiO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. С использованием предложенной в работе методики построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, результаты расчёта сопоставлены с результатами расчётов посредством других методик и большим объёмом экспериментальных данных.

10) Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём построены ПРКМ систем на основе меди – $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Ni , Sn , Zn , Co , Fe , Pb , As , Sb , Bi , Si , Al , Ca , Mg , S , P), $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{P}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{P}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$; систем на основе алюминия – $\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{K}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Me}-\text{Cl}$ (где Me – Na , Mg , K), $\text{Al}-\text{Na}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{F}$; систем на основе кобальта – $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$,

Co–Si–O, Co–Al–O, Co–Si–C–O; систем на основе никеля – Ni–C–O, Ni–Ca–O, Ni–Al–O, Ni–Si–O, Ni–Ca–C–O, Ni–Al–C–O, Ni–Si–C–O; систем на основе свинца – Pb–Ag–Zn, Pb–Au–Zn, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O и Pb–Sb–O; системы на основе олова – Sn–Al–Sb; системы на основе висмута – Bi–Ag–Zn.

11) Предложены методики экспериментального исследования составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе меди, алюминия, никеля, олова, висмута и свинца. Они основаны на исследовании состава включений, образующихся в металлических расплавах в контролируемых условиях. В ходе теоретических и экспериментальных работ обоснованы режимы реализации предложенных методик, показана их применимость и адекватность результатам, полученным другими методами.

12) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для систем Cu–R–O (где R – Ni, Sn, Zn, Co, Fe, Pb, Sb, Bi, Si, Mg, Al, S, P), Cu–Pb–Sn–O, Cu–Pb–Sn–Zn–O, Cu–Fe–Si–O, Cu–Ni–S–O, Ni–R–O (где R – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, Bi, S, Sb, Sn, Ti, W), Ni–R–Bi (где R – Pr, Er, Dy, Nd), Al–Mg–O, Pb–Ag–Zn, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O, Pb–Sb–O, Sn–Al–Sb, Bi–Ag–Zn, Bi–Pb–S, Bi–Cu–S, Bi–Pb–O и Bi–Sn–O. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах этих систем при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями.

13) С помощью построенных ПРКМ проанализированы разнообразные технологические процессы, связанные с нахождением сложных металлических расплавов в равновесии с различными конденсированными фазами и газом. К таким процессам относятся, в частности, огневое (пирометаллургическое) рафинирование черновой меди, второй этап конвертирования медного штейна, раскисление меди и медных сплавов, процесс выплавки медных сплавов, процесс получения внутреннеокисленных дисперсноупрочнённых композиционных материалов системы Cu–Al–O (включая материалы с нанодисперсным упрочнением), рафинирование алюминия и его сплавов от неметаллических включений и вредных металлических примесей, реагентное рафинирование свинца от меди и серебра. Таким образом, продемонстрирована результативность предложенного метода анализа, его перспективность и продуктивность с точки зрения совершенствования самых различных технологических процессов.

14) Выполненные разработки существенно расширяют круг возможностей термодинамического исследования систем “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы” методом построения диаграмм состояния в части увеличения числа объектов такого исследования, в части упрощения, автоматизации и стандартизации процесса расчёта, в части увеличения наглядности представления результатов расчётов.

Список литературы

1. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.
3. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: Учебное пособие / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.
4. Морачевский, А.Г. Прикладная химическая термодинамика / А.Г. Морачевский, М.С. Кохацкая // Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, 2008. – 254 с.
5. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
6. Михайлов, Г.Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений: автореферат дис. ... д-ра техн. наук / Г.Г. Михайлов – М.: Изд-во МИСиС, 1986. – 43 с.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.
8. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 442 с.
9. Жуков, В.П. Рафинирование меди / В.П. Жуков, В.С. Спитченко, С.А. Новокрещенов, С.И. Холод. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – 317 с.
10. 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.
11. Козлов, В.А., Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
12. Тарасов, А.В. Огневое рафинирование медного лома / А.В. Тарасов, А.И. Окунев. – М.: Гинцветмет, 2005. – 114 с.
13. Комков, А.А. Термодинамика распределения меди и никеля при непрерывном конвертировании медных штейнов на черновую медь / А.А. Комков, В.П. Быстров, А.Г. Николаев // Цветные металлы. – 2004. – № 7. – С. 17–22.
14. Хорошавин, Л.Б. Расширение областей применения медных шлаков / Л.Б. Хорошавин, Т.М. Головина, В.Г. Бамбуров, Г.П. Швейкин, Е.В. Поляков, Н.М. Барышева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 9. – С. 46-47.

15. Селиванов, Е.Н. Оксидные включения в меди при ее огневом рафинировании / Е.Н. Селиванов, А.И. Попов, Н.И. Сельменских, А.Б. Лебедь // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 3. – С. 36–39.
16. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) / В.М. Чурсин – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.
17. Молдавский, О.Д. Электрошлаковый переплав тяжёлых цветных металлов / О.Д. Молдавский – М.: Металлургия, 1980. – 200 с.
18. Сорокин, М.Л. Использование термодинамического моделирования для анализа пирометаллургических процессов / М.Л. Сорокин, А.Г. Николаев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1996. – №5. – С. 3–7.
19. Агрикола, Г. О горном деле и металлургии в двенадцати книгах (главах) / Г. Агрикола; под ред. С.В. Шухардина. – М.: Недра, 1986. – 294 с.
20. Ванюков, В.А. К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах в связи с периодической системой Д.И. Менделеева / В.А. Ванюков. – М.: Русское общество, 1916. – 246 с.
21. Вольский, А.Н. Основы теории металлургических плавов / А.Н. Вольский. – М., 1943. – С. 20–46.
22. Жуховицкий, А.А. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн, В.А. Григорян и др. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
23. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
24. Линчевский, Б.В. Теория металлургических процессов / Б.В. Линчевский – М.: Металлургия, 1995. – 346 с.
25. Ванюков, А.В. Теория пирометаллургических процессов / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
26. Васкевич, А.Д. Модель оксидной растворимости меди в шлаках. / А.Д. Васкевич, М.Л. Сорокин // Цветные металлы. – 1982. – № 7. – С. 25–28.
27. Васкевич, А.Д. Общая термодинамическая модель растворимости меди в шлаках / А.Д. Васкевич, М.Л. Сорокин, В.А. Каплан // Цветные металлы. – 1982. – № 10. – С. 22–26.
28. Тюрин, А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов / А.Г. Тюрин // Металлы. – 1993. – № 2. – С. 48–56.
29. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: автореферат дис. ... д-ра хим. наук / А.Г. Тюрин – Челябинск: ГОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет", 2008. – 40 с.

30. Тюрин, А.Г. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 23-27.
31. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2012. – № 1(260). – С. 29-34.
32. Nagamori, M. Thermodynamics of copper matte converting: Part IV. A priori predictions of the behavior of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As in the Noranda Process reactor / M. Nagamori, P.C. Chaubal // Met. Trans. – 1982. – B13. – № 1–4. – P. 331–338.
33. Pengfu, T. Computer model of copper smelting process and distribution behaviors of accessory elements / T. Pengfu, C. Zhang // J. Cent. S. Univ. Technol. – 1997. – 4. – №1. – P. 36–41.
34. Pengfu, T. Effects of temperature on distribution behaviors of minor elements in copper flash smelting – computer simulation / T. Pengfu, C. Zhang, R.C. Tong // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. – 1996. – 6. – № 4. – P. 38–41.
35. Jin, A. Математич. моделирование поведения примесей в процессе взвешенной плавки медных концентратов / A. Jin, J. Li, X. Li et al. // Jinshu xuebao (Acta met. sin.). – 1996. – 32. – №4. – P. 382–392.
36. Jin, A. Компьютерная программа расчета равновесий в процессе взвешенной плавки / A. Jin, J. Li, K. Huang et al. // Zhongnan gongye daxue xuebao (J. Cent. S. Univ. Technol.). – 1995. – 26. – № 6. – P. 805–808.
37. Багаев, А.С. Математическая модель плавки свинцового сырья / А.С. Багаев // Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлургия. – 1997. – № 1. – С. 11–16.
38. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование и термодинамическая информатика / Г.В. Белов // (http://www.ihed.ras.ru/thermo/index_ru.html).
39. Spencer, P.J. A brief history of CALPHAD / P.J. Spencer // Calphad. – 2008. – V.32(1). – P. 1-8.
40. Andersson, J.O. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science / J.O. Andersson, T. Helander, T. Hoglund // CALPHAD. – 2002. – V.26. – № 2. – P. 273–312.
41. Davies, R.H. MTDATA – Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, J.A. Gisby // CALPHAD. – 2002. – V.26. – № 2. – P. 229–271.
42. Bale, C.W. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov // CALPHAD. – 2002. – V.26. – № 2. – P.189–228.

43. Bale, C.W. FactSage thermochemical software and databases – recent developments / C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand and al // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2009. – V.33. – P.295–311.
44. Синярев, Г.Б. Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов / Г.Б. Синярев, Б.Г. Трусов, Л.Е. Слынько // Труды МВТУ М.: Изд. МВТУ. – 1973. – № 159, – С. 60–71.
45. Синярев, Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
46. Yokokawa, H. Thermodynamic Database MALT for Windows with gem and CJ3D / H. Yokokawa, S. Yamauchi, T. Matsumoto // CALPHAD. – 2002. – V.26. – № 2. – P.155–166.
47. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317–425.
48. Khodakovsky, I.L. Chemical thermodynamic data for inorganic chemistry on the Internet / I.L. Khodakovsky // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd, 2009. – V.1. – 11 p.
49. Райнз, Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Ф. Райнз. – М.: Металлургиздат, 1960. – 376 с.
50. Аносов, В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. – М–Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 581 с.
51. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.Н. Озерова, С.А. Погодин, Ю.Л. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
52. Петров, Д.А. Тройные системы / Д.А. Петров. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 314 с.
53. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1978. – 296 с.
54. Левинский, Ю.В. Р – Т – х Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2 кн. / Ю.В. Левинский. – М.: Металлургия, 1990.
55. Коржинский, Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов / Д.С. Коржинский. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 184 с.
56. Жариков, В.А. Основы физико-химической петрологии / В.А. Жариков. – М.: Изд. МГУ, 1976. – 419 с.
57. Кауфман, Л. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн; пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
58. Kaufman, L. Computational Thermodynamics and Materials Design / L. Kaufman // Calphad. – 2001. – V. 25. – №. 2. – P. 141–161.

59. Hillert, M. Some viewpoints of the use of a computer for calculating phase diagrams / M. Hillert // *Physica*. – 1981. – 103 B+C, №1. – P. 31–40.
60. Gallagher, R. Computer calculation of multicomponent phase equilibria / R. Gallagher, H.-D. Nussler, P.J. Spencer // *Physica*. – 1981. – 103 B+C, №1. – P. 8–20.
61. Katther, U.R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria / U.R. Katther // *JOM*. – 1997. – December. – P. 14–19.
62. The PANDAT software package and its applications / S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates // *CALPHAD*. – 2002. – V.26. – № 2. – P. 175–188.
63. Voskov, A.L. TernAPI program for calculation and construction of phase diagrams of ternary systems / A.L. Voskov, D.I. Shishin, V.A. Prostakova, I.A. Uspenskaya, G.F. Voronin // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd, 2009. – V.1. – 67 p.
64. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг – М.: Наука, 1969. – 365 с.
65. Берг, Л.Г. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг. – Казань: Изд. Казанского государственного университета, 1967. – 127 с.
66. Уэндландт, У. Термические методы анализа: пер. с англ / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
67. Волынский, И.С. Определение рудных минералов под микроскопом. Т. 3. / И.С. Волынский. – М.: Госгеологиздат, 1962. – 280 с.
68. Михеев, В.И. Рентгенорадиометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Госгеологиздат, 1957. – 868 с.
69. Маркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Маркин – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
70. Морачевский, А.Г. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдерих, И.Б. Куценок. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 334 с.
71. Копылов, Н.И. Диаграмма состояния системы $\text{PbO-SiO}_2\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbSO}_4\text{-CaO}$ / Н.И. Копылов, В.Н. Новоселова, С.С. Новоселов, С.М. Кодзоева // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1971. – №3. – С. 69–73.
72. Бамбуров, В.Г. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов / В.Г. Бамбуров, О.В. Андреев // *Журнал неорганической химии*. – 2002. – Т. 47, № 4. – С. 676–683.

73. Андреев, О.В. Фазовые диаграммы систем $\text{BaS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) / О.В. Андреев, Н.П. Паршуков, В.Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. – 1998. – Т. 43, № 5. – С. 853-857.
74. Андреев, О.В. Фазовые равновесия в системе $\text{FeS-Sc}_2\text{S}_3$ / О.В. Андреев, Н.Н. Паршуков, В.Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37, № 8. – С. 1882-1885.
75. Андреев, О.В. Фазовые равновесия в системах $\text{SrS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) / О.В. Андреев, А.В. Кертман, В.Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 39, № 1. – С. 253-256.
76. Андреев, О.В. Взаимодействие в системах $\text{BaS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) / О.В. Андреев, А.В. Кертман, В.Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 10. – С. 2623-2627.
77. Резницких, О.Г. Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Nb}$ и термическая устойчивость соединения $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$ / О.Г. Резницких, Н.И. Лобачевская, В.Г. Зубков, Н.Д. Корякин, В.Д. Журавлев, В.Г. Бамбуров // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 80-84.
78. Yurieva, É.I. Quantum-chemical features of Ln-O interatomic interactions in LnNb_xO_y ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$) systems / É.I. Yurieva, O.G. Reznitskikh, V.G. Bamburov // Physics of the Solid State. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 230-236.
79. Bamburov, V.G. Phase relations in the $\text{K}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4\text{-SO}_3$ system in the range of high concentrations of sulfur trioxide / V.G. Bamburov, V.N. Krasil'nikov // Doklady Chemistry. – 2007. – Т. 416, № 2. – С. 247-250.
80. Копылов, Н.И. Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов / Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов – М.: Металлургия, 1993. – 302 с.
81. Пашинкин, А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии / А.С. Пашинкин, М.М. Спивак, А.С. Малкова – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
82. Kellogg, H.H. Thermodynamic properties of the system lead-sulfur-oxygen to 1100°K / H.H. Kellogg, S.K. Basu // Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1960. – V. 218. – № 1. – P. 70–81.
83. Ingraham, T.R. Thermodynamic properties of zinc sulfate, zinc basic sulfate, and the system Zn-S-O / T.R. Ingraham, H.H. Kellogg // Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1963. – V. 227. – № 12. – P. 1419–1425.
84. Пашинкин, А.С. Труды / А.С. Пашинкин, С.С. Бакеева, М.И. Бакеев // Химико-металлург. ин-т АН КазССР, 1974. Т. 25. – С. 142–163.
85. Комлев, Г.А. Исследование процессов и совершенствование технологии в производстве полимерных материалов и стекла / Г.А. Комлев, И.В. Томских // Иваново – Владимир: Ивановск. энергетич.ин-т. – 1974. – С. 103–105.

86. Пашинкин, А.С. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений № 3 / А.С. Пашинкин. – М.: Наука, 1981. – С. 184–187.
87. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы равновесия: пер. с англ. / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
88. van Gool, W. Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids / W. van Gool // N.Y. – L. Acad., Press. 1966. –148 p.
89. Kellogg, H.H. Vaporization chemistry in extractive metallurgy / H.H. Kellogg // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 5. – P. 602–615.
90. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов – М.: Metallurgia, 1975. – 504 с.
91. Беляев, А.И. Metallovedenie aluminia i ego spлавov. Spravochnik, 2 izd-e pererab. i dopoln. / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др. – М.: Metallurgia, 1983. – 280 с.
92. Дриц, М.Е. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния. Справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Э.С. Каданер и др.; под ред. Н.Х. Абрикосова. – М.: Наука, 1977. –228 с.
93. Jung, In-Ho. Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes / In-Ho Jung // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2010. – V. 34. – P. 332–362.
94. Белов, Б.Ф. Термодинамика раскисления жидкого кобальта / Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский // Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлургия. – 1973. – № 3. – С. 33–40.
95. Бурнаков, К.К. Термодинамика процессов образования оксидных включений в никельхромовых расплавах, содержащих титан и алюминий / К.К. Бурнаков, Б.И. Леонович, Л.А. Климкина // Металлы. – 1985. – №3. – С. 31–34.
96. Морачевский, А.Г. Термодинамика системы медь – кислород / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2009. – 148 с. (Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Вып. 13).
97. Schmid, R.A. Thermodynamic analysis of the Cu–O system with an associated solution model / R.A Schmid // Met. Trans. B. – 1983. – V.14B. – № 1–4. – P. 473–481.
98. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / под ред. Н.В. Абрикосова – М.: Изд-во «Наука», 1979. – 248 с.
99. Фром, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард; пер. с нем. В.Т. Бурцева; под ред. Б.В. Линчевского – М.: Metallurgia, 1980. – 712 с.
100. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Metallurgia, 1966. Ч. 2. – 221 с.
101. Сорокин, М.Л. Термодинамическая модель системы Cu–O / М.Л. Сорокин, Н.А. Андрюшечкин, А.Г. Николаев // Цветные металлы. – 1997. – № 3. – С.14–18.

102. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М: Наука. – 1979. – 114 с.
103. 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.
104. Блатов, И.А. Активность кислорода в жидкой меди и сплаве медь–никель / И.А. Блатов, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурылев, С.Л. Литвинов // *Цветные металлы*. – 1997. – № 11–12. – С. 26–28.
105. Падерин, С.Н. Изучение термодинамики растворов кислорода в жидкой меди методом э.д.с. с твердым электролитом / С.Н. Падерин, С.И. Чемерис, А.Н. Федоров, В.А. Лейбов // *Цветные металлы*. – 1994. – № 3. – С. 19–22.
106. Жуков, В.П. Абсорбция кислорода жидкой медью при ее верхней продувке паровоздушной газовой фазой / В.П. Жуков, С.А. Мастюгин, И.Ф. Худяков // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1986. – № 5. – С. 26–29.
107. Вольский, А.Н. Теория металлургических процессов / А.Н. Вольский, Е.М. Сергиевская. – М.: Металлургия, 1968. – 343 с.
108. Fitzner, K. Activity of oxygen in dilute liquid Cu–O alloys / K. Fitzner, Z. Moser // *Metals Technol.* – 1979. – 6. – № 7. – P. 273–275.
109. Azuma, K. Исследование активности кислорода в жидкой меди / K. Azuma, Y. Ogawa // *Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.)*. – 1974. – 90. – № 1034. – С. 249–252.
110. Taskinen, P. The standart Gibbs energy of formation of $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ at 1066–1220°C / P. Taskinen // *Scand. J. Met.* – 1981. – 10. – № 4. – P. 189–191.
111. Abraham, K.P. Activity of oxygen in liquid copper alloys / K.P. Abraham // *Trans. Indian Inst. Metals*. – 1969. – 22. – № 1. – P. 5–7.
112. Ptak, W. Aktywność tlenu w ciekłej miedzi / W. Ptak, Z. Szczygieł // *Zesz. nauk. Akad. gór.-hutn.* – 1969. – № 201. – P. 7–19.
113. Sasaki, Y. The steady-state reaction of $\text{CO}_2\text{--H}_2$ mixtures with liquid copper at 1423 K / Y. Sasaki, G.R. Belton // *Met. Trans.* – 1980. – B11. – № 2. – P. 221–224.
114. Froberg, M.G. Elektrochemische Untersuchungen zur Thermodynamik des Sauerstoffs in Kupferbasisschmelzen / M.G. Froberg, S. Anik // *Metal <W.-Berlin>*. – 1985. – 39. – №2. – P. 135–139.
115. Moldovan, P. Cercetări privind evoluția solubilității oxigenului și morfologiei oxidului cupros pe fluxul industrial de rafinare termică a cuprului blister / P. Moldovan, R. Murgulescu // *Metalurgia*. – 1990. – 42. – № 4. – P. 179–181.

116. Holmes, R.D. Standard molar Gibbs free energy of formation for Cu_2O : high-resolution electrochemical measurements from 900 to 1300 K / R.D. Holmes, A.B. Kersting, R.J. Arculus // *J. Chem. Thermodyn.* – 1989. – 21. – № 4. – P. 351–361.
117. Hammer, B. Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Reinstkupfer / B. Hammer, D. Lenz, P. Reimers, T. Dudzus, B.F. Schmitt // *Metall <W.-Berlin>*. – 1984. – 38. – № 1. – P. 41–45.
118. Taskinen, P. Thermodynamics of liquid copper–oxygen alloys at 1065–1450°C / P. Taskinen // *Scand. J. Met.* – 1984. – 13. – № 2. – P. 75–82.
119. Kemori, N. Thermodynamic study of oxygen in liquid copper / N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1980. – 21. – № 5. – P. 275–284.
120. Barton, R.G. Influence of surface tension-driven flow on the kinetics of oxygen absorption in molten copper / R.G. Barton, J.K. Brimacombe // *Met. Trans.* – 1977. – B8. – № 3. – P. 417–427.
121. Hallstedt, B. Thermodynamic Assessment of the Copper-Oxygen System / B. Hallstedt, D. Risold, L.J. Gauckler // *Journal of Phase Equilibria.* – 1994. – V. 15. – № 5. – P. 483–499.
122. Thermodynamic Reassessment of the Cu–O Phase Diagram / L. Schramm, G. Behr, W. Löser, K. Wetzig // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – V. 26. – № 6. – 2005. – P. 605–612.
123. Shishin, D. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–O and Cu–O–S systems D. Shishin, S. A. Decterov // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 2012. – V. 38. – P. 59–70.
124. Моисеев, Г.К. Изучение методами термодинамического моделирования (ТМ) системы Cu–O с учётом конденсированных Cu_2O_3 , Cu_4O_3 , Cu_3O_2 , CuO и Cu_2O / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // *Доклады академии наук.* – 1997. – 356. – № 2. – С. 205–207.
125. Моисеев, Г.К. p–T диаграммы систем CuO + O_2 (Ar) и CuO + O_2 + Ar / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // *Журнал физической химии.* – 1998. – 72. – № 9. – С. 1559–1561.
126. Моисеев, Г.К. Термохимические свойства Cu_3O_2 и Cu_4O_3 / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // *Журнал физической химии.* – 1998. – 72. – № 9. – С. 1554–1558.
127. Трофимов, Е. А. Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе Cu– Cu_2O / Е. А. Трофимов // *Труды XII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Т. 1. Моделирование и расчёт структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии.* – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 168–170.
128. Трофимов, Е. А. Метод описания термодинамических характеристик металлических расплавов / Е. А. Трофимов // *Труды XII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Т. 1. Моделирование и расчёт структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии.* – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 171–174.

129. Trofimov, E. A. Method for the description of thermodynamic characteristics of liquid metal alloys / E. A. Trofimov // *Journal of Physics: Conference Series* 98. – 2008. – 032016, P. 1-4. doi:10.1088/1742-6596/98/3/032016.
130. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
131. Белоусов, А.А. Физико-химические свойства жидкой меди и её сплавов: Справочник / А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина, Э.А. Пастухов, В.М. Денисов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 124 с.
132. Мельников, Ю.Т. Термодинамика взаимодействия в медноникелевых сплавах / Ю.Т. Мельников, В.Е. Новоселов // В сб. «Науч. сообщ. II Всерос. конф. по строению и свойствам метал. и шлак. расплавов. Ч. 2». – Свердловск, 1976. – С. 28–30.
133. Абрамов, Н.П. Термодинамические активности компонентов в жидких и твердых сплавах системы медь-никель / Н.П. Абрамов, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурылев, Л.П. Мойсов // 2-й Междунар. симп. «Пробл. комплекс. использ. руд». – Санкт-Петербург, 20–24 мая, 1996: Тез. Докл. – СПб, 1996. – С. 160–161.
134. Катков, А.Э. Активности компонентов медно-никелевых сплавов / А.Э. Катков, А.А. Лыкасов // *Высокотемпературные расплавы*. – 1997. – № 1. – С. 70–72.
135. Мироевский, Г.П. Особенности термохимических свойств расплавов меди с металлами группы железа / Г.П. Мироевский, Б.П. Бурылев, Л.Ш. Цемехман, А.Н. Голев // ОАО «НИИМонтаж». – Краснодар, 2000. – 7 с.
136. Бурылев, Б.П. Термодинамические особенности взаимодействия меди с металлами группы железа / Б.П. Бурылев, Г.П. Мироевский, Л.Ш. Цемехман // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. – 2001. – № 7. – С. 6–8.
137. Хансен, М. Структуры двойных сплавов. Тома 1 и 2 / М. Хансен, К.М. Андерко. – Металлургиздат, 1962. – 608, 880 с.
138. Морачевский, А.Г. Термодинамика системы никель – кислород / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов. – СПб.: Изд-во Политехн, ун-та, 2008. – 148 с. (Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Вып. 12).
139. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition. V. 1-3. / Ed. T.B. Massalski. Ohio: ASM International, Materials Park, 1990.
140. Taylor, J.R. A Thermodynamic Assessment of the Ni–O, Cr–O and Cr–Ni–O Systems Using the Ionic Liquid and Compound Energy Models / J.R. Taylor, A.T. Dinsdale // *Zeitschrift fur Metallkunde*. – 1990. – V. 81. – P. 354–366.
141. Морачевский, А.Г. Фазовая диаграмма и термодинамика системы медь – никель – кислород / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов. – СПб.: Изд-во Политехн, ун-та, 2010. – 107 с. (Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Вып. 15).

142. 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.
143. 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.
144. 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. – V. 17. – № 1–6. – P. 1104–1106.
145. 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.
146. 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.
147. 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. – V. 48. – № 4. – P. 405–413.
148. Oshima, E. Impurity behaviour in the mitsubishi continuons process / E. Oshima, M. Hagashi // Met. Rew. MMIJ. – 1986. – V.3. – № 3. – P.113–129.
149. 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.
150. 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.
151. Уточкин, В.В. Равновесие между никелем и кислородом в жидкой меди / В.В. Уточкин, И.Т. Срывагин, А.Р. Бабенко // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1971. – № 3. – С. 24–27.
152. Kulkarni, A. D. Thermodynamic studies of liquid copper alloys by electromotive force method: Part II. The Cu–Ni–O and Cu–Ni systems / A. D. Kulkarni, R. E. Johnson // Metallurgical Transactions. – July 1973. – Volume 4. – Issue 7. – P 1723–1727.
153. Neumann, J. P. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the Ternary Copper–Oxygen–Nickel Systems / J. P. Neumann, K.-C. Hsieh, K. Vlach, Y. A. Chang // Metall. Review NMII. – 1987. – 4. – P.106–120.
154. Kemori, N. Thermodynamic properties and solubility limits of oxygen in liquid (nickel + copper) alloys / N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka // J. Chem. Thermodynamics. – 1982. – V. 14. – № 2. – P. 167–184.

155. Оиши, Т. Влияние олова и никеля на термодинамические свойства кислорода в жидкой меди / Т. Оиши, Ц. Нагахата, Д. Морияма // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1970. – 34. – № 11. – С. 1103–1107.
156. El-Naggar, M.M.A. Oxygen interactions in certain liquid Cu–M–O systems by a solid electrolytic cell technique / M.M.A. El-Naggar, N.A.D. Parlee // Met. Trans. – 1971. – 2. – № 3. – P. 909–911.
157. Аглицкий, В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди / В.А. Аглицкий – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
158. Литвинов, С.Л. Термодинамика окислительного конвертирования меди от никеля / С.Л. Литвинов, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурылев, Г.П. Ермаков // Цветная металлургия. – 1989. – № 6. – С. 37–39.
159. Литвинов, С.Л. Термодинамика системы медь – никель – кислород / С.Л. Литвинов, Б.И. Бурылев, Л.Ш. Цемехман, Г.П. Ермаков // Цветные металлы. – 1989. – № 6. – С. 37–39.
160. Taskinen, P. Liquidus equilibria and solution thermodynamics in copper-rich copper–nickel–oxygen alloys / P. Taskinen // Acta polytechn. Scand. Chem. Incl. Met. Ser. – 1981. – № 145. – 45 pp.
161. Трофимов, Е.А. Взаимодействие никеля с кислородом в жидкой меди / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 10–13.
162. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов, растворенных в жидкой меди, с кислородом / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 3. – С. 9–12.
163. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–Pb–Sn–O при температурах 1100–1300 °С / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Металлы. – 2004. – № 6. – С. 23–31.
164. 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.
165. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системе Cu–S–O при температурах 1100–1300 °С / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. – № 1. – С. 4–9
166. Трофимов, Е.А. Термодинамика процессов взаимодействия в многокомпонентных системах, сопряжённых с металлическими расплавами на основе меди: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 19.03.03; утв. 06.06.03 / Е.А. Трофимов. – Челябинск., 2003. – 182 с.

167. 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.

168. 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.

169. 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.

170. 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.

171. 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 // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – №5. – С. 7–9.

172. Термодинамика процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–O / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко, И.Ю. Пашкеев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2008. – №9(109). – С. 31–33.

173. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряжённых с металлическими расплавами / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 70–75.

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

175. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–S–O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2009. – № 14(147). – С. 17–20.

176. Трофимов, Е.А. Программа для расчёта координат поверхности растворимости компонентов в металле (на примере системы Cu–Bi–O) / Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011618911. заявл. 26.09.2011 (заявка №2011617206); зарегистр. 16.11.2011.

177. Трофимов, Е.А. Программа для расчёта координат поверхности растворимости компонентов в металле (на примере системы Ni–Ca–O) / Свидетельство о гос. регистрации

программы для ЭВМ № 2012610244. заявл. 16.11.2011 (заявка №2011618723); зарегистр. 10.01.2012.

178. Термические Константы Веществ. База данных (<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>).

179. Compound-Web (<http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>).

180. 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.

181. Баталин, Г.И. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия / Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова, В.П. Казимиров. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.

182. Белоусова, Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, С.А. Истомин, В.В. Белецкий. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004.–285 с.

183. Денисов, В.М. Строение и свойства расплавленных оксидов / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, С.А. Истомин, С.Г. Бахвалов, Э.А. Пастухов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999.–498 с.

184. Коган, Я. Д. Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник / Я. Д. Коган, Б. А. Колачёв, Ю. В. Левинский, О. П. Назимов, А. В. Фишгойт. – М.: Металлургия, 1987.–368 с.

185. ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams. – ASM International, 1992. – 1740 p.

186. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

187. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 1. – 991 с.

188. Chiang, T. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys / T. Chiang, Y. A. Chang // Metallurgical Transactions B. –1976. – V. 7. – № 3. – P. 453–467.

189. Сорокин, М.Л. Термодинамика системы Cu–O–SiO₂ / М.Л. Сорокин, Н.А. Андрюшечкин, А.Г. Николаев // Цветные металлы. – 1997. – № 6. – С. 16–19.

190. Kayahara, Y. Thermodynamic Study of the Liquid Cu-O System / Y. Kayahara, K. One, T. Oishi, J. Moriyama // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1981. – V. 22. – № 7. – P.493–500.

191. Aggarwal, P.S. An oxide of tervalent nickel / P.S. Aggarwal, A. Goswami // Journal of Physical Chemistry. – 1961. – 65(11). – P. 2105 – 2105.

192. Shimomura, Y. Crystal Structure of Ferromagnetic Nickel Oxide / Y. Shimomura, M. Kojima, S. Saito // Journal of the Physical Society of Japan. –1956. – 11. – P. 1136–1146.

193. Nanda, C.R. On the thermodynamics of oxygen in molten copper, Cu–Sn, and Cu–Ag alloys / C.R. Nanda, G.H. Geiger // Met. Trans. – 1970. – 1. – № 5. – P. 1235–1243.

194. Оиши, Т. Влияние олова и никеля на термодинамические свойства кислорода в жидкой меди / Т. Оиши, Ц. Нагахата, Д. Морияма // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1970. – 34. – № 11. – С. 1103–1107.
195. Oishi, T. Исследование термодинамических свойств жидких сплавов медь-олово методом э. д. с. с использованием твердых электролитов из Zr / Т. Oishi, Т. Hiruma, J. Moriyama // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1972. – 36. – № 5. – С. 481–485.
196. Otsuka, S. Activities of oxygen in liquid Cu–In and Cu–Sn alloys determined by a modified coulometric titration method / S. Otsuka, Y. Matsumura, Z. Kozuka // Trans. Jap. Inst. Metals. – 1983. – 24. – № 12. – P. 828–838.
197. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский – М.: Metallurgia, 1986. – 222 с.
198. Фокина, Н.Е. Кинетика растворения диоксидов кремния и олова в расплавах на основе закиси меди / Н.Е. Фокина, И.А. Монтильо, Ю.Н. Никитин, А.С. Чуркин // Физ.-хим. исслед. металлург. процессов. – Свердловск. – 1986. – № 14. – С. 128–132.
199. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах Cu–Sn–O, Cu–Pb–O и Cu–Sn–Pb–O при высоких температурах / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Расплавы. – 2007. – № 3. – С. 85–94.
200. Мальцев, М.В. Metallographia цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев, Т.А. Барсукова, Ф.А. Борин – М.: Metallurgizdat. – 1960. – 372 с.
201. Поволоцкий, Д.Я. Раскисление стали / Д.Я. Поволоцкий. – М.: Metallurgia, 1972. – 208 с.
202. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибилов – М.: Metallurgia, 1986. – 416 с.
203. Азаками, Т. Термодинамическое изучение жидких медных сплавов. Сообщ. 3. Активность цинка и кадмия в жидких медных сплавах / Т. Азаками, А. Язава // Нихон когэ кайси (J. Mining and Metallurg. Inst. Japan). – 1968. – 84. – № 968. – С. 1663–1668.
204. Baker, E. H. Vapour pressures and thermodynamic behaviour of liquid zinc-copper alloys at 1150 °C / E.H. Baker // Transactions of the Institute of Mines and Metallurgy, Sec. C79. – 1970. – P. 1–5.
205. Gerling, U. Zur Kenntnis thermodynamischer Eigenschaften flüssiger Kupfer–Zink–Legierungen / U. Gerling, B. Predel // Z. Metallk. – 1980. – 71. – № 3. – P. 158–164.
206. Чернега, Д.Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Р. Иванчук, Г.А. Ремизов – М.: Metallurgia, 1982. – 176 с.
207. 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.

208. 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 конференции / под. ред. В. Е. Рощина – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2007. – Ч.1. – С. 107–109.
209. 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.
210. Трофимов, Е.А. Анализ процессов взаимодействия между медным расплавом и сопряженными неметаллическими фазами в системе Cu–Co–O / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2008. – №24(124). – С. 13–15.
211. Timberg, L.A. thermodynamic study of copper–iron and copper–cobalt liquid alloys by mass spectrometry // L. Timberg, J.M. Toguri, T. Azakami // Met. Trans. – 1981. – B12. – № 2. – P. 275–279.
212. Минцис, В.П. О термодинамических свойствах расплавов Co–Cu // В.П. Минцис, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурылев, В.Д. Линева, А.И. Тертичный, В.И. Волков // Изв. АН СССР. Мет.. – 1982. – № 3. – С. 196–198.
213. Ohno, R. Скорость растворения вращающихся цилиндров кобальта в жидкой меди и сплавах Cu–Co / R. Ohno, M. Kagawa, T. Nasumi // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1973. – 37. – № 5. – P. 502–508.
214. Taskinen, P. Activities and thermodynamic properties of molten Co–Cu alloys / P. Taskinen // Z. Metallk.. – 1982. – 73. – № 7. – P. 445–450.
215. 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.
216. Сафаров, Д.Д. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Д.Д. Сафаров, А.А. Белоусов, В.Г. Щечка, В.И. Филиппов // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов: сб. науч. тр. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 80–89.
217. Кузьменко, Н.И. Термодинамические свойства разбавленных растворов кислорода в жидких сплавах меди с кобальтом, марганцем и хромом / Н.И. Кузьменко, Г.И. Баталин // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1984. – № 4. – С. 61–64.
218. Kuxmann, U. Die Gleichgewichte zwischen Kobalt und festem Kobalt(II)-oxid bzw. Kobaltoxidhaltigen Schlacken / U. Kuxmann, K. Geissler // Erzmetall. – 1977. – № 7–8. – P. 317–325.
219. Oishi, T. Термодинамика жидких сплавов Cu–Co / T. Oishi, K. Ono, J. Morivama // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1981. – 45. – № 11. – P. 1126–1129.

220. Катков, А.Э. Фазовые равновесия в системе железо – медь – кислород: автореферат дис. ... канд. хим. наук / А.Э. Катков. – Изд-во ЮУрГУ: Челябинск. – 1999. – 22 с.
221. Reddy, R.G. Activity coefficient of $\text{CuO}_{0.5}$ in alumina saturated iron silicate slags / R.G. Reddy, C.C. Acholonu // Met. Trans. – 1984. – V. B.15. – № 6. – P. 345–349.
222. Дитятковский, Л.И. Исследование растворимости меди и никеля в насыщенных SiO_2 железосиликатных шлаках / Л.И. Дитятковский, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков, Н.А. Миклин, Г.С. Агафонова // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. – № 5. – С. 16–20.
223. Багрова, Т.А. 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.
224. Зайцев, В.Я. Термодинамическое исследование системы Fe-Cu-S-O-Si / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, Б.М. Сагимбеков, А.С. Сафронов // Научные труды МИСиС. – 1978. – № 111. – С. 34–45.
225. Зайцев, В.Я. Растворимость меди в железосиликатных расплавах: Исследования процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, А.Д. Васкевич и др. // Научные труды МИСиС. – 1976. – № 91. – С. 17–28.
226. 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.
227. 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.
228. Астафьев, А.Ф. Кислородно-конверторная технология получения черновой меди / А.Ф. Астафьев, Л.П. Лукашев, В.А. Одинцов и др. // Автогенные и автоклавные процессы в медно-никелевом производстве. – Л.: 1987. – С. 10–17.
229. Миклин, Н.А. 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.
230. 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.
231. Трофимов, Е.А. Анализ процессов взаимодействия между медным расплавом и сопряжёнными неметаллическими фазами в системах Cu-Fe-O , Cu-Fe-Si-O / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2006. – № 10(65) – С. 11–14.

232. Gadalla, A.M.M. Equilibrium relationships in the system Cu–Fe–O / A.M.M. Gadalla, J. White // *Trans Brit. Ceram. Soc.* – 1966. – V. 66. – P. 1–17.
233. Acuna, J. Metal-slag and slag-gas equilibria in the copper-iron-oxygen system / J. Acuna, M. Sanchez, A. Luraschi // In: *Alloy Theory Phase Equilib, Pap Inter Am Workshop: Alloy Theory Phase Equilib., Pap. Inter Am. Workshop.* – 1986. – P. 91–95.
234. Perrot, P. Copper – Iron – Oxygen / P. Perrot, S. Arnout, J. Vrestal // *Ternary Alloy Systems, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Volume 11D3.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – P. 1-31.
235. Цемехман, Л.Ш. Термодинамические свойства расплавов системы железо – медь / Л.Ш. Цемехман, В.П. Минцис, Б.П. Бурyleв // *Изв. вузов. Черная металлургия.* – 1984. – № 6. – С. 1–4.
236. Lindqvist, Per-Arne. On the Fe–Cu phase diagram / Per-Arne Lindqvist, B. Uhrenius // *Calphad.* – 1980. – 4. – № 3. – P. 193–200.
237. Сорокин, М.Л. Термодинамика системы Cu–Fe / М.Л. Сорокин, Н.А. Андрюшечкин, А.Г. Николаев // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* – 1996. – № 6. – С.10–14.
238. 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.
239. Thermodynamic Assessment of the Cu–Fe–O System / A.V. Khvan, O.B. Fabrichnaya, G. Savinykh, R. Adam, H.J. Seifert // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2011. – V. 32. – № 6. – P. 498–511.
240. Shishin, D. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–Fe–O system / D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, S. Decterov // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 41. – 2013. – P. 160–179.
241. Ozberk, E. A Kinetic model for the vacuum refining of inductively stirred comer melts / E. Ozberk, R.I.L. Guthrie // *Met. Trans.* – 1986. – B 17. – № 1–4. – P. 87–103.
242. Белоусов, А.А. Диффузия кислорода в жидких сплавах медь–свинец / А.А. Белоусов, Б.М. Лепинских // *Ин-т металлургии Урал. науч. центр АН СССР.* – Свердловск, 1984. – 9 с.
243. Otsuka, S. The Diffusivity of oxygen in liquid copper–lead alloys / S. Otsuka, M. Matsuyama, Z. Kozuka // *Met. Trans.* – 1978. – B9. – № 1. – P. 21–24.
244. Zbigniew, S. The coefficient of lead distribution between flash slag and copper at 1573 K / S. Zbigniew // *Arch. hutn.* – 1986. – 31. – № 4. – P. 585–595.
245. Kucharski, M. Lead distribution between commercial slag and blister coper in Outokumpu flash smelting process / M. Kucharski // *Arch. hutn.* – 1979. – 24. – № 3. – P. 365–371.

246. Das R. P. Lead and nickel distribution in the $\text{Cu}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ and the $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$ systems equilibrated with liquid copper / R. P. Das, G. W. Healy // *Met. Trans.* – 1976. – B7. – № 4. – P. 529–536.
247. Chou, K.-C. A new treatment for determining the activities from ternary miscibility gap: the O–Cu–Pb system / K.-C. Chou // *Met. Trans. A.* – 1988. – 19. – № 1–6. – P. 373–376.
248. Choudary, U. V. A thermodynamic method for determining the activities from ternary miscibility gap data: The Cu–Pb–O system / U. V. Choudary, Y. A. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions B.* – V. 7(4). – 1976, № 11. – P. 655–660.
249. Zhang, J. A new thermodynamic approach for determining the activities from ternary miscibility gaps: the Cu–Pb–O system / J. Zhang, T. Zhou, K.-C. Chou // *Calphad.* – V. 22, Issue 3. – 1998. – September. – P. 303–311.
250. Anik, S. Investigations of the thermodynamics of oxygen and the determination of the miscibility gap in the system copper–oxygen–lead at 1200°C / S. Anik, M.G. Froberg // *Z. Metallk.* – 1984. – 75. – № 8. – P. 586–589.
251. Froberg, M.G. Experimentelle Ergebnisse zum Lösungsverhalten von Sauerstoff in den Systemen Cu–O–Bi und Cu–O–Pb / M.G. Froberg, S. Anik // *Neue Hutte.* – 1986. – 31. – № 9. – P. 344–347.
252. Taskinen, A. Activity of oxygen in ternary Cu–Pb–O alloys at 1100–1200°C / A. Taskinen, P. Taskinen // *Z. Metallk.* – 1979. – 70. – № 9. – P. 594–596.
253. Jacob, K.T. Thermodynamics of oxygen in liquid copper, lead and copper–lead alloys / K.T. Jacob, J.H.E. Jeffes // *Trans. Inst. Mining and Met.* – 1971. – V. 80. – P. 32–41.
254. Деев, В.И. Термодинамические свойства жидких сплавов тройной системы Cu–Pb–Sb / В.И. Деев, В.П. Голдобин, В.И. Рыбников, В.И. Смирнов // *Ж. физ. Химии.* – 1972. – 46. – № 6. – С. 1407–1410.
255. Кожухметов, С.М. Взаимодействие меди и свинца в металлических расплавах / С.М. Кожухметов, А.А. Пресняков, Н.А. Кейкеева // *Комплекс. использ. минерал. сырья.* – 2000. – № 3–4. – С. 53–56.
256. Friedrich, K. Kupfer, Silber und Blei / K. Friedrich, A. Leroux // *Metallurgie.* – Berlin, 1907. – 4. – P. 293–315.
257. Chakrabarti, D. J. The Cu–Pb (copper–lead) system / D.J. Chakrabarti // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1984. – 5. – № 5. – P. 503–510.
258. Timucin, M. Thermodynamic properties of liquid copper–lead alloys / M. Timucin // *Met. Trans.* – 1980. – B11. – № 3. – P. 503–510.

259. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып.1. Двойные системы. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
260. Болтон, У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Карманный справочник. 2-е издание / У. Болтон; пер. с англ. – М.: Издательский дом “Додэка-XXI”, 2007. – 320 с.
261. Азаками, Т. Термодинамическое исследование жидких медных сплавов. Сообщ. 6. Измерения активностей компонентов в жидких системах Cu–Pb–Bi и Cu–Pb–Sn при 1100°C / Т. Азаками // Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.). – 1970. – 86. – № 992. – С. 865–869.
262. Pomianek, T. The equilibrium saturation with metal vapour—a competitive method of activity determination / T. Pomianek, M. Rychlewski // Z. Metallk. – 1986. – 77. – № 2. – P. 112–115.
263. Rychlewski, M. Influence of tin on lead activity in Cu–Pb–Sn dilute solutions / M. Rychlewski, S. Koperski, T. Pomianek // Trans. Jap. Inst. Metals. – 1987. – 28. – № 10. – P. 781–787.
264. Rychlewski, M. Comparison of calculation results of a component activity in a ternary solution by krupkowski's method with experimental results of the copper–tin–lead diluted solution investigations / M. Rychlewski, S. Koperski // Arch. hutn. – 1987. – 32. – № 1. – P. 9–25.
265. Ohshima, E. Impurity behavior in the Mitsubishi continuous process / E. Ohshima, M. Hayashi // Met. rev. MMIJ. – 1986. – 3. – № 3. – P. 113–129.
266. Czernacki, J. Rafinacja miedzi od arsenu / J. Czernacki, S. Bratek, T. Ciosek, L. Adamkiewicz // Rudy i met niezel. – 1982. – 27. – № 2. – P. 63–67.
267. 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.
268. Botir, J. 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.
269. Kojo, I.V. 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.
270. Takeda, Y. 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.
271. Nakamura, T. Removal of impurities in crude copper by Na₂CO₃ flux / T. Nakamura, F. Noguchi, Y. Ueda, T. Kusakabe // J. Min. Met. Inst. Jap. – 1984. – V.100. – № 1158. – P. 675–680.

272. Sakai, T. Огневое рафинирование черновой меди флюсами / T. Sakai, T. Nakamura, F. Noguchi, Y. Ueda // *Нихон коге кайси (J. mining and met. inst. Jap)*. – 1987. – 103. – № 1193. – С. 455–460.
273. 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. – В.15. – № 1–4. – P. 535–541.
274. Itagaki, K. Thermodynamic evaluation of distribution behavior of arsenic, antimony and bismuth in copper smelting / K. Itagaki, A. Yazawa // *Adv. sulfide smelt. Proc. Int. Sulfide 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.
275. Бурылев, Б.П. Термодинамические свойства сплавов меди с элементами V и VI групп периодической системы / Б.П. Бурылев // *Науч. тр. Кубан. Ун-т.* – 1977. – № 244. – С. 25–43.
276. Wypartowicz, J. Thermodynamic properties of copper–arsenic liquid solutions / J. Wypartowicz // *J. Alloys and Compounds.* – 1995. – 227. – № 1. – P. 86–92.
277. Азаками, Т. Термодинамическое изучение жидких медных сплавов. Сообщ. 4. Активность мышьяка и индия в жидких бинарных медных сплавах / Т. Азаками, А. Язава // *Нихон коге кайси (J. Mining and Metallurg. Inst. Japan)*. – 1969. – 85. – № 970. – С. 97–102.
278. Hino, M. Активности компонентов в расплавах Cu–As, Cu–S–As и Fe–S–As. Термодинамическое изучение расплавов мышьяка / М. Hino // *Нихон коге кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.)*. – 1985. – 101. – № 1171. – С. 543–548.
279. Hino, M. Arsenic activities in molten copper and copper sulfide melts / M. Hino, J.M. Toguri // *Met. Trans.* – 1986. – В 17. – № 1–4. – P. 755–761.
280. Itoh, S. Измерение активности висмута и сурьмы в жидких бинарных сплавах на основе меди эффузионным методом Кнудсена с электробалансом / S. Itoh, T. Azakami // *Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals.)*. – 1984. – 48. – № 4. – С. 405–413.
281. Froberg, M.G. Thermodynamic Properties of Sulphur in Liquid Copper–Antimony Alloys at 1473 K / M.G. Froberg, M. Wang // *Metallk.* – 1990. – 81. – № 7. – P. 513–515.
282. Dziekiewicz, L. Thermodynamics of the liquid and gas phases of Cu–Sb–S system in copper-rich corner by the mass spectrometry and Knudsen methods / L. Dziekiewicz, J. Botor, J. Norwicz // *Arch. hutn.* – 1986. – 31. – № 3. – P. 491–516.
283. Harris, R. Vacuum refining copper melts to remove bismuth, arsenic, and antimony / R. Harris // *Met. Trans.* – 1985. – В15. – № 1–4. – P. 251–257.
284. Джумабаева, З.Ш. Давление пара сурьмы над медными расплавами / З.Ш. Джумабаева, В.С. Есютин, К.С. Аскаров, И.С. Зубкова, А.С. Кислова // *Комплекс. использ. минерал. сырья.* – 1988. – № 12. – С. 38–40.

285. Jiand, X.H. Evaluation of the first order ternary interaction parameter ε^{As} for molten copper / X.H. Jiang, D.C. Lynch, W.G. Davenport // *Can. Met. Quart.* – 1988. – 26. – № 1. – P. 23–26.
286. Yao, S. The activity coefficient of oxygen in liquid Bi–Cu–Sb alloys / S. Yao, N. Hama, A. Akata, Z. Kozuka // *Z. Metallk.* – 1988. – 79. – № 7. – P. 440–445.
287. Wypartowicz, J. Effect of arsenic on the activity coefficient of oxygen in liquid copper / J. Wypartowicz, K. Fitzner // *Z. Metallk.* – 1986. – 77. – № 2. – P. 103–106.
288. Walqui, H. Effect of arsenic on the activity of oxygen dissolved in dilute liquid copper solution / H. Walqui, S. Seetharaman, L.-I. Staffanson // *Met. Trans.* – 1985. – V.B.16. – № 1. – P. 339–344.
289. 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.
290. Otsuka, S. Activities of oxygen in liquid Cu–Sb and Cu–Ge alloys / S. Otsuka, Y. Matsumura, Z. Kozuka // *Met. Trans.* – 1982. – B13. – № 1–4. – P. 77–83.
291. Wypartowicz, J. The influence of antimony on the oxygen activity in liquid copper / J. Wypartowicz // *Arch. hutn.* – 1984. – V.29. – № 2. – P. 235–245.
292. 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.
293. Otsuka, S. Activity of oxygen in liquid Cu–Bi alloys / S. Otsuka, H. Hanaoka, Z. Kozuka // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1982. – 23. – № 9. – P. 563–570.
294. Anik, S. Untersuchungen zur Thermodynamik des Sauerstoffs und zur Bestimmung der Phasengrenzen im System Kupfer–Sauerstoff–Wismut bei 1200°C / S. Anik, M.G. Froberg // *Z. Metallk.* – 1983. – 74. – № 8. – P. 530–534.
295. Jimbo, J. The interaction between oxygen and bismuth in dilute solution in copper at 1300°C / J. Jimbo, O. Ogawa, D.R. Garakell // *Met. Trans. B.* – 1988. – 19B. – № 1. – P. 623–626.
296. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия, реализующиеся в системах Cu–As (Sb, Bi)–O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Известия вузов. Цветная металлургия.* – 2011. – №2. – С. 3–7.
297. Scheil, E. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung / E. Scheil // *Zeitschrift für Metallkunde.* – 1942. – Bd. 34. – S. 70–72.
298. Ванюков, А.В. Шлаки и штейны цветной металлургии / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев – М.: Металлургия, 1969. – 206 с.
299. 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.

300. Трофимов, Е.А. Расчёт изотермических сечений фазовой диаграммы системы Cu–Si–Ni / Е. А. Трофимов, О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2011. – №36(253). – С. 7–10.
301. Самойлова, О.В. Исследование взаимодействия никеля и кремния в жидкой меди / О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2012. – № 39(298).– С. 15–18.
302. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование линии ликвидус системы Ni–Si / Самойлова О.В., Макровец Л.А., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Химия”. – 2012. – № 24. – С. 69–73.
303. Самойлова, О.В. 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.
304. Баталин, Г.И. Термодинамические свойства жидких сплавов системы медь–кремний / Г.И. Баталин, В.С. Судацова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – 18. – № 1. – С. 155–157.
305. Sommer, F. Bestimmung der Aktivitäten flüssiger Kupfer–Silicium–Legierungen nach der Effusionsmethode / F. Sommer, D.K. Choi, B. Predel // Z. Metallk. – 1989. – 80. – № 5. – P. 366–369.
306. 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.
307. Xue, X. Activity interaction coefficients of Si in Cu–Ti–Si melts at 1550°C / X. Xue, J. Che // Z. Metallk. – 1994. – 85. – № 6. – P. 391–393.
308. Совершенствование параметрической базы, необходимой для термодинамического моделирования огневого рафинирования меди / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Л.А. Макровец // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2010. – №34(210). – С. 35–38.
309. Самойлова, О.В. Разработка методики получения сплавленной керамики на основе Cu₂O / О.В. Самойлова, В.И. Гераскин, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 15–20.
310. Бережной, А.С. Системы Cu₂O–SiO₂ и CuO–SiO₂ / А.С. Бережной, Л.И. Карякин // Цветные металлы. – 1955. – № 2. – С. 26–33.
311. Gadalla, A.M.M. Equilibrium Relationships in the System CuO–Cu₂O–SiO₂ / A.M.M. Gadalla, W.F. Ford, J. White // Trans. Brit. Ceram. Soc. – 1963. – V. 62. – № 1. – P. 45–66.
312. Kuxmann, U. Die Mischungslücke im System Kupfer–Sauerstoff und ihre Beeinflussung durch die Oxide CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Al₂O₃ und ZrO₂ / U. Kuxmann, K. Kurre // Erzmetallurgie – 1968. – Bd. 21. – S. 199–209.

313. Peddada, S.R. The activity of $\text{CuO}_{0.5}$ along the air isobars in the systems Cu-O-SiO_2 and Cu-O-CaO at 1300 °C / S.R. Peddada, D.R. Gaskell // *Met. Trans.* – 1993. – V. 24B. – № 2. – P. 59–62.
314. Sikora, B. Temperatury topnienia układu $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ w zakresie do 15% SiO_2 / B. Sikora, L. Blacha, B. Kowal // *Rudy i metale niezelaz.* – 1984. – 29. – № 11. – P. 490–492.
315. Björkman, B. An assessment of Cu, Ni and Zn silicate systems. I. The binary systems $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$, NiO-SiO_2 and ZnO-SiO_2 / B. Björkman // *Scand. J. Met.* – 1986. – 15. – № 4. – P. 185–190.
316. Schlesinger, M.E. Application of STEPSOL to Multistage Secondary Copper Refining / M.E. Schlesinger, B. Immele-Mezious, A.E. Morris // *Copper 91, Pyrometallurgy of Copper, Volume 4*, ed. C. Diaz et al. (Elmsford, NY: Pergamon Press, 1991), P. 607–616.
317. Трофимов, Е.А. Термодинамическое описание системы $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, В.М. Жихарев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”*. – 2009. – № 36(169). – С. 13–15.
318. 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. – V.13B. – № 9. – P. 379.
319. Hendry, A. Thermodynamics of liquid copper–silicon–oxygen alloys / A. Hendry, H.B. Bell // *Trans. Inst. Mining and Met.* – 1974. – V. 83. – March. – P. 10–13.
320. Ковальский, И.М. Влияние малых концентраций кремния на активность кислорода в жидкой меди / И.М. Ковальский, И.Ф. Худяков, Е.И. Елисеев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1985. – № 4. – С. 29–33.
321. Рысс, Г.М. Распределение компонентов между металлом и шлаком в системе Cu-Si-O / Вопросы производства и обработки стали: Сб. науч. тр.// Г.М. Рысс, П.А. Норин, А.М. Осипов; ответств. ред. Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск: ЧПИ, 1985. – С. 25–28.
322. Hirasawa, M. Реакционная зона окисления кремния в расплавах шлак–медь / M. Hirasawa, M. Matsuura, K. Mori // *Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals.)*. – 1986. – 50. – № 9. – P. 796–803.
323. Hirasawa, M. Mechanism of oxidation of Si in molten Cu by FeO in slag / M. Hirasawa, M. Matsuura, K. Mori // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1987. – 28. – № 6. – P. 507–516.
324. Geveci, A. Formation of slag phases in the system $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / A. Geveci, J.F. Elliott // 2nd Int. Symp. Met. Slags and Fluxes, Fall Extract. And Process Met. Meet., Lake Tahoe, Nev., Nov. 11–14, 1984. – Warrendale, Pa, 1984. – P. 547–559.
325. Elliott, J.F. Phase relationships in the pyrometallurgy of copper / J.F. Elliott // *Metallurgical Transactions B*, March 1976. – Volume 7. – Issue 1. – P. 17–33

326. Oishi, T. A Thermodynamic study of silica-saturated iron silicate slags in equilibrium with liquid copper / T. Oishi, M. Kamuo, K. Ono, J. Moriyama // *Met. Trans.* – 1983. – В 14. – № 14. – P. 101–104.
327. 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.
328. Ранский, О.Б. Расчет равновесного распределения кислорода и железа между медью и шлаковым расплавом / О.Б. Ранский, И.Ф. Худяков, В.И. Антоненко, Г.И. Сергеев, А.Ю. Солодихин, А.Г. Пашнин // *Цветная металлургия.* – 1989. – № 6. – С. 33–37.
329. Пашнин, А.Г. 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.
330. Garg, S.P. Thermodynamic study of liquid Cu–Mg alloys by vapor pressure measurements / S.P. Garg, Y.J. Bhatt, C.V. Sundaram // *Met. Trans.* – 1973. – 4. – № 1. – P. 283–289.
331. Garg, S.P. Thermodynamic study of liquid copper-magnesium alloys by vapour pressure measurements / S.P. Garg, Y.J. Bhatt, C.V. Sundaram // *Govt. India Atom. Energy Commis. [Rept].* – “B.A.R.C.-613” – 1972. – 22 p.
332. Телицин, И.И. Кинетика испарения магния из медь–магниевых и медь–магний–кремниевых расплавов / И.И. Телицин, Б.М. Лепинских // *Ин-т металлургии Урал. Науч. Центра АН СССР.* – Свердловск, 1982. – 12 с.
333. Клибус, А.В. Термодинамические свойства жидких растворов системы медь–магний / А.В. Клибус, А.А. Горшков, Б.М. Лепинских // *Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР.* – 1969. – Вып. 18. – С. 55–62.
334. Богословский, С.С. Давление пара кальция над жидким сплавом Ca–Cu / С.С. Богословский, А.Н. Крестовников, Н.П. Лысенко // *Изв. АН СССР, Металлы.* – 1969. – №5. – С. 51–56.
335. Levin, E.M. Phase Diagrams for Ceramists. / E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie – Columbus: The American Ceramic Society, 1964. – 964 p.
336. Устьянцев, В.М. Диаграмма состояния системы MgO–CuO–Cu₂O / В.М. Устьянцев // *Тр. Вост. ин-та огнеупоров.* – 1972. – Вып. 13. – С. 262–266.
337. Oishi, T. A thermodynamic study of Cu₂O–CaO melts in equilibrium with liquid copper / T. Oishi, Y. Kondo, K. Ono // *Trans. Yarp. Inst. Metalls.* – 1986. – 27. – № 12. – P. 976–980.
338. Coursol, P. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Cu₂O–CaO–Na₂O System in Equilibrium with Copper / P. Coursol, A.D. Pelton, M. Zamalloa // *Metallurgical and Materials Transaction B* – 2003. – 34B. – № 5. – P. 631–638.

339. Судавацова, В.С. Влияние лития, бора, магния и иттрия на активность кислорода в жидкой меди / В.С. Судавацова, М.В. Михайловская, А.В. Калмыков // Расплавы. – 1987. – 1. – № 2. – С. 43–46.
340. Судавацова, В.С. Термодинамическая активность систем медь–кислород–щелочноземельный металл / В.С. Судавацова, М.В. Михайловская // Укр. хим. ж. – 1990. – 56. – № 12. – С. 1272–1276.
341. Михайловская, М.В. Термодинамические свойства разбавленных растворов кислорода в жидких сплавах меди с магнием / М.В. Михайловская, В.С. Судавацова, В.М. Илюшенко, В.А. Антошин // Металлы. – 1990. – №4. – С. 35–37.
342. Suzuki, R.O. Thermodynamics and phase equilibria in the Ca–Cu–O system / R.O. Suzuki, P. Bohac, L.J. Gauckler // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – 77. – № 1. – P. 41–48.
343. Microstructure and shear strength of sintered Cu–Al₂O₃ composite joined to Cu using Ag–Cu and Cu–Zn filler alloys / Leon-Patino, C.A., Aguilar-Reyes, E.A., Braulio-Sanchez, M., Rodriguez-Ortiz, G., Bedolla-Becerril, E. // Materials and Design. – 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.011>
344. Данелия, Е.П. Внутреннеокисленные сплавы / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 231 с.
345. Данелия, Е.П. Новые дисперсионно-упрочненные материалы на основе меди / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг, В.И. Солопов / Металловедение сплавов на основе цветных металлов // Научн. Тр. Гипроцветметобработка. – М.: Металлургия, 1983. – С. 23-25.
346. Данелия, Е.П. Стабильность структуры и сопротивление микро- и макродеформации дисперсионноупрочнённой меди, легированной алюминием / Е.П. Данелия, И.П. Пазюк, В.М. Розенберг, М.Д. Теплицкий // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т.53. – Вып. 1.– С. 138–142.
347. Данелия, Е.П. Закономерности структурных превращений при распаде диффузионно-насыщенного сплава Cu–Al₂O₃–Cr / Е.П. Данелия, М.И. Доперчук, И.П. Пазюк // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 953–959.
348. Данелия, Е.П. Структура и свойства внутреннеокисленных сплавов медь–алюминий / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг, М.Д. Теплицкий // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1975. – № 3. – С. 153–155.
349. Данелия, Е.П. Морфология выделений и дисперсное упрочнение во внутреннеокисленных сплавах системы медь–алюминий–титан–цирконий / Е.П. Данелия, М.Д. Теплицкий, В.И. Солопов // Физика металлов и металловедение. – 1979. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 594–604.

350. Yi, S. Thermodynamic analysis of aluminate stability in the eutectic bonding of copper with alumina / S. Yi, K.P. Trumble, D.R. Gaskell // *Acta Mater.* – 1999. – 47. – № 11. – P. 3221–3226.
351. Трофимов, Е. А. Термодинамический анализ процесса образования неметаллических фаз в ходе взаимодействия компонентов медного расплава системы Cu–Al–O / Е. А. Трофимов, Г. Г. Михайлов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”*. – 2010. – №13(189). – С. 8–10.
352. Есин, О.А. Исследование свойств сульфидных расплавов методом электродвижущих сил. I. Системы Pb–PbS и Cu–Cu₂S. Журнал физической химии / О.А. Есин, И.Т. Срывалин. – 1951. – Т. 25. – С. 1503–1511.
353. Asano, N. Distribution of Nickel and Lead between Liquid Copper and Cuprous Sulfide / N. Asano, T. Ichio // *Suiyokwai-Shi (Transactions of the Mining and Metallurgical Association)*. – 1962. – V. 14. – P. 467-470.
354. Kitano, M. The Diagram of the Cu–S–O System on Fundamental Reactions in the Copper Smelting Process (A Study of Fundamental Reactions in the Copper Smelting Process under the Consideration of Phase Rule, Report 1) / M. Kitano // *Nippon Kinzoku Gakkaishi (Journal of the Japan Institute of Metals)*. – 1964. – V. 28. – P. 856-861.
355. Skinner, B. J. The system Cu–Ag–S / B. J. Skinner // *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*. – 1966. – V. 61. P. 1-26.
356. Бурyleв Б.П., Федорова Н.Н., Цемехман Л.Ш. / Диаграммы состояния систем Cu–S, Cu–Se, и Cu–Te / *Журнал неорганической химии*. – 1974. – Т. 19. – Вып. 8. – С. 2283-2285.
357. Nagamori, M. The partial pressure of sulfur over Cu–S melts at 1200°C / M. Nagamori, T. Rosenqvist // *Met. Trans.* – 1970. – 1. – № 1. – P. 329–330.
358. Moulki, M. Die Mischungslücke zwischen Kupfer und Kupfer (I)–sulfid im flüssigen Zustand / M. Moulki, J. Osterwald // *Z. Metallk.* – 1979. – 70. – № 12. – P. 808–810.
359. Bale, C.W. Thermochemicals of the Cu–S, Fe–S and Cu–Fe–S systems / C.W. Bale, J.M. Toguri // *Can. Met. Quart.* – 1976. – 15. – № 4. – P. 305–318.
360. Морачевский, А.Г. Термодинамика системы медь – сера / А.Г. Морачевский, А.Г. Рябко, Л.Ш. Цемехман. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2004. – 134 с. (Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди; Вып. 4).
361. Есиркегенов, Г.М. Термодинамический анализ реакций в системе медь-халькоген / Г.М. Есиркегенов, В.Н. Прохоров // *Каз. политехн. ин-т.* – Алма-Ата, 1984. – 8 с.
362. Dinsdale, A.T. Phase equilibria and thermodynamic data for the Cu–S system / A.T. Dinsdale, T.G. Chart, T.I. Barry, J.R. Taylor // *High Temperatures – High Pressures*. – 1982. – 14. – P. 633–640.

363. Kellogg, H.H. Thermochemical properties of the system Cu-S at elevated temperature / H.H. Kellogg // *Canad. Metallurg. Quart.* – 1969. – 8. – № 1. – P. 3–23.
364. Elliott, J.F. Thermodynamic behavior of sulfur and oxygen in Cu-matte, 1200°C / J.F. Elliott, D.L. Kaiser // *Adv. Sulfide Smelt. Proc. Int. Sulfide Shelt. Symp. and Extract. and Process Met. Meet. Met. Soc. AIME, San Francisco, Calif., Nov. 6–9, 1983. Vol. 1.* – Warrendale, 1983. – 31 pp.
365. Bale, C.W. A technique to measure the thermochemical properties of liquid metal–oxygen–sulphur systems and its application to restricted regions of the Fe–S–O and Cu–S–O systems at 1200°C / C.W. Bale, J.M. Toguri // *Can. Met. Quart.* – 1974. – 13. – № 3. – P. 463–472.
366. Eriksson, G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. I. Calculation of equilibrium compositions and heat balances for the reactions between Cu₂S and air in the temperature range 800°K–1300°K / G. Eriksson, E. Rosén // *Acta polytechn. scand. Chem. incl. Met. Ser.* – 1971. – № 99. – P. 3–11.
367. Eriksson, G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. II. Calculation of free energy function and heat content function för solid (Cu, S, O)-substances / G. Eriksson // *Acta polytechn. scand. Chem. incl. Met. Ser.* – 1971. – № 99. – P. 19–32.
368. Otsuka, S. Activity coefficient of oxygen in copper–sulfur melts / S. Otsuka, Y.A. Chang // *Adv. Sulfide Smelt. Proc. Int. Sulfide Smelt. Symp. and Extract and Process Met. Meet. Met. Soc. AIME, San Francisco, Calif., Nov. 6–9, 1983. Vol. 1.* – Warrendale, 1983. – P. 33–39.
369. Otsuka, S. Activity coefficient of oxygen in copper-sulfur melts / S. Otsuka, Y.A. Chang // *Met. Trans.* – 1985. – B15. – № 1–4. – P. 337–344.
370. Цепяев, И.А. Физико-химические свойства расплавов Cu–S–O / И.А. Цепяев, В.А. Брюквин, А.В. Тарасов, Г.П. Мироевский, В.Г. Леонтьев // *Металлы.* – 2000. – № 5. – С. 15–22.
371. Кожухметов, С.М. Изучение влияния парциального давления диоксида серы на содержание меди в шлаках / С.М. Кожухметов, Р.З. Жалелев, Н.С. Омарова, М.Т. Чокаев, А.С. Омарова, В.М. Концов // *Комплекс. использ. минерал. сырья.* – 2000. – № 2. – С. 38–41.
372. Szafirska, B. The oxidation kinetics of Cu₂S in a slag containing Cu₂O / B. Szafirska, M. Król, A. Warczok // *Arch. Lutn.* – 1987. – 32. – № 2. – P. 325–337.
373. Oishi, T. Thermodynamic studies of the liquid Cu–S–O system / T. Oishi, Y. Tobiyama, Y. Fujiwara, K. Ono // *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1987. – 28. – № 12. – P. 971–976.
374. Oishi, T. Удаление следов кислорода и серы из жидкой меди / T. Oishi, T. Nishi, Y. Kondo, K. Ono // *Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals).* – 1989. – 53. – № 6. – С. 593–600.
375. Schmiedl, J. Equilibrium studies in the system Cu–S–O / J. Schmiedl, V. Repcak, S. Cempa // *Trans. Inst. Mining Metal.* – 1977. – № 6. – P. 88–91.

376. Norwisz, J. Równowaga termodynamiczna układu Cu–Cu₂S–CuO₂ Cz. II. Skład fazy gazowej / J. Norwisz, R. Prajsnar, J. Wojtala // Rudy i metale nieżelaz. – 1986. – 31. – № 6. – P. 201–206.
377. Yazawa, A. Thermodynamic studies of the liquid Cu–S–O system / A. Yazawa, T. Azakami // Canad. Metallurg. Quart. – 1969. – V.8, № 3. – P. 257–266.
378. Schmiedl, J. Phase equilibria in the pyrometallurgy of sulfide ores / J. Schmiedl, V. Repcak, S. Cempa // Trans. Inst. Mining and Met. – 1977. – V. 86, № 6. – P. 88–93.
379. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–S–O в условиях существования медного расплава / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2009. – № 36(169). – С. 16–19.
380. Литвинов, С.Л. Термодинамика системы медь – никель – сера – кислород в области, близкой к черновой меди / С.Л. Литвинов, Б.П. Бурылёв, Л.Ш. Цемехман, Е.И. Ташлыков, Г.П. Ермаков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1992. – № 1–2. – С. 55–60.
381. Морачевский, А.Г. Система медь – никель – сера. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 96 с. (Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Вып. 11).
382. Janke, D. Die Aktivität des Sauerstoffs in phosphorhaltigen Kupfer- und Nickelschmelzen / D. Janke, W. A. Fischer // Arch. Eisenhüttenw. – 1973. – 44. – № 1. – S. 15–18.
383. Iwase, M. Активность P₂O₅ в магнезито-фосфатном шлаке и фосфора в жидкой меди / M. Iwase e. a. // Тэцу то хаганэ (J. Iron and Steel Inst. Jap.). – 1985. – 71. – № 4. – 125 pp.
384. Iwase, M. Activities of phosphorus in liquid copper by solid oxide galvanic cell / M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada // Steel Res. – 1985. – 56. – № 6. – P. 319–326.
385. Oishi, T. Thermodynamic study of the liquid Cu–P–O system / T. Oishi, T. Nakayasu, K. Ono // Trans Jap. Inst. Metals. – 1988. – 29. – № 8. – P. 665–670.
386. Fujiwara, H. Изменение активности P₂O₅ при температурах предварительной обработки чугуна / H. Fujiwara // Тэцу то хаганэ (J. Iron and Steel Inst. Jap.). – 1986. – 72. – № 5. – 726 pp.
387. Орлова, Л.М. Исследование взаимодействия флюсов, содержащих оксид фосфора, с медью и медно-хромовыми расплавами / Л.М. Орлова, В.А. Измайлов // Интенсиф. литейн. процессов и улучш. качества лит. загот. в пр-ве экон. профилей из цв. мет. и сплавов. – М., 1986. – С. 17–21

388. Мезенцев, Л. П. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник: 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.
389. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системе Cu–P–O при температурах 1100 – 1300 °C. / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2004. – № 8(37) – С. 31–33.
390. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системах Cu–Zn–P–O и Cu–Pb–P–O при температурах 1100...1300 °C / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2006. – № 10(65) – С. 7–10.
391. Береговский, В.И. Metallurgy меди и никеля / В.И. Береговский, Б.Б. Кистяковский – М.: Metallurgy, 1972. – 456 с.
392. Худяков, И.Ф. Metallurgy меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов / И.Ф. Худяков, С.Э. Кляйн, Н.Г. Агеев – М.: Metallurgy, 1993. – 510 с.
393. Конкс, Г.Я. Восстановление закиси-окиси кобальта водородом при электродуговой плавке / Г.Я. Конкс, А.И. Друговский, Ю.Э. Косач, С.А. Панфилов, С.Н. Феулов, Ю.В. Цветков // Физ. и химия обработ. материалов. – 1983. – № 2. – С. 136–138.
394. Литвинов, С.Л. Давление насыщенного пара жидкого кобальта, содержащего серу и кислород / С.Л. Литвинов, Б.П. Бурылев, Е.И. Ташлыков // Расплавы. – 1990. – № 5. – С. 106–112.
395. Пожидаев, Ю.В. Термодинамические функции растворения углерода в жидких никеле и кобальте / Ю.В. Пожидаев, Б.П. Бурылев // Изв. вузов. Чер. metallurgy. – 1982. – № 6. – С. 9–11.
396. Руденко, В.А. Исследование растворимости углерода в жидких сплавах Co–Si–C / В.А. Руденко // Прогресс. процессы и материалы в литейн. пр-ве. – Ярославль. – 1979. – С. 76–79.
397. Sigworth, G.K. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys / G.K. Sigworth, J.F. Elliott // Can. Met. Quart. – 1976. – 15. – № 2. – P. 123–127.
398. Pandit, Sh. S. Vanadium–oxygen equilibrium in liquid cobalt at 1873 K / Sh. S. Pandit, K.T. Jacob // Trans. Indian Inst. Met. – 1986. – 39. – № 6. – P. 556–561.
399. Jacob, K.T. Oxygen content of liquid cobalt in equilibrium with CoO·(1+x)Al₂O₃ and α-Al₂O₃ / K.T. Jacob, J.P. Hajra // Z. Metallk. – 1986. – 77. – № 10. – P. 673–677.
400. 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: Metallurgy. – 2006. – № 10(65) – С. 15–18.

401. Баков, А.А. Термодинамический анализ восстановления окисленных никелевых руд монооксидом углерода / А.А. Баков, Н.А. Ватолин // Расплавы. – 2001. – № 6. – С. 40-44.
402. Михайлов, А.И. Анодное растворение никеля в расслаивающихся оксидных системах / А.И. Михайлов, А.Н. Ватолин // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 46-54.
403. Михайлов, А.И. Электрохимическое восстановление никеля из оксидных расплавов / А.И. Михайлов, А.Н. Ватолин // Расплавы. – 2010. – № 4. – С. 25-34.
404. Fujio, I. Термодинамика расплавов Ni–Ca–O и Ni–Ta–Ca–O в равновесии с твердым CaO / I. Fujio, H. Mitsutaka, I. Hiroyasu // Tetsu to hagane = J. Iron and Steel Inst. Jap. – 1996. – 82, № 6. – С. 465–470.
405. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системах Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O в условиях существования жидкого металла / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2010. – №13(189). – С.4–7.
406. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах Ni–Al–C–O и Ni–Ca–C–O в условиях существования жидкого металла / Е. А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2012. – № 15(274). – С. 64–68.
407. Cruz, A. R. Thermodynamic analysis of the SiO₂–NiO–FeO system / R. Alejandro Cruz, S. Antonio Romero, R. Marissa Vargas, L. Manuel Hallen // Journal of Non-Crystalline Solids. – V. 351. – 2005. – P. 1359–1365.
408. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах Ni–Si–O и Ni–Si–C–O в условиях существования жидкого металла / Е. А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2012. – № 15(274). – С. 69–75.
409. Трофимов, Е.А. Экспериментальное изучение включений, образующихся в ходе окисления никелевых сплавов / Е. А. Трофимов, Г. Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2011. – № 14(231). – С. 12–16.
410. Рябов, А.В. Совершенствование методики экспериментального исследования растворимости висмута в никеле / А.В. Рябов, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2010. – №34(210). – С. 32–34.
411. Рябов, А.В. Экспериментальное исследование результатов процесса взаимодействия РЗМ с висмутом в сплавах на никелевой основе / А.В. Рябов, С.А. Ерёмкин, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2011. – №36(253). – С. 30–32.
412. Термическая устойчивость фаз в сплавах, содержащих азот / Леонович Б.И., Ощепков Б.В., Трофимов Е.А., Григорук А.Н. // Химия твёрдого тела и функциональные материалы –

2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 220.

413. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах железо – хром – азот и железо – хром – углерод / Леонович Б.И., Ощепков Б.В., Трофимов Е.А., Григорук А.Н., Саломатин С.В. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды IX Российского семинара – Курган: Изд-во КГУ. – 2008. – С. 46–47.

414. Thermodynamic properties of nitrogen in chrome–nickel alloys / B.I. Leonovich, B.V. Oshchepkov, E.A. Trofimov, K.S. Gusinskaya // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd. – 2009. – V.2. – P. 339.

415. Термическая устойчивость фаз в сплавах железо – хром – азот / Леонович Б.И., Ощепков Б.В., Григорук А.В., Трофимов Е.А. // Известия вузов. Чёрная металлургия – 2008. – № 7. – С. 3–6.

416. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы железо – хром – никель / Б. И. Леонович, Б. В. Ощепков, Е. А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия” – 2011. – № 14(231). – С. 4–7.

417. Леонович, Б.И. Термодинамическое моделирование системы железо – хром – никель – азот / Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2012. – № 15(274). – С. 50–52.

418. Hillert, M. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. / M. Hillert, L.I. Staffanson // Acta Chem. Scand. – 1970. – V. 24. – № 10. – P. 3618–3626.

419. Sundman, B. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications / B. Sundman, J. Agren. // Phys. Chem. Solids. – 1981. – V. 42. – P. 297–301.

420. Sundman, B. The Sublattice Model / B. Sundman, J. Agren // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.. – 1983. – V.19. – P. 115–127.

421. Hillert, M.A. Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization / M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren // Metallurg. Trans. A, 1985. – V. 16A. – P. 261–266.

422. Andersson, J.-O. Thermodynamic Properties of the Cr–Fe System / J.-O. Andersson, B. Sundman // CALPHAD, 1987. – V.11. – №1. – P. 83–92.

423. Изучение особенностей нитридообразования в жаропрочных сплавах на основе никеля / Б.В. Ощепков, С.Н. Трофимова, Т.А. Бендера, Е.А. Трофимов // Наука на рубеже тысячелетий "Science on a boundary of millenia": 3-я Международная заочная научно-

практическая конференция: 20-21 октября 2006 г. – Тамбов: ОАО “Тамбовполиграфиздат”. – 2006. – С. 50–52.

424. Влияние термической обработки на технологическую пластичность сплавов на никелевой основе / Б.В. Ощепков, Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, Т.А. Жильцова (Бендера) // Электromеталлургия – 2009. – № 5. – С. 41–43.

425. Влияние неметаллических включений на пластичность сплавов на никелевой основе / Б.В. Ощепков, Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, Д.Н. Сазонов // Сталь. – 2007. – № 4. – С. 42–44.

426. Влияние особенностей выплавки никельхромовых жаропрочных сплавов на их пластичность / Б.В. Ощепков, Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, Т.А. Бендера // Электromеталлургия. – 2007. – № 4. – С. 8–12.

427. Ощепков, Б. В. Влияние распределения элементов в слитке сплава ХН75МБТЮ на его качество / Б. В. Ощепков, Е. А. Трофимов, Е. И. Свир // Электromеталлургия. – 2010. – № 10. – С. 2–4.

428. Разработка технологии производства сплава Х20Н80 с повышенными пластичностью и живучестью / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, Б.И. Леонович, А.В. Григорук // Сталь – 2008. – №8. – С. 43–46.

429. О путях повышения пластичности и живучести никельхромовых сплавов / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, Б.И. Леонович, А.В. Григорук // Современные проблемы науки: Сборник материалов 1-й международной научно-практической конференции. – Тамбов: Издательство “Тамбовпринт”. – 2008. – С. 134–135.

430. Изучение влияния фазовых равновесий, реализующихся на границах зёрен никелевых сплавов на живучесть таких сплавов в условиях высоких температур / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, Б.И. Леонович, Т.А. Бендера // Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2008. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции – Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. – С. 272.

431. Ощепков, Б.В. Влияние углерода и шлакообразующих на удаление примесей цветных металлов и азота из расплава Ni–Mo–Nb / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, К.А. Осминин, Т.А. Бендера // Электromеталлургия – 2008. – № 4. – С. 22–25.

432. Ощепков, Б.В. Рафинирование лигатур жаропрочных сплавов на никелевой основе от примесей цветных металлов / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, А.В. Григорук // Современные проблемы электromеталлургии стали: Материалы XIII Международной конференции / под. ред. В. Е. Рощина – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2007. – Ч.2. – С. 59–61.

433. Пат. 2323996 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 С 35/00, С 22 С 19/03. Сплав для легирования / Ощепков Б.В., Шарахов Д.Д., Трофимов Е.А., Баранов Д.В.; заявители и

патентообладатели Ощепков Б.В., Шарахов Д.Д., Трофимов Е.А., Баранов Д.В. – №2004138051/02; заявл. 24.12.2004 ; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13. – 5 с.

434. Программный комплекс для моделирования процесса выплавки коррозионностойких марок стали / Б.И. Леонович, В.В. Натальченко, Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2010. – № 13(189). – С. 19–23.

435. Яценко, С.П. Анализ включений в алюминиевых сплавах / С.П. Яценко, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, А.С. Яценко // Технология металлов. – 2013. – № 10. – С. 17–23.

436. Яценко, С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. IV. Включения ИМС и шлаков в расплавах алюминия и галлия / С.П. Яценко, В.М. Скачков, П.А. Варченя, Б.В. Овсянников // Расплавы. – 2010. – № 1. – С. 35–43.

437. Яценко, С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. I. Рафинирование алюминия от натрия / С.П. Яценко, Н.А. Хохлова, А.С. Яценко // Расплавы. – 2008. – № 5. – С. 31–35.

438. Яценко, С.П. Синтез в жидкометаллической среде с целью повышения качества вторичных металлов / С.П. Яценко, А.Н. Сабирзянов // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 70–76.

439. Sebková, J. Thermodynamické vlastnosti kapalné slitiny Al–Mg. / J. Sebková, M. Beránek. // Sb. VŠCHT Praze. – 1973. – В23. – Р. 219–230.

440. Цыплакова, М. М. Изучение термодинамических свойств системы магний–алюминий методом э. д. с. / М. М. Цыплакова, Х. Л. Стрелец // Ж. прикл. химии. – 1969. – 42. – № 11. – С. 2498–2503.

441. Belton, G. R. A galvanic cell study of activities in Mg–Al liquid alloys / G. R. Belton, Y. K. Rao // Trans. Met. Soc. AIME. – 1969. – 245. – № 10. – Р. 2189–2193.

442. 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.

443. Bhatt, Y. J. Thermodynamic study of liquid aluminum-magnesium alloys by vapor pressure measurements / Y. J. Bhatt, S. P. Garg. // Met. Trans. – 1976. – В7. – № 2. – Р. 271–275.

444. Soares, D. Isopicstic determination of the coefficients of activity of magnesium in Al–Cu–Mg liquid alloys / D. Soares, F. Malheiros Luis, M. Härmä Iäinen, Castro Fernando // J. Alloys and Compounds. – 1995. – 220. – № 1–2. – Р. 179–181.

445. Кудин, Л. С. Масс-спектрометрическое исследование испарения магний–алюминиевого сплава / Л. С. Кудин, А. М. Погребной, И. С. Готкис, К. С. Краснов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1980. – 23. – № 5. – С. 565–568.

446. Рощупкин, В. В. Исследование упругости паров Al–Mg-сплавов / В. В. Рощупкин, И. Я. Михайлов, М. А. Покрасин, А. И. Чернов, В. В. Долбиева. // Теплофиз.высоких температур. – 1978. – 16. – № 6. – С. 1311–1312.
447. Mozer, Z. New thermodynamic data for liquid aluminum–magnesium alloys from emf, vapor pressures and calorimetric studies / Z. Mozer, M. Zakulski, K. Rayman, W. Gasior, Z. Panek // J. Phase Equilibria [Bull. Alloy Phase Diagr.]. – 1998. – 19. – № 1. – P. 38–47.
448. Zhong, Y. Contribution of first-principles energetics to Al–Mg thermodynamic modeling / Y. Zhong, M. Yang, Z.-K. Liu // Computer Coupling of Phase Diagramsand Thermochemistry. – 2005. – V. 29. – P. 303–311.
449. Kim, Y.-M. Atomistic Modeling of pure Mg and Mg–Al systems / Y.-M. Kim, N.J. Kim, B.-J. Lee // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2009. – V. 33. – P. 650–657.
450. Ransley, C.E. The solubility relationships in the aluminium–sodium and aluminium–silicon–sodium systems / C. E. Ransley, H. Neufeld // Journal of Institute of Metals. – 1950/51.– 78. – P. 25–46.
451. Fink, W.L. Equilibrium Relations in Aluminum–sodium Alloys of High Purity / W. L. Fink, L. A. Willey, H. C. Stumpf // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1948. – 175. – P. 364–371.
452. Sun, M. Активность натрия в жидком алюминии / M. Sun, S. Yang // Чжуннань куан'е сюэань сюэбао (J. Cent. – S. Inst. Min. and Met.). – 1992. – 23. – № 1, февраль. – С. 99–104.
453. Дубоделов, В.И. Исследование окисляемости жидкого алюминия с добавками кальция, кремния и церия / В.И. Дубоделов, В.А. Середенко, А.А. Востряков. – Челябинск, Т. 2. ч. 2: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов :7 Всес. конф. – 1990. – С. 241–242.
454. Srikanth, S. Alloy-Oxide Equilibria in the system Ca–Al–O at 1373 K / S. Srikanth, V. S. Srinivasan, K. T. Jacob, M. Allibert // Rev. INT. Hautes Temp. et Refract. – 1991. – 27. – № 3. – P. 131–139.
455. Weirauch, D. A. Calculated phase relations in the Al–Li–O system at 1000 K with implications for refractories and metal–matrix composites / D. A. Weirauch, G. E. Graddy // J. Amer. Ceram. Soc.– 1992. – 75. – № 6. – P. 1484–1489.
456. Field, D. J. Liquid metal oxidation of Al–3wt %Li. D. J. Field, E. P. Butler // Aluminum–Lithium Conf., Monterey, Calif., Apr. 12–14, 1983. – Warrendale, Pa. – 1984. – P. 667–673.
457. Джураева, Л. Т. Окисление сплавов системы алюминий–скандий / Л. Т. Джураева, И. Н. Ганиев // Докл. АН ТаджССР. – 1989. – 32. – № 8. – С. 533–536.

458. Мальцев, М.В. Электронографическое 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.
459. Partington, E. C. Self-sustaining oxidation of liquid aluminium and its alloys containing magnesium and silicon / E. C. Partington, P. Grieveson, B. Terry. // Journal of materials science. – 1998. – V 33. – p. 2447-2455
460. Рыжонков, Д. И. Расчёты металлургических процессов на ЭВМ / Д. И. Рыжонков, С. Н. Падерин, Г. В. Серов, Л. К. Жидкова – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.
461. Hallstedt, B. Thermodynamic Assessment of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / B. Hallstedt // J. Amer. Ceram. Soc.. – 1992. – 75. – № 6. – С. 1497–1507.
462. Zienertn, T. Thermodynamic assessment and experiments in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / T. Zienertn, O. Fabrichnaya // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2013. – V. 40. – P. 1-9.
463. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Al-Mg-Na-K-O при температурах 680 – 840 °С / Е.А. Трофимов, Ю.Г. Кадочников // Металлы. – 2006. – № 4 – С. 23–29.
464. 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.
465. Лепинских, Б. М. Физико-химические свойства жидких сплавов щелочноземельных металлов с алюминием. Б. М. Лепинских, А. А. Белоусов // Тр. Ин-та металлургии. Уральск. науч. центр АН СССР. – 1978. – № 31. С. 29–39.
466. Haginoya, I. Окисление жидких сплавов Al-Mg в атмосфере воздух–углекислый газ. I. Haginoya, T. Fukusako // Кэйкиндзоку (J. Jap. Inst. Light Metals). – 1979. – 29. – № 7. – С. 285–290.
467. Haginoya, I. Влияние паров воды на окисление жидких сплавов Al-Mg . I. Haginoya, T. Fukusako // Имоно, Imono (J. Jap. Foundrymen's Soc.). – 1984. – 56. – № 5. – С. 264–268.
468. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия, реализующиеся в системе Al-Mg-O в условиях существования металлического расплава / Е. А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2012. – № 39(298). – С. 12–14.
469. Бережной, А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А.С. Бережной. Киев: Наук, думка, 1988. – 200 с.
470. Lambotte, G. Thermodynamic modeling of the $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O})$, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2)$, and $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O} + \text{AlF}_3+ \text{NaF})$ systems / G. Lambotte, P. Chartrand // J. Chem. Thermodynamics. – 2013. – V. 57. – P. 306–334.

471. Zhang, S. Thermodynamic modeling of the Al–Mg–Na system / S. Zhang, Q. Han, Z.-K. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 419. – P. 91–97.
472. Лебедев, О. А. Растворимость и химические потери алюминия в хлоридных расплавах системы NaCl–KCl–MgCl₂–AlCl₃. / О. А. Лебедев, Б. Ф. Юдин, О. Н. Дроняева, В. Г. Гопиенко // *Журнал прикладной химии*. – 1987. – № 12. – С. 2629–2635.
473. Shimakage, K. Характеристики распределения сплавов типа Al=M (M=Mg, Zn) в контакте с двойными и трехкомпонентными расплавами из KCl, NaCl и AlCl₃ / K. Shimakage, S. Takano, T. Ejima // *Кэйкиндзоку (J. Jap. Inst. Light Metals)*. – 1983. – 33. – № 2. – С. 89–95.
474. Дроняева, О.Н. Термодинамические свойства компонентов взаимодействия алюминия с хлоридными расплавами системы NaCl–KCl–MgCl₂–AlCl₃ / О. Н. Дроняева, Б. Ф. Юдин, О. А. Лебедев, В. Г. Гопиенко: сб. Производство алюминия и магния. – Л.: ВАМИ, 1978. – № 101. – С. 86–94.
475. Юдин, Б.Ф. Взаимодействие алюминия с хлоридными расплавами / Б. Ф. Юдин, О. А. Лебедев, О. Н. Дроняева, В. Г. Гопиенко: сб. Производство алюминия и магния. – Л.: ВАМИ, 1978. – № 101. – С. 95–102.
476. Boxall, L. G. Solvent equilibria of AlCl₃=NaCl melts / L. G. Boxall, H. L. Jones, R. A. Osteryoung. // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – 120. – № 2. – P. 223–231.
477. Sato, Y. Диаграммы состояния двойных систем LiCl–AlCl₃ и NaCl–AlCl₃ / Y. Sato, T. Ejima // *Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals)*. – 1978. – 42. – № 9. – С. 905–912.
478. Борисоглебский, Ю. В. Термодинамические характеристики хлористого алюминия в расплавах системы NaCl–LiCl–AlCl₃ / Ю. В. Борисоглебский, М. М. Ветюков, Е. А. Харитонов, З. Ю. Шатова // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1983. – № 3. – С. 125–126.
479. Sorrel, C. A. Molten alkali aluminum salts: physical properties. Vaporization and reactions with the atmosphere / C. A. Sorrel, J. G. Croetsch, D. M. Soboroff. // 2nd Int. Symp. Met. Slags and Fluxes, Fall Extract. and Process Met. Meet., Lake Tahoe, Nev., Nov. 11–14, 1984. – Warrendale, Pa. – 1984. – 993 p.
480. Посыпайко, В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом (от AgBr–CsBr до In₂(WO₄)₃–Rb₂WO₄). Справочник. / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина и др. – М.: Металлургия, 1977. – 416 с.
481. Ивановский, Л. Е. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л. Е. Ивановский, В. А. Хохлов, Г. Ф. Казанцев – М.: Наука, 1993. – 251 с.
482. Трофимов, Е. А. Анализ процессов взаимодействия жидкого алюминия с хлоридными расплавами / Е.А. Трофимов, Т.А. Бендера // *Известия ЧНЦ УрО РАН*. – http://www.sci.uran.ru/news/2005_1/. – С. 36–40.

483. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системах Al–Na–Cl, Al–Mg–Cl, Al–K–Cl и Al–Mg–Na–Cl при температурах 680 – 840 °С / Е.А. Трофимов // *Металлы*. – 2005. – № 6 – С. 36–44.
484. Сандлер, Р. А. Электрометаллургия алюминия и магния / Р. А. Сандлер, А. Х. Ратнер – Л.: Изд. ЛГИ, 1983. – 95 с.
485. Макаров, Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г. С. Макаров – М.: *Металлургия*, 1983. – 118 с.
486. Альтман, М. Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М. Б. Альтман – М.: *Металлургия*, 1965. – 127 с.
487. Craig, D. F. A review of phase equilibria in the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2\text{--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system / D. F. Craig, R. T. Cassidy, J. J. Brown // *U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* – 1978. – № 496/1. – P. 272–345.
488. Москвитин, В. И. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ / В. И. Москвитин // *Цветная металлургия* – 1998. – № 4. – С. 54–57.
489. Сезичев, А. Л. Влияние температуры обработки алюминиевых расплавов жидкими флюсами на эффективность очистки металла от включений на основе оксида алюминия / А. Л. Сезичев, А. С. Кауфман, В. В. Хлынов // *Расплавы*. – 1988. – 2. – № 4. – С. 14–18.
490. Brisley, R. J. The determination of the thermodynamics of the $\text{NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system with a solid electrolyte cell / R. J. Brisley, D. J. Fray // *Met. Trans.* – 1985. – В 15. – № 1–4. – P. 135–139.
491. Головных, Н.В. Физико-химическое моделирование технологических процессов при получении алюминия / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, К.В. Чудненко // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) = Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*. – 2009. – Т. 17. – № 12. – С. 163–167.
492. Головных, Н.В. Исследование физико-химических и технологических свойств тетрафторалюмината натрия / Н.В. Головных, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский, А.С. Золотова // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2008. – № 5. – С. 33–37.
493. Мухетдинова, А.В. Исследование электролитов алюминиевого производства с помощью физико-химического моделирования / А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, А.Л. Финкельштейн // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2009. – №4. – С. 29–34.
494. Dewing, E. W. Activities in the liquid system $\text{NaF--MgF}_2\text{--AlF}_3$ / E. W. Dewing, E. Th. van der Kouwe // *Light Metals 1989 [Мфиш]:Proc. Techn. Sess. TMS Light Metals Comm. 118 TMS Annu. Meet., Las Vegas, Nev., Febr. 27–March 3, 1989. – Warrendale (Pa), 1988 (1989).* – P. 297–302.

495. Feng, N. Термодинамическое равновесие расплавленного алюминия с расплавленными смесями криолита и фторида магния / N. Feng, Z. Qiu, Y. Zhang // Юэцзиньшу (Nonferrous Metals). – 1991. – 43. – № 4. – С. 61–64.
496. Xie, G. Определение активностей в жидкой системе NaF–AlF₃ / G. Xie, N. Song // Jinshu xuebao (Acta met. sin). – 1994. – 30. – № 5. – С. B199–B203.
497. Fellner, P. Thermodynamics of the molten systems NaF–AlF₃–LiF and NaF–AlF₃–MgF₂ / P. Fellner, I. Košťenská. «Zesz. nauk. AGH. Met. I odlew. (Monogr.)». – 1986. – № 109. – Р. 177–180.
498. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия жидкого алюминия с фторидными фазами / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2006. – № 3. – С. 84–90.
499. Ануфриева, Н. И. Фазовые диаграммы систем nNaF·AlF₃, содержащих фтористый магний / Н. И. Ануфриева, З. Н. Балашова, В. Б. Моисеева и др. // Производство алюминия и магния: сб. научн. тр. ВАМИ № 104. – Л.: ВАМИ, 1979. – С. 33 – 40.
500. Ануфриева, Н. И. Новые данные по тройным диаграммам состояния систем NaF–AlF₃–CaF₂ и NaF–AlF₃–MgF₂ / Н. И. Ануфриева, З. Н. Балашова, Л. С. Баранова, В. Н. Веретинский // Цветные металлы. – 1985. – № 8. – С. 66–71.
501. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ взаимодействия между расплавленным алюминием и сопряжёнными неметаллическими фазами в системе Al–Mg–Na–K–F–O / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2007. – № 3. – С. 77–84.
502. Романтеев, Ю.П. Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. Монография / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров. – М.: МИСИС, 2010. – 575 с.
503. Андреев, В.М. К теории обессеребривания свинца / В.М. Андреев, Ф.М. Лоскутов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1961. – № 2. – С. 58–64.
504. Смирнов, М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / М.П. Смирнов. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
505. Pehlke, R.D. Thermodynamic interactions and liquidus phase boundaries in the lead corner of the Pb–Zn–Ag and Pb–Zn–Au systems / R.D. Pehlke, K. Okajima // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1967. – 239. – № 9. – Р. 1351–1357.
506. Moser, Z. Zagadnienie określania współczynników oddziaływania w ciekłych roztworach dwu- i trójskładnikowych w zakresie małych stężeń cynku / Z. Moser // Arch. hutn. – 1969. – 14. – № 4. – Р. 371–420.
507. Jena, A.K. On the dilute solutions of silver, gold, and platinum in liquid lead / A.K. Jena, M.B. Bever // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1967. – 239. – № 11. – Р. 1861–1862.
508. Sugimoto, E. Измерение активности компонентов в сплавах Pb–Ag и Pb–Bi при низких температурах методом э.д.с. с использованием ячейки из двуокиси циркония,

стабилизированной Y_2C_3 / E. Sugimoto, S. Kuwata, Z. Kozuki // Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.). – 1981. – 97. – № 1125. – P. 1199–1203.

509. Трофимов, Е.А. Анализ процессов взаимодействия в системе Pb–Ag–Zn / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2005. – № 3(43) – С. 60–62.

510. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Pb–Ag–Zn / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4 – С. 7–10.

511. Guertler, W. Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde III. Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel. Das ternäre System Nickel–Blei–Schwefel / W. Guertler, H. Schack // Met. Erz. – 1923. – V. 20. – P. 361–365.

512. Nishimura, H. Influence of sulfur on copper-lead alloys / H. Nishimura, S. Ando // Suiyokaishi, Vol. 5, 1928, p 696–706

513. Miller, E. Retrograde Solubility in Semiconducting Intermetallic Compounds. Liquidus Curves in the Pb–S, Pb–Se, and Pb–Te Systems / E. Miller, K.L. Komarek // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – P. 832–840.

514. Kullerud, G. The Lead-sulfur system / G. Kullerud // American Journal of Science. – 1969. – V. 267A, № 2. – P. 233–256.

515. Володченко, С.Н. Исследование расплавов системы Pb–PbS / С.Н. Володченко, Г.В. Инденбаум, А.Д. Васкевич, В.Г. Яковлева, А.В. Ванюков // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1983. – 19. – № 3. – С. 344–346.

516. Lin, J.C. The Pb–S (Lead-Sulfur) System / J.C. Lin, R.C. Sharma, Y.A. Chang // Bulletin Alloy Phase Diagrams 1986. – V.7, № 4. – P.374–381.

517. Копылов, Н. И. Система Pb–PbS / Физико-химический анализ неорганических систем / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский // Журнал неорганической химии. – 1998. – Т. 43, N 8. – С. 1392–1394.

518. Rytönen, T. Thermodynamics of Pb–S solutions / T. Rytönen, M. Pelto, A. Taskinen // Scand. J. Met. – 1986. – 15. – № 2. – P. 73–76.

519. Мейерович, Е. В. Термодинамика сульфида свинца / Е.В. Мейерович, Ю.М. Иванов, А.В. Ванюков // Моск. ин-т стали и сплавов. – М., 1978. – 11 с. (Рукопись деп. в ин-те Цветметинформ. 14 авг. 1978 г. № 389).

520. Schuhmann, R. Thermodynamics of converting lead sulfide / R. Schuhmann, Chen Pei-Chen, P. Palanisamy, D.H.R. Sarma // Met. Trans. – 1976. – B7. – № 1. – P. 95–101.

521. Спитченко, В.С. Исследования равновесия в системе свинец-штейн / В.С. Спитченко, Н.К. Досмухамедов, С.В. Пономарев // Комплекс. использ. минерал. сырья. – 1986. – № 5. – С. 69–73.
522. Мейерович, Е.В. Определение активности свинца на серном краю области гомогенности галенита / Е.В. Мейерович, Ю.М. Иванов. – 1978. – 7 с. (Рукопись деп. в ин-те «Цветметинформ.», 2 апр. 1978 г. № 361).
523. Нестеров, В.Н. Активность свинца в сульфидных расплавах // В.Н. Нестеров, Р.А. Исакова, А.С. Шендяпин // Ж. физ. химии. – 1969. – 43. – № 12. – С. 3181–3183.
524. Адзума, К. Активность сульфида свинца в системах: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$, $\text{FeS}-\text{PbS}$, и $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{FeS}$ / К. Адзума, С. Гото, Н. Такэбэ // Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.). – 1968. – 84. – № 959. – С. 367–369.
525. Адзума, К. Термодинамика PbS в жидком медном штейне. Сообщ. 1 / К. Адзума, С. Гото, Н. Такэбэ // Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.). – 1970. – 86. – № 981. – С. 35–40.
526. Якушин, М.В. Исследование скорости окисления сплавов $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ / М.В. Якушин, Л.Г. Скорнякова, А.Н. Квятковский, Н.С. Гришанкина, И.И. Пензимонж // Комплекс. использ. минеральн. сырья. – 1978. – № 2. – С. 46–49.
527. Goto, S. Активность Cu , Pb и S в расплаве $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{S}$ при 1473 К / S. Goto, O. Ogawa // Нихон когё кайси (J. Mining and Met. Inst. Jap.). – 1983. – 99. – № 1150. – Р. 1061–1065.
528. Володченко, С.Н. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{S}$ при 1473 К / С.Н. Володченко, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков // Моск. ин-т стали и сплавов. – М., 1982. – 16 с. (Рукопись деп. в ЦНИИЭИцветмет 20 апр. 1982 г., № 909цм-Д82).
529. Choudary, U.V. A thermodynamic analysis of the copper-lead-sulfur system at 1473 K / U.V. Choudary, Y.E. Lee, Y.A. Chang // Met. Trans. – 1977. – B8. – № 4. – Р. 541–546.
530. Спитченко, В.С. Растворимость свинца в псевдобинарных системах $\text{Fe}-\text{PbS}$ и $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ / В.С. Спитченко, Н.А. Исаков, И.А. Онаев // Комплекс. использ. минерал. сырья. – 1989. – № 10. – С. 57–60.
531. Grant, R.M. A thermodynamic study of dilute sulfur and $\text{Cu}-\text{S}$ solutions in lead / R.M. Grant, B. Russel // Met. Trans. – 1970. – 1. – № 1. – Р. 75–83.
532. Belis, F. Decopperizing lead with sulfur. Influence of deficient sulfides / F. Belis, W. Verwimp, J.R. Roos // Met. Trans. – 1976. – B7. – № 1. – Р. 149–150.
533. Устимов, А.М. Исследование процесса тонкого обезмеживания свинца / А.М. Устимов, М.П. Смирнов, Н.Б. Табынбаев // Цветные металлы – 1989. – № 7. – С. 74–78.
534. Трофимов, Е.А. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Pb}-\text{Cu}-\text{S}$ // Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова // Труды XII Российской конференции “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.

535. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1984 году / Редкол.: Белов А. Ф. (гл. ред.) и др. М.: ВИНТИ, 1986.

536. Johto, H. Phase stabilities and thermodynamic assessment of the system Cu–Pb–S / H. Johto, P. Taskinen // *Minerals Engineering*. – V. 42. – 2013. – March. – P. 68–75.

537. Taskinen, A.I. Thermodynamics of slags in direct lead smelting / A.I. Taskinen, L.M. Toivonen, T.T. Talonen // 2nd Int. Symp. Met. Slags and Fluxes, Fall Extract. and Process Met. Meet., Lake Tahoe, Nev., Nov. 11–14, 1984. – Warrendale, Pa, 1984. – P. 741–756.

538. Schlesinger, M.E. PbO solubility in lead-blast furnace slags / M.E. Schlesinger, D.C. Lynch // *Met. Trans.*. – 1986. – B 17. – № 1–4. – P. 817–827.

539. Васкевич, А.Д. Исследование равновесия в системе свинец–шлак–газовая фаза / А.Д. Васкевич, С.Н. Володченко, М.Л. Сорокин, А.В. Ванюков // *Цветные металлы* – 1983. – № 8. – С. 31–35.

540. Szwarc, R. The Diffusivity and Solubility of Oxygen in Liquid Lead from Electrochemical Measurements / R. Szwarc, K.E. Oberg, R.A. Rapp // *High Temperature Science*. – 1972. – 4. – P. 347–356.

541. Волков, А.Н. Исследование термодинамических свойств систем Pb+PbO и Sn+SnO с помощью твердоэлектродных гальванических элементов / А.Н. Волков, Л.Н. Заворохин, Ю.И. Пинженин, М.А. Борисполец // *Автоматиз. произв. процессов важнейш. направление ресурсосбережений в цв. металлургии*. Вып. 33. – М., 1989. – С. 4–11.

542. Казенас, Е.К. Термодинамика процессов испарения, диссоциации и газофазных реакций в парах над системой Pb–O / Е.К. Казенас, А.А. Петров // *Металлы*. – 1996. – № 4. – С. 22–27.

543. Мартынов, П.Н. Растворимость кислорода в расплавах свинца и эвтектики 44,5% Pb–55,5% Bi / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Г.В. Гулевский, А.Ю. Чабань // *Труды 10 Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. Т. 2. Экспериментальные исследования металлических расплавов. – Екатеринбург, Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2001. – С. 188–189.

544. Conochie, D.S. Oxygen solubility in molten lead / D.S. Conochie, C. Ebiogwu, D.G.C. Robertson // *Trans. Inst. Mining and Met.* – 1984. – C93. – March. – P. 45–48.

545. Taskinen, A. Oxygen–metal (Ag, Au, Bi, Cu, In, Ni, Sb, Sn, Te) interactions in dilute molten lead alloys / A. Taskinen // *Acta polytech scand. Chem. incl. Met. Ser.* – 1981. – № 146. – 44 pp.

546. Paulin, A. Uporaba kisika pri rafinaciji svinca – Vpihovanje plina v talino / A. Paulin // Rud.–met. zb.– 1989. – 36. – № 3. – P. 479–491.
547. Paulin, A. Uporaba kisika pri rafinaciji svinca. Termodinamicne osnove / A. Paulin // Rud.–met. zb.– 1989. – 36. – № 1. – P. 17–27.
548. Kozuka, Z. Распределение сурьмы между жидкими Pb и расплавом системы PbO–SiO₂ / Z. Kozuka, Y. Hirato, K. Kuroda // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1973. – 37. – № 9. – С. 1038–1044.
549. Taskinen, A. Activity coefficient of oxygen in Pb–Bi and Pb–Sb melts / A. Taskinen // Z. Metallk.. – 1982. – 73. – № 3. – P. 163–168.
550. Otsuka, S. Activity of oxygen in liquid Pb–Sb alloys determined by a modified coulometric titration method / S. Otsuka, Y. Kurose, Z. Kozuka // Z. Metallk.. – 1984. – 75. – № 1. – P. 46–52.
551. Трофимов, Е.А. Исследование составов фаз, образующихся в системе Bi–Ag–Zn / Е.А. Трофимов, Г. Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Металлургия”. – 2011. – № 14(231). – С. 8–11.
552. Белоусова, Н.В. Расчет термодинамических свойств висмутатов свинца / Н.В. Белоусова, Е.О. Архипова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2009. – V. 3. – № 2. – P. 254–258.
553. Трофимов Е.А. Экспериментальное изучение результатов процесса образования сложных фаз в ходе взаимодействия компонентов расплавов на основе висмута / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2012. – № 3. – С. 37–43.
554. Wang, P.L. Phase relation of Bi₂O₃–SnO₂ system and crystal growth of Bi₂Sn₂O₇ and its ceramic preparation / P.L. Wang, J.C. Liu, G.B. Cao, J.D. Wu, D.Y. Li. – Journal of The Chinese Ceramic Society. – 1982. – V. 10. – № 2. – P. 141–145.
555. Coffeen, W.E. Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates / W.E. Coffeen. – Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – V.36. – № 7. – P. 207–214.
556. Дергачёва, Н.П. Олово: Химическая энциклопедия: Т.3. / Н.П. Дергачёва, гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Большая российская энциклопедия. – 1992. – С. 382–384.
557. Трофимов, Е.А. Исследование фазовых равновесий, реализующихся в системе Sn–Al–Sb в условиях существования металлического расплава / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 76–82.
558. Бурылев, Б.П. О применении теории регулярных растворов к жидким сплавам кремния с элементами II–V периодов / Б. П. Бурылев // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 1963. – № 8. – С. 35–40.
559. Predel, B. Constitution and Thermodynamics of the Antimony-Tin System / B. Predel, W. Schwermann. – Journal of the Institute of Metals. – 1971. – V. 99. – P. 169–173.

Значения использованных термодинамических параметров

Таблица 1.

Параметры теории субрегулярных ионных расплавов (Дж/моль)

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	CaO	– 25 323	– 9573	11 354
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
NiO(ж)	SiO ₂ (ж)	29 500	20 000	72 000
NiO(ж)	CaO(ж)	3272	– 30 000	– 41 596
NiO(ТВ)	CaO(ТВ)	45 246	65 000	42 057

Таблица 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 3.

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %	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	$(\text{ZnO}) = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]} / a_{(\text{ZnO})}$	$- 11\,491 / T + 5,838$
16	$ \text{ZnO} = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]}$	$- 14\,333 / T + 7,102$

1	2	3	4
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	$(\text{CoO}) = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]} / a_{(\text{CoO})}$	$-8277 / T + 4,403$
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}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Si}]} a_{[\text{Fe}]}^2$	$-64\,854 / T + 21,996$
33	$0,5\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5}$	$-4451 / T + 0,336$

1	2	3	4
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	$[Ca] = \{Ca\}$	$K = p_{\{Ca\}} / a_{[Ca]}$	$-7776 / T + 7,601$
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	$(CuPO_3) = Cu + [P] + 3[O]$	$K = a_{[O]}^3 a_{[P]} / a_{(CuPO_3)}$	$-46\,494 / T + 23,443$
46	$ CuPO_3 = Cu + [P] + 3[O]$	$K = a_{[O]}^3 a_{[P]}$	$-46\,952 / T + 23,745$
47	$\{P_4O_{10}\} = 4[P] + 10[O]$	$K = a_{[O]}^{10} a_{[P]}^4 / p_{\{P_4O_{10}\}}$	$-94\,804 / T + 47,742$
48	$ Zn_2SnO_4 = 2[Zn] + [Sn] + 4[O]$	$K = a_{[Zn]}^2 a_{[Sn]} a_{[O]}^4$	$-51\,418 / T + 26,127$

Таблица 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}	$(-90-5 \times 10^7 [Ca]) / T$	e_{Ca}^O	$(-225-12,5 \times 10^7 [Ca]) / T$
e_O^{Mg}	$(-200-4 \times 10^8 [Mg]) / T$	e_{Mg}^O	$(-304-6,08 \times 10^8 [Mg]) / T$
e_O^{Fe}	$(-50,1-368,3[Fe]+73,7[Fe]^2-4,42[Fe]^3) / T$		
e_{Fe}^O	$(-175,3-1288,9[Fe]+257,8[Fe]^2-15,47[Fe]^3) / T$		

Таблица 5.

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов кобальтового расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{CoO}) = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CoO})}$	$-6463 / T + 3,37$
2	$ \text{CoO} = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-9090 / T + 4,56$
3	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$	$-36181 / T + 13,046$
4	$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]}$	$-36584 / T + 13,248$
5	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$-65832 / T + 21,942$
6	$ \text{CoAl}_2\text{O}_4 = \text{Co} + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}^2$	$-76888 / T + 26,808$
7	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$-4310 / T - 1,576$
8	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$-15693 / T + 3,659$

Таблица 6.

Температурные зависимости параметров взаимодействия компонентов кобальтового расплава

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

Таблица 7.

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов никелевого расплава

N	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас.%; p – давление, атм.	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{NiO})}$	$-10318 / T + 5,813$
2	$ \text{NiO} = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{ \text{NiO} }$	$-12966 / T + 7,000$
3	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$-5093 / T - 1,878$
4	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$-15433 / T + 2,852$
5	$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{(\text{CaO})}$	$-15489 / T + 3,969$
6	$ \text{CaO} = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{ \text{CaO} }$	$-19430 / T + 5,350$
7	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$-63924 / T + 21,027$
8	$ \text{NiAl}_2\text{O}_4 = [\text{Ni}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}^2$	$-74480 / T + 25,805$
9	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$	$-33467 / T + 12,338$
10	$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]}$	$-33870 / T + 12,540$
11	$ \text{Ni}_2\text{SiO}_4 = 2[\text{Ni}] + [\text{Si}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Si}]}$	$-60610 / T + 26,984$

Таблица 8.

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидком никеле

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-41,7 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$337 / T$	$e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$	$290 / T$	$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	$274 / T$
e_{O}^{Al}	$-82,6 / T$	e_{Al}^{O}	$-139,4 / T$	e_{C}^{C}	$395 / T$	e_{C}^{O}	$-120 / T$
e_{O}^{Ca}	$-69 / T$	e_{Ca}^{O}	$-172 / T$	e_{O}^{Si}	$-73,1 / T$	e_{O}^{C}	$-160 / T$
e_{Si}^{O}	$-127,8 / T$						

Таблица 9.

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

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мольные доли; p – давление, атм	Температурная зависимость, $\lg K$	
			3	4
1	2			
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	$(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10}) = [\text{Na}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$K = [\text{Na}] p_{\{\text{Cl}_2\}}^5 / a_{(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10})}$		$-126\,612 / T + 29,921$
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	$\{\text{Al}_2\text{O}\} = 2\text{Al} + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5} / p_{\{\text{Al}_2\text{O}\}}$	$-8920 / T - 2,580$
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	$(\text{K}_3\text{AlF}_6) = 3[\text{K}] + \text{Al} + 3\{\text{F}_2\}$	$K = a_{[\text{K}]}^3 p_{\{\text{F}_2\}}^3 / a_{(\text{K}_3\text{AlF}_6)}$	$-162\ 906 / T + 29,508$

Окончание табл. 9.

1	2	3	4
48	$ \text{MgO} = [\text{Mg}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]}^{0,5} p_{\{\text{O}_2\}}$	$-32\,687 / T + 6,447$
49	$ \text{MgAl}_2\text{O}_4 = [\text{Mg}] + 2\text{Al} + 2\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]}^2 p_{\{\text{O}_2\}}$	$-122\,803 / T + 23,588$
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\}$	$K = a_{[\text{Mg}]}^2 a_{[\text{Na}]}^{3,5} p_{\{\text{F}_2\}}$	$-197\,100 / T + 31,837$
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 10.

Параметры взаимодействия в жидком алюминии

№	ϵ_j^i	Температурная зависимость	№	ϵ_j^i	Температурная зависимость
1	$\epsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$	$-12\,700 / T + 10,025$	4	$\epsilon_{\text{Na}}^{\text{Mg}} = \epsilon_{\text{Mg}}^{\text{Na}}$	$125\,800 / T - 221,3$
2	$\epsilon_{\text{Na}}^{\text{Na}}$	$9512\,000 / T - 6627$	5	$\epsilon_{\text{K}}^{\text{Mg}} = \epsilon_{\text{Mg}}^{\text{K}}$	$-17\,150 / T - 8,8$
3	$\epsilon_{\text{K}}^{\text{K}}$	$67\,710\,000 / T - 46\,660$	6	$\epsilon_{\text{Na}}^{\text{K}} = \epsilon_{\text{K}}^{\text{Na}}$	$-5846\,190 / T + 3863$

Таблица 11.

Константы равновесия процессов взаимодействия свинцового расплава и сопряжённых фаз

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %	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	$(\text{Zn}) = [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Zn}]}$	$-1056 / T + 1,558$
7	$ \text{Cu} = [\text{Cu}]$	$K = a_{[\text{Cu}]}$	$-1830 / T + 1,830$
8	$ \text{Sb} = [\text{Sb}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}$	$-3340 / T + 8,345$
9	$(\text{Sb}) = [\text{Sb}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}$	$-2303 / T + 7,197$
10	$ \text{Au} = [\text{Au}]$	$K = a_{[\text{Au}]}$	$-188 / T + 1,700$
11	$ \text{Au}_2\text{Pb} = 2 [\text{Au}] + \text{Pb}$	$K = a_{[\text{Au}]}^2$	$-788 / T + 3,983$
12	$ \text{Au}_3\text{Zn} = 3 [\text{Au}] + [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}^3a_{[\text{Zn}]}$	$-4602 / T + 9,970$
13	$ \text{AuZn} = [\text{Au}] + [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}a_{[\text{Zn}]}$	$-2826 / T + 4,345$
14	$ \text{AuZn}_2 = [\text{Au}] + 2 [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}a_{[\text{Zn}]}^2$	$-5064 / T + 6,786$
15	$ \text{AuZn}_3 = [\text{Au}] + 3 [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}a_{[\text{Zn}]}^3$	$-7202 / T + 9,248$
16	$ \text{AuZn}_4 = [\text{Au}] + 4 [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}a_{[\text{Zn}]}^4$	$-9140 / T + 11,458$
17	$ \text{AuZn}_7 = [\text{Au}] + 7 [\text{Zn}]$	$K = a_{[\text{Au}]}a_{[\text{Zn}]}^7$	$-15354 / T + 19,728$
18	$ \text{PbS} = \text{Pb} + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{S}]}$	$-4409 / T + 3,768$
19	$ \text{Cu}_2\text{S} = 2 [\text{Cu}] + [\text{S}]$	$K = a_{[\text{Cu}]}^2a_{[\text{S}]}$	$-6891 / T + 5,086$
20	$ \text{PbO} = \text{Pb} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-4327 / T + 4,723$
21	$ \text{ZnO} = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{Zn}]}a_{[\text{O}]}$	$-12748 / T + 7,211$
22	$ \text{Sb}_2\text{O}_3 = 2 [\text{Sb}] + 3 [\text{O}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}^2a_{[\text{O}]}^3$	$-22267 / T + 27,629$
23	$ \text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 = \text{Pb} + 2 [\text{Sb}] + 4 [\text{O}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}^2a_{[\text{O}]}^4$	$-27653 / T + 33,007$
24	$ 3 \text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 = 3 \text{Pb} + 2 [\text{Sb}] + 6 [\text{O}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}^2a_{[\text{O}]}^6$	$-37366 / T + 43,108$
25	$ 5 \text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 = 5 \text{Pb} + 2 [\text{Sb}] + 8 [\text{O}]$	$K = a_{[\text{Sb}]}^2a_{[\text{O}]}^8$	$-46550 / T + 52,882$

Таблица 12.

Параметры взаимодействия первого порядка в свинцовом расплаве

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$4132000/T - 3257$	$e_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}$	$-174 / T + 0,128$	$e_{\text{Zn}}^{\text{Au}}$	$-3,8/T + 0,0027$
e_{S}^{S}	$1576/T - 1,39$	$e_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$	$38 / T + 0,004$	$e_{\text{Au}}^{\text{Zn}}$	$-11,45/T + 0,00813$
$e_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$	$-408/T + 0,295$	$e_{\text{Sb}}^{\text{Sb}}$	$70,12/T - 0,0464$	$e_{\text{Zn}}^{\text{Ag}}$	$-76 / T + 0,054$
$e_{\text{Au}}^{\text{Au}}$	$-1,876/T - 0,00305$	e_{Sb}^{O}	$-566,4/T + 0,213$	$e_{\text{Ag}}^{\text{Zn}}$	$-128 / T + 0,084$
e_{S}^{Cu}	$-1596/T + 1,265$	e_{O}^{Sb}	$-74,4/T + 0,028$	e_{O}^{Zn}	$-0,01$
e_{Cu}^{S}	$-3192/T + 2,530$	e_{Zn}^{O}	$-0,04$		

Текст файла для расчета ПРКМ системы Cu – Ni – O

Тройная точка

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

Given

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

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

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

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

$$\begin{array}{ll} \text{cu2o} + \text{nio} = 1 & \text{ncu} = \frac{2 \cdot \text{cu2o}}{2 \cdot \text{cu2o} + \text{nio}} \\ \text{ncu} + \text{nni} = 1 & \end{array}$$

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

Линия равновесия между двумя твёрдыми фазами (Cu₂O и NiO)

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

Given

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

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

$$\text{Fricfac}(tt) := \text{Find}(oo, hh)$$

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

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

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

$$\left[\left(\frac{-630}{tt1} + .327 \right) \cdot oo1 + \left(\frac{-38}{tt1} + 0 \right) \cdot hh1 + \log(oo1) \right] + \left[\left(\frac{63}{tt1} \right) \cdot hh1 + \left(\frac{-139}{tt1} + 0 \right) \cdot oo1 + \log(hh1) \right] \dots = 0$$

$$+ \left[-\log(nni1) + \frac{3 \cdot ncu1^2 \cdot nni1^2 \cdot Q1222 + ncu1^2 \cdot nni1 \cdot (2 - 3 \cdot nni1) \cdot Q1122 + ncu1^3 \cdot (1 - 3 \cdot nni1) \cdot Q1112}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt1} \right] \dots$$

$$+ \left(\frac{7156}{tt1} - 5.178 \right)$$

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

$$\left(\frac{-630}{tt1} + .327 \right) \cdot oo1 + \left(\frac{-38}{tt1} + 0 \right) \cdot hh1 + \log(oo1) - \left(\frac{-3140}{tt1} + 2.250 \right) \dots = 0$$

$$+ \left[-2 \log(ncu1) + 2 \frac{[3 \cdot ncu1^2 \cdot nni1^2 \cdot Q1112 + ncu1 \cdot nni1^2 (2 - 3 \cdot ncu1) \cdot Q1122 + nni1^3 (1 - 3 \cdot ncu1) \cdot Q1222]}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot tt1} \right]$$

$$\text{Fricfac}(tt1) := \text{Find}(oo1, hh1, ncu1, nni1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Fricfac}(tt2) := \text{Find}(oo2, hh2, ncu2, nni2)$$

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

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

Изотермы для равновесия с твёрдым оксидом никеля

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

Given

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

$$\text{Fricfac}(t, o) := \text{Find}(h)$$

$$i := 1 .. 9$$

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

$$j := 0 .. 1000$$

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

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

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

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

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

Given

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{-630}{t2} + .327 \right) \cdot o2 + \left(\frac{-38}{t2} + 0 \right) \cdot h2 + \log(o2) \right] + \left[\left(\frac{63}{t2} \right) \cdot h2 + \left(\frac{-139}{t2} + 0 \right) \cdot o2 + \log(h2) \right] \dots = 0 \\ & + \left(\frac{7156}{t2} - 5.178 \right) \dots \\ & + \left[-\log(\text{nni3}) + \frac{3 \cdot \text{ncu3}^2 \cdot \text{nni3}^2 \cdot Q1222 + \text{ncu3}^2 \cdot \text{nni3} \cdot (2 - 3 \cdot \text{nni3}) \cdot Q1122 + \text{ncu3}^3 \cdot (1 - 3 \cdot \text{nni3}) \cdot Q1112}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot t2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-630}{t2} + .327 \right) \cdot o2 + \left(\frac{-38}{t2} + 0 \right) \cdot h2 + \log(o2) - \left(\frac{-3140}{t2} + 2.250 \right) \dots = 0 \\ & + \left[-2\log(\text{ncu3}) + 2 \frac{3 \cdot \text{ncu3}^2 \cdot \text{nni3}^2 \cdot Q1112 + \text{ncu3} \cdot \text{nni3}^2 (2 - 3 \cdot \text{ncu3}) \cdot Q1122 + \text{nni3}^3 (1 - 3\text{ncu3}) \cdot Q1222}{-2.303 \cdot 8.31 \cdot t2} \right] \end{aligned}$$

$$\text{ncu3} + \text{nni3} = 1$$

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

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

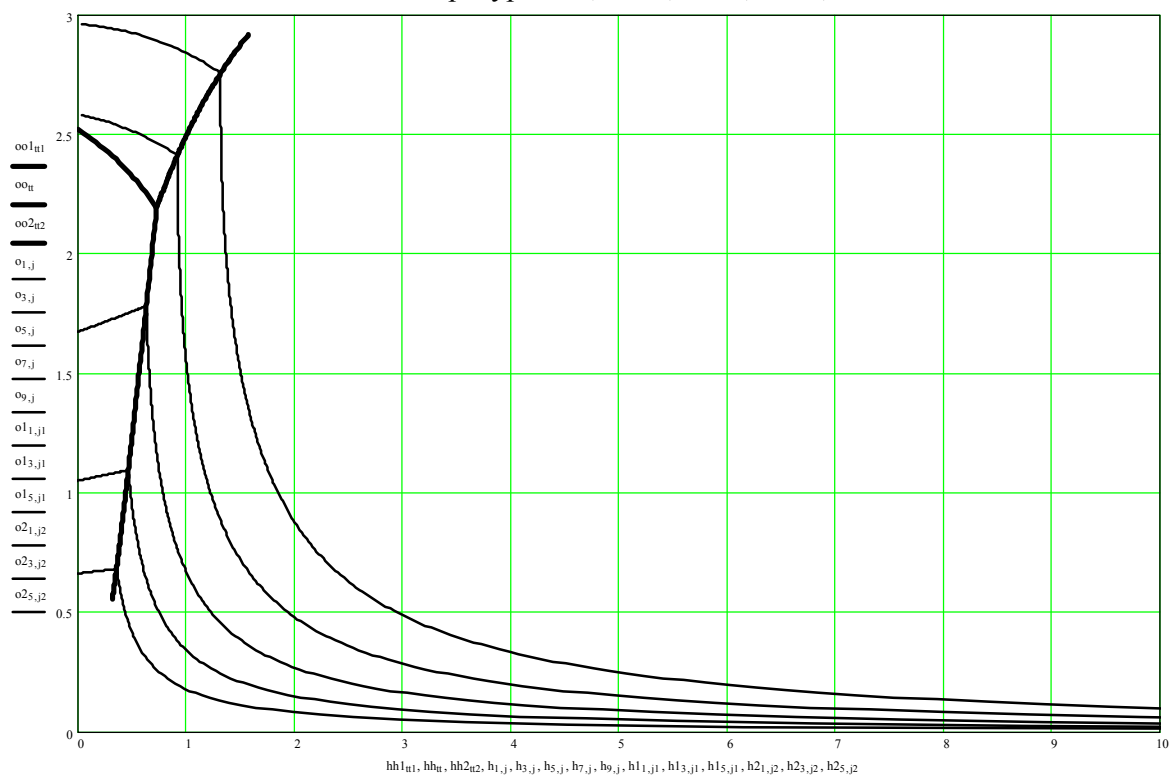
$$d_i := \begin{cases} 0.001 & \text{if } t2_i > 1515 \\ hh1(t2_i) & \text{if } t2_i < 1515 \end{cases}$$

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

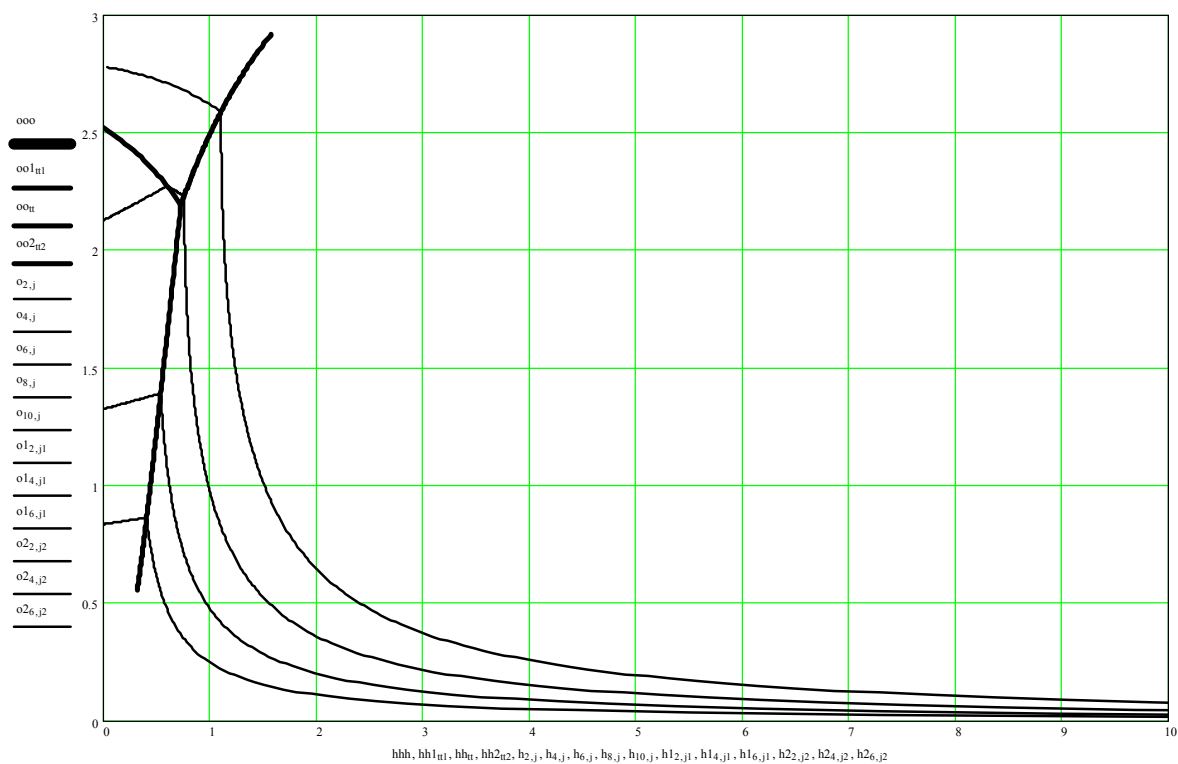
$$h2_{i,j2} := d_i + f_{i,j2}$$

$$\begin{pmatrix} o2_{i,j2} \\ \text{ncu3}_{i,j2} \\ \text{nni3}_{i,j2} \end{pmatrix} := \text{Fricfac}(t2_i, h2_{i,j2})$$

ПРКМ системы Cu-Ni-O. Изотермы для температур 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 С.



ПРКМ системы Cu-Ni-O. Изотермы для температур 1125, 1175, 1225, 1275 С.



**Методика экспериментального исследования результатов процесса взаимодействия
компонентов металлического расплава
(на примере системы Cu–Sn–O)**

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов в ходе настоящего исследования использованы модификации методики, описанной Д.Я. Поволоцким, и основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле, в условиях градиента концентрации примесей.

Многообразие исследованных в ходе настоящей работы систем обусловило достаточно большое количество вариантов методики исследования. В зависимости от особенностей конкретной системы менялись:

- тип печи, в которой осуществлялась выплавка образцов для микроскопического изучения;
- состав атмосферы, в которой проводилась выплавка образцов;
- температура, при которой проводилась выплавка образцов;
- материал, размеры и форма тигля в котором выплавлялись образцы;
- порядок и способ введения примесей в основной металлический расплав;
- время выдержки металлического расплава между расплавлением шихты и нанесением на поверхность металлического зеркала добавки необходимого вещества;
- время изотермической выдержки металла в контакте с добавкой;
- способ и скорость охлаждения металла;
- специфические меры, предпринимаемые для защиты образца от протекания нежелательных процессов (использование покровных флюсов, крышек на тигли и пр.);
- методика приготовления шлифов образцов.

От эксперимента к эксперименту менялся состав шихты.

Рассмотрим вариант методики, применявшейся для исследования системы Cu–Sn–O.

Опытные плавки проводились в печи сопротивления с фехрелевым нагревателем. Печь ПП-1,2-0,5 позволяет задавать требуемый уровень температуры (не выше 1200°C) и поддерживать его в течение необходимого времени. Контроль температуры осуществляется посредством платино-родиевой термопары.

В алуновдой пробирке (с внутренним диаметром 8–9 мм) расплавлялась шихта – медь (марки М00) с необходимым количеством олова (использовалось олово марки О1 п.ч.). Общее

количество шихты было таково, чтобы масса металлического расплава была порядка 10 грамм. Во избежание преждевременного окисления компонентов металлического расплава расплавление проводилось в восстановительной атмосфере, для чего в объёме печи были размещены куски графита (рис. А) и, кроме того, туда подавался (через смотровое отверстие, посредством алундовой трубки) углекислый газ из аппарата Киппа (скорость подачи газа, во избежание существенного охлаждения печи, не превышала один литр в час).

Расплавление металла осуществлялось в печи, нагретой до температуры 1200°C. С этой целью пробирка с шихтой помещалась в печь, печь закрывалась и выдерживалась до восстановления температуры в объёме до уровня 1200°C, а затем ещё 20 минут.

По завершении расплавления и выдержки, печь открывалась и, не вынимая пробирки с расплавом, на поверхность металлического зеркала в пробирку через медную воронку засыпался куприт (Cu_2O , ч.д.а., массой порядка 0,9 г).

После этого печь закрывалась, выдерживалась до восстановления температуры до уровня 1200°C (на это требовалось около 80 секунд), а затем ещё 2 минуты.

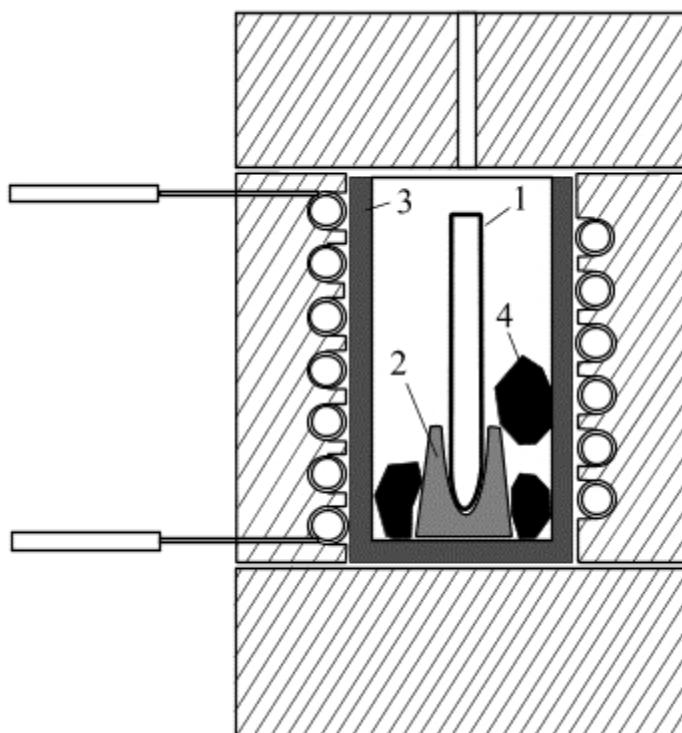


Рис. А. Рабочий объём печи ПП-1,2-0,5 в разрезе:

- 1 – алундовая пробирка, 2 – подставка для пробирки,
3 – алундовый стакан, 4 – куски графита

Следует сказать, что вопрос о целесообразном сроке изотермической выдержки образцов после добавления Cu_2O стал предметом предварительного экспериментального исследования. Необходимо, чтобы промежуток времени оказался достаточен для распространения кислорода в объеме металла, но при этом не произошло насыщение кислородом всего объема металла. В идеальном случае содержание кислорода должно меняться от максимума в месте контакта металла с купритом до нуля в нижней точке пробирки. Поскольку на отсутствие конвективного переноса кислорода в металле в данных условиях эксперимента рассчитывать не приходится, использование для определения времени выдержки литературных данных о параметрах диффузии в системе Cu-O не позволит получить корректный результат.

С целью определения оптимального времени выдержки после введения куприта были выплавлены шесть образцов металла, каждый массой около 10 г. с различным временем выдержки после засыпания Cu_2O и восстановления температуры до 1200 °С и до закалки образца в воде. Время выдержки составляло 0, 1, 2, 4, 8 и 16 минут. Микроскопическое исследование продольных шлифов (длина каждого составляла порядка 20–23 мм) показало, что в двух средних образцах понижение содержания кислорода (которое оценивалось по площади, занимаемой кислородосодержащими включениями) происходит достаточно плавно, и так, что в нижней части слитков (уже на глубине порядка 15 мм) кислородосодержащие включения не регистрируются. В первых двух образцах проникновение кислорода в объем слитка ограничилось верхними 3–6 мм. В образцах с выдержкой 8 и 16 минут кислородосодержащие включения регистрируются на всем протяжении шлифов. Таким образом, оптимальное время выдержки составляет около 2–4 минут.

Выбор порядка и способа введения примесей в состав металла также не был случайным. В частности, изучалась возможность добавления элемента раскислителя (или кусочков его медной лигатуры) на поверхность расплавленного металла, содержащего кислород (по аналогии с экспериментами, описанными в работе Д.Я. Поволоцкого). Результаты проведенных по такой схеме экспериментов нельзя считать вполне удовлетворительными. Исследование шлифов показало, что в таком случае происходит резкое разграничение слитка на кислородосодержащую зону и зону с повышенным содержанием раскислителя. Обе этих зоны разделены слоем образующегося при взаимодействии оксида, который препятствует диффузии элементов между зонами. В случае применения ранее описанной схемы такого не происходит и в ходе изучения шлифа можно наблюдать включения, соответствующие различному соотношению концентраций примесей основного металла. Засыпание Cu_2O на поверхность металлического зеркала имеет ещё и то преимущество, что, как известно, плотность куприта заметно меньше плотности металлического расплава, что препятствует погружению добавленного вещества в расплав.

Особой проблемой, связанной с изучением систем с участием Cu_2O , является выбор материала тигля, в котором происходит реакция. Оксид меди при высоких температурах – сильный окислитель, что делает невозможным использование большинства металлов и графита. С другой стороны, оксид меди достаточно легкоплавок и в жидком состоянии хорошо растворяет тугоплавкие оксиды, которые могут быть использованы для изготовления посуды (например, CaO , Al_2O_3 , MgO). Всё это, хотя и в меньшей степени относится к медным расплавам, включающим существенные количества растворённого кислорода. Материал тигля в условиях присутствия кислорода в медном расплаве может оказать существенное влияние на состав металла. Поэтому вариант, позволяющий максимально ограничить площадь и время контакта оксида меди и кислородосодержащего металла с огнеупорным материалом, наиболее предпочтителен.

Для введения Cu_2O в системы на основе меди в ходе ранних экспериментов использовались капсулы, свёрнутые из медной фольги, однако впоследствии такой вариант был признан нецелесообразным. Непосредственное засыпание порошка Cu_2O на поверхность металлического зеркала позволяет обеспечивать более плотный и равномерный контакт оксида с металлом, позволяет уменьшить временное понижение температуры металла, связанное с введением более холодной добавки, позволяет упростить процедуру проведения эксперимента и предотвратить возможное загрязнение металла примесями, содержащимися в фольге.

По прошествии двух минут после добавления куприта и восстановления температуры печь открывалась, пробирка (тигель) вынималась из печи и охлаждалась в воде. В дальнейшем пробирка разбивалась и слиток металла (покрытый сверху слоем куприта) освобождался от остатков алунда. Из слитков готовились продольные микрошлифы, полировались и изучались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии для проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа фирмы «Oxford Instruments». При удачном ходе эксперимента вдоль оси шлифа фиксируется набор включений, образовавшихся при различных концентрациях компонентов металла. Форма включений, их состав и последовательность расположения позволяют сделать предположения о механизме и условиях образования этих включений.

Разумеется, следует с осторожностью подходить к интерпретации результатов исследований такого рода. На состав включений существенное влияние оказывают кинетические характеристики протекающих в системе процессов.

Помимо собственной скорости реакций взаимодействия компонентов металлического расплава, на процесс и результаты образования включений влияют скорости диффузии взаимодействующих в условиях градиента концентраций компонентов.

Особую роль при образовании включений играют процессы, протекающие в ходе кристаллизации металла.

В.И. Явойским была предложена классификация эндогенных неметаллических включений в металле в зависимости от времени, причин и условий их образования. Включения подразделяются на первичные, вторичные, третичные и четвертичные.

Первичные включения образуются в жидком металле, когда концентрации примесей металла превышают предельные для данных условий значения (например, выше соответствующей изотермы на ПРКМ) и в результате протекают химические реакции, сопровождающиеся образованием нерастворимых в жидком металле продуктов взаимодействия и выделением их из металла в виде включений.

Вторичные включения выделяются в процессе охлаждения жидкого металла от температуры, при которой произошло образование первичных включений до температуры кристаллизации. Уменьшение температуры приводит к уменьшению растворимости компонентов металлического расплава, избыток которых выделяется в виде вторичных включений.

Третичные включения выделяются при кристаллизации металла. Их образование связано с тем, что при переходе металла из жидкого состояния в кристаллическое происходит скачкообразное понижение растворимости в нем ряда примесей, включая кислород, серу и др.

Четвертичные включения образуются при охлаждении затвердевшего металла от температуры кристаллизации до комнатной. Выделение таких включений связано с тем, что в твердом металле при понижении температуры растворимость примесей уменьшается.

С точки зрения экспериментальной проверки рассчитанных в процессе работы диаграмм интерес представляют первичные и вторичные включения. Металлографическое изучение шлифа металла даёт общую картину встречающихся включений всех перечисленных типов, а, кроме того, экзогенных включений.

Относительно надёжные выводы о том, при каких обстоятельствах образовались те или иные включения позволяет делать комплексный анализ, учитывающий следующие факторы:

- 1) размер включений (включения, образовавшиеся в жидком металле, по очевидным причинам часто значительно более крупны, чем третичные и четвертичные включения);
- 2) форму включений и их химический состав (так сферическая форма крупных включений относительно тугоплавких веществ указывает на их образование в жидком металле);
- 3) форму включений и их расположение относительно зёрен металла и других включений;
- 4) однородность или неоднородность химического состава включений;
- 5) равномерность распределения включений в объёме металла.

Говоря о системах на основе меди, в условиях заметного содержания кислорода необходимо, в частности, учитывать крайне малую растворимость кислорода в твёрдой меди и значительную растворимость в жидкой. В результате, в процессе кристаллизации медного расплава выделяются кислородосодержащие включения Cu_2O или эвтектики $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$. Необходимо учитывать образование таких включений и отличать их от включений на основе Cu_2O , присутствовавших уже в жидком металле. Как правило, это несложно, поскольку эти типы включений существенно отличаются размерами.

Необходимо с осторожностью оценивать факторы, приводящие к гетерогенизации включений, наблюдаемых при микроскопическом изучении закалённого металла. Причинами такой гетерогенизации могут быть как процессы ликвации, протекающие в ходе кристаллизации сложного по составу жидкого включения, так и выделение избытка растворённых веществ из металлического расплава на поверхность включения в ходе кристаллизации металла. В сложных случаях для реконструкции состава включений, существующих в жидком металле, могут использоваться модели неравновесной кристаллизации (в частности, модель Шейла

$$C_L = C_0(f_L)^{k-1} \text{ и } C_S = kC_0(1-f_S)^{k-1},$$

где k – коэффициент распределения компонента между твёрдой фазой и жидкостью, f_S и f_L – массовые доли твёрдой и жидкой фаз соответственно), позволяющие, опираясь на составы фаз в кристаллизовавшемся металле, попытаться определить состав включений, существовавших в металлическом расплаве.

Методика экспериментального исследования результатов процесса взаимодействия компонентов свинцового расплава

Методика экспериментального исследования системы Pb–Zn–Ag (а также систем Pb–Cu–S, Pb–Zn–O и Pb–Sb–O) предусматривала изучение состава включений, образующихся в свинце при различном соотношении растворённых в металле компонентов.

Готовились два раствора различных элементов в жидком свинце. Растворы цинка и серебра, меди и серы, цинка и кислорода, сурьмы и кислорода для исследования систем Pb–Zn–Ag, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O и Pb–Sb–O соответственно. При этом для защиты растворов серы, цинка и сурьмы от преждевременного окисления их выплавка осуществлялась под флюсом ZnCl_2 .

Первый раствор заливался до половины объёма в нагретую до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, и подогреваемую в ходе эксперимента во избежание охлаждения (в специальной печи, изготовленной из шамотной глины с нихромовым нагревателем, схема которой представлена на рис. Б), узкую стеклянную (или алундовую) пробирку (внутренний диаметр которой – 8 мм, а высота ~ 10 см). Спустя 5 минут, поверх первого раствора осторожно (во избежание быстрого перемешивания) подавался второй раствор, так, чтобы пробирка оказалась заполнена металлом на три четверти.

Спустя три минуты пробирка вынималась из печи и охлаждалась в воде.

Затем пробирка разбивалась, полученный слиток очищался от осколков и разрезался. Отшлифованная поверхность разрезов исследовалась посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV, с целью изучения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

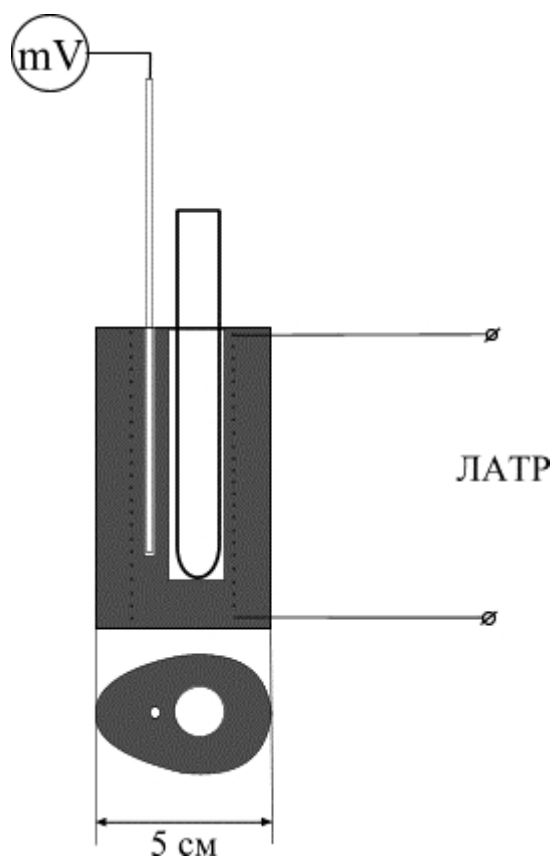


Рис. Б. Печь для экспериментов со свинцовым расплавом

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

