

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУС ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

О.В. Самойлова<sup>1</sup>, Г.Г. Михайлов<sup>1</sup>, Л.А. Макровец<sup>1</sup>,  
Е.А. Трофимов<sup>2</sup>, А.Ю. Сидоренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте,

<sup>3</sup> ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод», г. Кыштым

Проведен расчёт линий ликвидус диаграмм состояния бинарных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , а также расчёт поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ . В процессе термодинамического моделирования перечисленных систем было использовано приближение теории субрегулярных ионных растворов. В ходе моделирования были подобраны значения модельных параметров  $Q$ , уточнены термодинамические характеристики (температура плавления, теплота и энтропия плавления) соединения  $\text{CuAlO}_2$ , а также значения констант процессов перехода  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CuAlO}_2$  из твердого состояния в жидкое. Помимо построения диаграмм состояния, в ходе настоящей работы были рассчитаны активности компонентов расплавов систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  для условий, при которых существует оксидный расплав. В рассмотренных интервалах активности характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля. Полученные в результате расчёта значения активности оксида алюминия хорошо совпадают с литературными экспериментальными данными. Построение поверхности ликвидус для тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  позволило определить координаты точек невариантных превращений, реализующихся в системе. Результаты термодинамического моделирования показывают, что в тройной системе реализуется равновесие «оксидный расплав – чистый твердый оксид меди – чистый твердый оксид алюминия», которое нехарактерно для бинарной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты работы могут быть использованы в ходе анализа производства циркониевых бронз, а также для анализа поведения шлаков индустрии меди и сплавов на ее основе в ходе взаимодействия таких шлаков с футеровкой печей.

*Ключевые слова:* система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ; термодинамическое моделирование; диаграммы состояния; шлаки производства меди и сплавов на ее основе.

Система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  представляет интерес как часть сложной многокомпонентной шлаковой системы, образующейся при производстве алюминиевых и циркониевых бронз. Цирконий используется при плавке алюминиевых бронз как модификатор, улучшающий свойства медных сплавов (например, жаропрочность). А при производстве циркониевых бронз во избежание угара циркония металл предварительно хорошо раскисляют, например, алюминием [1]. Помимо этого исследование особенностей взаимодействия оксида меди с керамикой системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  актуально, так как такая керамика может использоваться в качестве огнеупора при производстве меди и сплавов на ее основе.

Для построения диаграммы состояния трехкомпонентной системы необходимы сведения и о диаграммах состояния бинарных систем. Поэтому целью данной работы стало проведение термодинамического моделирования линий ликвидус диаграмм состояния бинарных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , а также моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ .

Подробно методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем изложена в моногра-

фии [2]. Расчет опирается на координаты (состав и температура) наиболее надежно определенных характерных точек на диаграммах: точек эвтектических, перитектических, фазовых переходов и т. п. Для моделирования диаграмм состояния также необходимы сведения о температурах и теплотах плавления чистых веществ. Для исследуемых систем эти данные приведены в табл. 1.

Координаты линий ликвидус диаграмм состояния бинарных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  рассчитывались с помощью приближения теории субрегулярных ионных растворов, значения энергетических параметров теории приведены в табл. 2. Результаты моделирования представлены на рис. 1–3. Римскими цифрами на этих рисунках обозначены реперные точки, использованные при расчете.

Данных по диаграмме состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в литературе мало. В работе S.K. Misra и A.C.D. Chaklader [5] приводится лишь часть диаграммы состояния этой системы. Термодинамическое моделирование позволило описать линию ликвидус полностью (рис. 1). Помимо оксидов меди и алюминия в системе присутствует соединение  $\text{CuAlO}_2$ . Используемая методика расчёта позволила оценить некоторые термодинамические

Таблица 1

Данные о температурах и теплотах плавления веществ

Вещество	$T_m^\circ, ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H_{T_m}^\circ, \text{Дж/моль}$	Источник
$\text{Cu}_2\text{O}$	1242	64 300	[3]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2051	107 850	[4]
$\text{ZrO}_2$	2680	86 950	[4]

Таблица 2

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Система	Значения параметров		
	$Q_{1112}, \text{Дж/моль}$	$Q_{1122}, \text{Дж/моль}$	$Q_{1222}, \text{Дж/моль}$
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	+1050 ( $Q_{1112}$ )*	+42888 ( $Q_{1122}$ )*	+11313 ( $Q_{1222}$ )*
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$	-39940 ( $Q_{1113}$ )*	+18590 ( $Q_{1133}$ )*	-29628 ( $Q_{1333}$ )*
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	+18407 ( $Q_{2223}$ )*	-7177 ( $Q_{2233}$ )*	+16812 ( $Q_{2333}$ )*

\* См. формулы (1)–(4).

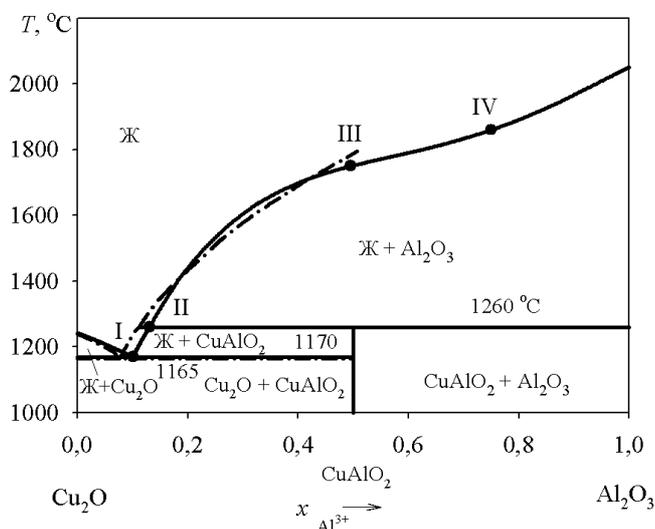


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ : сплошная линия – результаты моделирования по теории субрегулярных ионных растворов; штрихпунктир – литературные данные S.K. Misra и A.C.D. Chaklader [5]

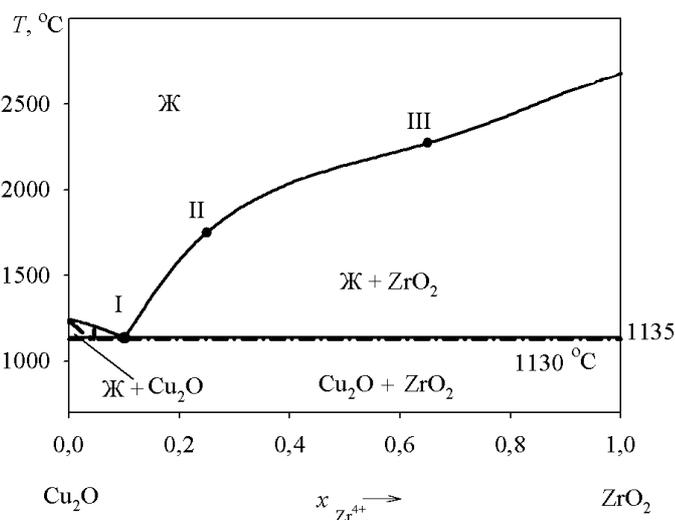


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ : сплошная линия – результаты моделирования по теории субрегулярных ионных растворов; литературные данные A.M.M. Gadalla и J. White [6] нанесены штрихпунктиром

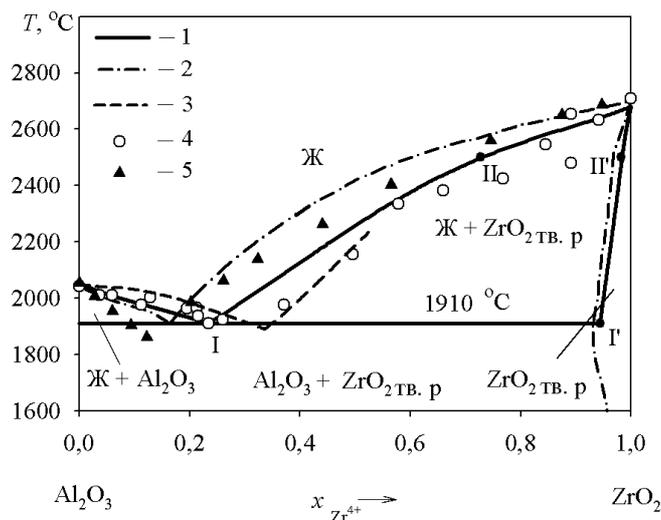


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ : 1 – результаты моделирования по теории субрегулярных ионных растворов (линия ликвидус) и теории регулярных ионных растворов (твердый раствор на основе  $\text{ZrO}_2$ ); 2 – справочные данные А.С. Бережного [7]; 3 – экспериментальные данные Н. Suzuki и др. [8]; 4 – экспериментальные данные G.R. Fischer и др. [9]; 5 – расчетные данные W. Tao и J. Zhanpeng [10]

характеристики этого соединения:  $T_m^\circ = 1260^\circ\text{C}$ ;

$$\Delta_m H_{T_m^\circ}^\circ = 106\,544 \text{ Дж/моль}; \Delta_m S_{T_m^\circ}^\circ = 42,73 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Сведения в литературе по диаграмме состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  также немногочисленны. Координаты точки эвтектики для этой системы представлены в работе А.М.М. Gadalla и J. White [6]. Результаты термодинамического моделирования позволили построить линию ликвидус для всего возможного интервала составов (рис. 2).

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  изучалась неоднократно [7–10]. Однако данные разных авторов по координатам точки эвтектики сильно расходятся (рис. 3). Координаты точки эвтектики меняются от 55 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и  $1890^\circ\text{C}$  [8] до 25 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и  $1862^\circ\text{C}$  [10]. За исходные данные для термодинамического моделирования были взяты данные [9] с координатами точки эвтектики 42,50 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и  $1910^\circ\text{C}$ .

В процессе расчета диаграммы состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  линия солидус, ограничивающая область существования твердого раствора на основе оксида циркония, была определена с использованием теории регулярных ионных растворов. Энергетический параметр теории, использованный при расчете,  $Q_{12} = +58610 \text{ Дж/моль}$ .

Для оценки адекватности проведенного термодинамического моделирования линий ликвидус были рассчитаны активности компонентов оксидного расплава для бинарных систем с оксидом меди. Результаты представлены на рис. 4–5. Расчеты проведены только для концентраций, при которых существует оксидный расплав. В рассмотренных интервалах  $a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$ ,  $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$  и  $a_{(\text{ZrO}_2)}$  характери-

зуются отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Данных по диаграмме состояния тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  в литературе нет. Расчет поверхности ликвидус диаграммы состояния этой системы в настоящей работе осуществлялся с использованием теории субрегулярных ионных растворов на основании данных, полученных при моделировании бинарных систем.

Для построения поверхности ликвидус тройной диаграммы состояния необходимы сведения не только об энергетических параметрах, характеризующих бинарные системы, но и значения перекрестных энергетических параметров для тройной системы. Эти значения можно оценить по формулам:

$$SQ = Q_{1112} + Q_{1122} + Q_{1222} + Q_{1113} + Q_{1133} + Q_{1333} + Q_{2223} + Q_{2333}; \quad (1)$$

$$Q_{1123} = (SQ + 3Q_{1112} + Q_{1122} - Q_{1222} + 3Q_{1113} + Q_{1133} - Q_{1333}) / 4; \quad (2)$$

$$Q_{1223} = (SQ + 3Q_{1222} + Q_{1122} - Q_{1112} + 3Q_{2223} + Q_{2233} - Q_{2333}) / 4; \quad (3)$$

$$Q_{1233} = (SQ + 3Q_{1333} + Q_{1133} - Q_{1113} + 3Q_{2333} + Q_{2233} - Q_{2223}) / 4. \quad (4)$$

Расчет с использованием данных табл. 2 позволил получить следующие значения:

$$Q_{1123} = -1141 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1223} = +34831 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1233} = +6703 \text{ Дж/моль}.$$

Необходимые для моделирования сведения о константах равновесия перехода твердых веществ в жидкое состояние приведены в табл. 3. Для простых веществ расчет производился по формуле (5), а для соединения – по формуле (6):

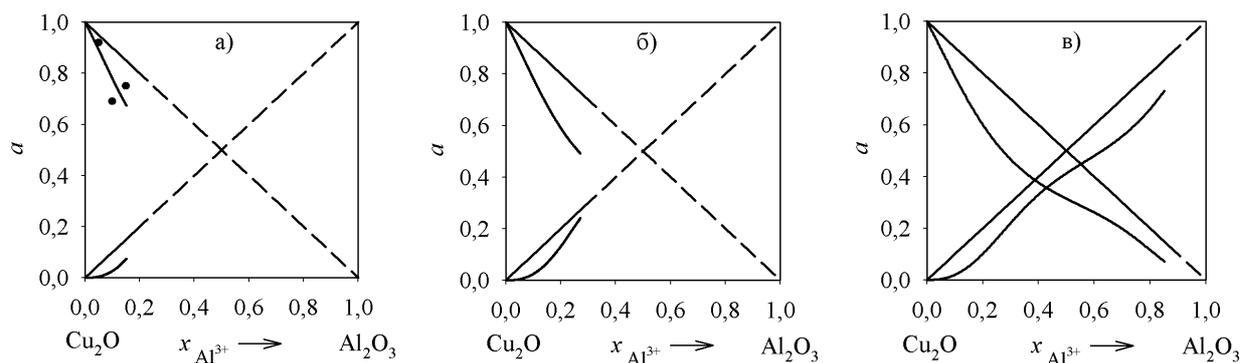


Рис. 4. Зависимость активностей компонентов оксидного расплава ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от состава: а)  $T = 1380\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; в)  $T = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Точками указаны литературные экспериментальные данные [11] при  $1380\text{ }^\circ\text{C}$

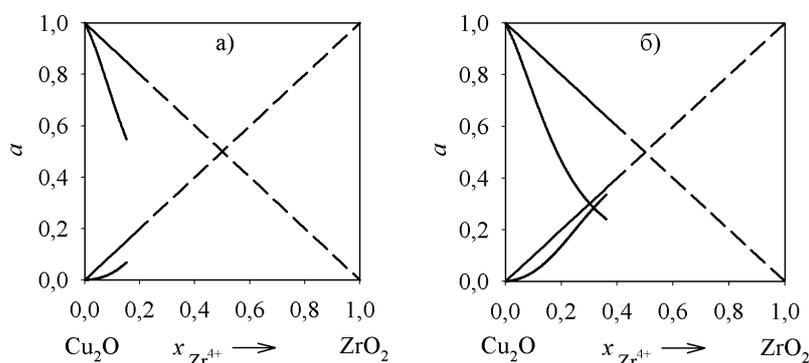


Рис. 5. Зависимость активностей компонентов оксидного расплава ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) от состава: а)  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $T = 2000\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3

Константы равновесия, характеризующие процесс перехода вещества в жидкое состояние

Вещество	$\lg K$
$\text{Cu}_2\text{O}$	$-\frac{3359}{T} + 2,217$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$-\frac{5633}{T} + 2,424$
$\text{ZrO}_2$	$-\frac{4541}{T} + 1,538$
$\text{CuAlO}_2 (\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-\frac{5565}{T} + 2,232$

$$\lg K_{\text{пл}} = -\frac{\Delta_m H_{T_m}^\circ}{2,303RT} + \frac{\Delta_m H_{T_m}^\circ}{2,303RT_m}; \quad (5)$$

$$\lg K_{\text{пл}} = -\frac{\Delta_m H_{T_m}^\circ}{2,303RT} + \frac{\Delta_m S_{T_m}^\circ}{2,303R}. \quad (6)$$

Здесь  $K_{\text{пл}}$  – константа равновесия перехода твердого вещества в жидкое состояние;  $\Delta_m H_{T_m}^\circ$  – теплота плавления вещества, Дж/моль;  $\Delta_m S_{T_m}^\circ$  – энтропия

плавления вещества, Дж/моль·К;  $T_m$  – температура плавления вещества, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

Расчитанная диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  представлена на рис. 6. Координаты точек невариантных превращений I и II приведены в табл. 4. На диаграмме состояния помимо границ областей, равновесных с оксидным расплавом, нанесены изотермы для температур из интервала  $1200-2600\text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

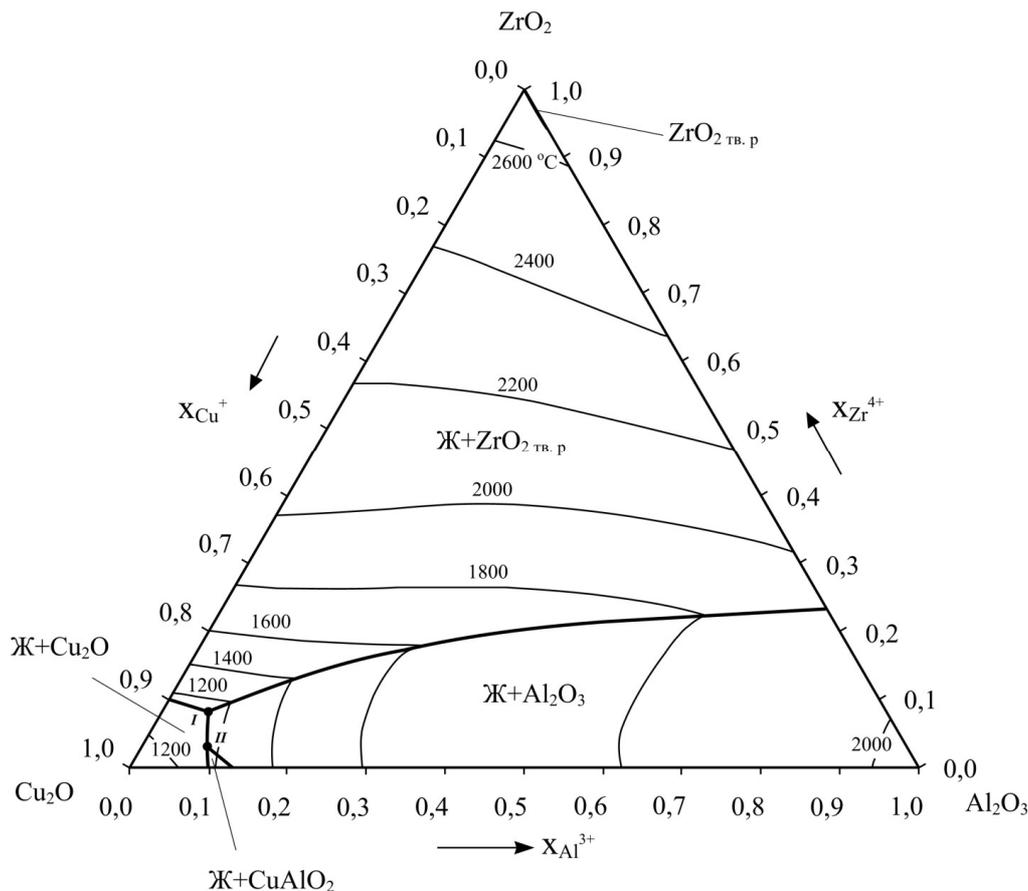


Рис. 6. Поверхность ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

Координаты точек невариантных превращений на диаграмме состояния  
системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

Таблица 4

Наименование точки	Равновесие	$T, ^\circ\text{C}$	$x_{(\text{Cu}^+)}$	$x_{(\text{Al}^{3+})}$	$x_{(\text{Zr}^{4+})}$
I	$\text{Ж}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2 \text{ тв.р.}$	1105	0,8578	0,0598	0,0824
II	$\text{Ж}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CuAlO}_2$	1150	0,8849	0,0844	0,0307

### Выводы

Проведено термодинамическое моделирование линий ликвидус диаграмм состояния бинарных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , а также поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ . Согласно результатам моделирования в тройной системе реализуется равновесие «оксидный расплав – чистый твердый оксид меди – чистый твердый оксид алюминия», которого нет в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что тройная система характеризуется наличием двух точек невариантных превращений, положение которых смещено в сторону угла, вершиной которого является чистый оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Температура точки тройного эвтектического равновесия составляет  $1105^\circ\text{C}$  и, соответственно, численно меньше, чем для бинарных систем. Таким образом, стойкость футеровки из керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  при контакте с оксидом меди будет

ниже, чем стойкость футеровки из чистого корунда или оксида циркония.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00534.

### Литература

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикуннов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
2. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энцикл. – 1990. – Т. 2. – 671 с.
4. Кубашевский, О. Металлургическая термо-

химия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

5. Misra, S.K. *The System Copper Oxide–Alumina* / S.K. Misra, A.C.D. Chaklader // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1963. – Vol. 46, no. 10. – P. 509.

6. Gadalla, A.M.M. *Equilibrium Relationships in the System CuO–Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>* / A.M.M. Gadalla, J. White // *Transactions of the British Ceramic Society*. – 1966. – Vol. 65, no. 7. – P. 383–390.

7. Бережной, А.С. *Многокомпонентные системы окислов* / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

8. *Studies of the Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>. Studies on the Refractories of the Sys-*

*tem Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (I)* / H. Suzuki, Sh. Kimura, H. Yamada, T. Yamauchi // *J. Ceram. Assoc. Japan*. – 1961. – Vol. 69, no. 2. – P. 72–79.

9. *The Eutectic and Liquidus in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> System* / G.R. Fischer, L.J. Manfredo, R.N. McNally, R.C. Doman // *Journal of Materials Science*. – 1981. – No. 16. – P. 3447–3451.

10. Tao, W. *Thermodynamic Assessment of the ZrO<sub>2</sub>–AlO<sub>1.5</sub> System* / W. Tao, J. Zhanpeng // *J. Cent. South Univ. Technol.* – 1997. – Vol. 4, no. 2. – P. 108–112.

11. *Активности окислов в жидких алюмосиликатах* / Ю.П. Никитин, Л.В. Таранухина, Л.П. Середина, С.А. Пушкарева и др. // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 1962. – № 1. – С. 74–76.

**Самойлова Ольга Владимировна**, канд. хим. наук, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoylova\_o@mail.ru.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ac.ru.

**Макровец Лариса Александровна**, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; tchla@mail.ru.

**Трофимов Евгений Алексеевич**, д-р хим. наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте; tea7510@gmail.com.

**Сидоренко Александр Юрьевич**, главный инженер, ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод», г. Кыштым; Sidorenko\_Alexander@kmez.rcc-group.ru.

*Поступила в редакцию 25 августа 2015 г.*

DOI: 10.14529/met150402

## THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUIDUS SURFACE OF THE PHASE DIAGRAM OF Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> SYSTEM

**O.V. Samoylova**<sup>1</sup>, samoylova\_o@mail.ru,

**G.G. Mikhailov**<sup>1</sup>, mikhailovgg@susu.ac.ru,

**L.A. Makrovets**<sup>1</sup>, tchla@mail.ru,

**E.A. Trofimov**<sup>2</sup>, tea7510@gmail.com,

**A.Yu. Sidorenko**<sup>3</sup>, Sidorenko\_Alexander@kmez.rcc-group.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

<sup>2</sup> South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation,

<sup>3</sup> JSC “Kyshtym Electrolytic Copper Plant”, Kyshtym, Russian Federation

Calculations of the liquidus lines for the phase diagrams of the Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> binary systems were made as well as the calculations of liquidus surface for the phase diagram of the Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> ternary system. The theory of subregular ionic solutions was used in thermodynamic modeling. The values of the theory parameters  $Q$ , thermodynamic characteristics (melting temperature, heat of fusion, and entropy of fusion) for CuAlO<sub>2</sub> compound were determined. The values of the equilibrium constants of the transition from solid to liquid for Cu<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CuAlO<sub>2</sub> were defined. Calculations of activity of Cu<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub> in the oxide melt for Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub> diagrams show that  $a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$ ,  $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$  and  $a_{(\text{ZrO}_2)}$  have negative deviation from Raoult's law. The calculated activity of the aluminium oxide has good agreement with the literature. Construction of the liquidus surface for the Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> ternary system

allows to define the points of the nonvariant transformation. Results of the thermodynamic modeling of the  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  ternary system show that equilibrium “oxide melt–pure solid copper oxide–pure solid aluminium oxide” is realized in this system. This equilibrium is not characteristic for  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  binary system. Results of this work can be used for the analysis of the bronze production and for the analysis of slag behavior for the copper and copper-based alloys industries.

*Keywords:*  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  system; thermodynamic modelling; phase diagrams; slags of production of copper and copper-based alloys.

### References

1. Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L. *Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov* [Casting Production from Non-Ferrous Metal Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 416 p.
2. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISIS Publ., 2009. 520 p.
3. Knunyants I.L. *Khimicheskaya entsiklopediya. T. 2* [Chemical Encyclopedia. Vol. 2]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1990. 671 p.
4. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, Pergamon Press Ltd., 1979. 392 p. DOI: 10.1002/crat.19800150208
5. Misra S.K., Chaklader A.C.D. The System Copper Oxide–Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, vol. 46, no. 10, p. 509. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb13788.x
6. Gadalla A.M.M., White J. Equilibrium Relationships in the System  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ . *Transactions of the British Ceramic Society*, 1966, vol. 65, no. 7, pp. 383–390.
7. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multi-Component Oxide Systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
8. Suzuki H., Kimura Sh., Yamada H., Yamauchi T. Studies of the Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ . Studies on the Refractories of the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  (I). *J. Ceram. Assoc. Japan*, 1961, vol. 69, no. 2, pp. 72–79. DOI: 10.2109/jcersj1950.69.782\_72
9. Fischer G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C. The Eutectic and Liquidus in the  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  System. *Journal of Materials Science*, 1981, no. 16, pp. 3447–3451. DOI: 10.1007/BF00586307
10. Wang T., Jin Zh. Thermodynamic Assessment of the  $\text{ZrO}_2-\text{AlO}_{1.5}$  System. *J. Cent. South Univ. of Technology*, 1997, vol. 4, no. 2, pp. 108–112. DOI: 10.1007/s11771-997-0009-0
11. Nikitin Yu.P., Taranukhina L.V., Seredina L.R., Pushkareva S.A., Popova I.A., Vershinina N.V. [Activities of Oxides in Liquid Silica Aluminates]. *Izvestiya VUZ. Tsvetnaya metallurgiya*, 1962, no. 1, pp. 74–76. (in Russ.)

Received 25 August 2015

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 15–21. DOI: 10.14529/met150402

### FOR CITATION

Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu. Thermodynamic Modeling of Liquidus Surface of the Phase Diagram of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 15–21. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150402