

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cu–Al–Zr–O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец, О.В. Самойлова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе Cu–Al–Zr–O. Термодинамический анализ фазовых равновесий был выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM). Анализ проводился для температур 1200 и 1300 °C. По результатам расчета были построены области фазовых равновесий жидкого металлического расплава и сопряженных оксидных фаз в зависимости от концентрации элементов, растворенных в металлическом расплаве. В присутствии циркония и алюминия в расплаве образование оксида меди и соединения CuAlO₂ термодинамически маловероятно. Области этих фазовых равновесий смещены по концентрации алюминия 10–13 мас. % и менее, а по концентрации циркония 10–20 мас. % и менее. Также были просчитаны изокислородные сечения. Показано, что цирконий в медном расплаве является более сильным раскислителем, чем алюминий. Таким образом, для системы Cu–Al–Zr–O характерен механизм альтернативного раскисления. В первую очередь взаимодействовать с кислородом будет растворенный в металлическом расплаве цирконий. При снижении его концентрации в расплаве, связанном с образованием оксида циркония, при достаточном содержании растворенного в расплаве кислорода возможно образование и оксида алюминия. Экспериментальные исследования подтверждают результаты термодинамического моделирования. Анализ образовавшихся в металле оксидных включений был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа и микрорентгеноспектрального анализа. Результаты исследования могут быть интересны для технологии производства меди и сплавов на ее основе.

Ключевые слова: система Cu–Al–Zr–O; термодинамическое моделирование; ПРKM; раскисление меди и сплавов на ее основе.

Лигатуры с алюминием и цирконием используются при раскислении сплавов на основе меди [1]. В литературе имеются сведения о термодинамике процессов взаимодействия в трехкомпонентных системах Cu–Al–O и Cu–Zr–O [2–4], согласно которым и алюминий, и цирконий являются сильными раскислителями в медном расплаве. Однако данных о термодинамике процессов взаимодействия в четырехкомпонентной системе Cu–Al–Zr–O в литературе не встречается.

Целью настоящей работы стало изучение фазовых равновесий в системе Cu–Al–Zr–O в условиях существования медного расплава, и, на основании проведенных исследований, определение механизма раскисления в представленной системе.

Термодинамический анализ фазовых равновесий был выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM). Подробно методика моделирования ПРKM изложена в монографии [5] и включает в себя:

1) расчет линий ликвидус оксидных диаграмм состояния с выбором модели, описывающей оксидный шлаковый расплав, находящийся в сопряжении с металлическим;

2) расчёт ПРKM с использованием данных об оксидном шлаковом расплаве, о константах равновесия взаимодействия элементов в металлическом

расплаве и данных о параметрах взаимодействия элементов в металлическом расплаве.

Термодинамическое моделирование координат линий ликвидус диаграмм состояния бинарных систем Cu₂O–Al₂O₃, Cu₂O–ZrO₂ и Al₂O₃–ZrO₂ и поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы Cu₂O–Al₂O₃–ZrO₂ было проведено нами ранее [6]. Для моделирования поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы Cu₂O–Al₂O₃–ZrO₂ использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов со следующими значениями энергетических параметров:

$$Q_{1123} = -1141 \text{ Дж/моль};$$

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

$$Q_{1233} = +6703 \text{ Дж/моль}.$$

Расчитанная диаграмма состояния системы Cu₂O–Al₂O₃–ZrO₂ представлена на рис. 1 [6]. Координаты точек невариантных превращений I и II приведены в табл. 1.

Моделирование ПРKM проводилось для температур 1200 и 1300 °C, характерных для производства меди и сплавов на ее основе. Согласно рис. 1 для температуры 1200 °C в равновесии с жидким металлом в системе Cu–Al–Zr–O будут находиться: оксидный расплав (Cu₂O, Al₂O₃, ZrO₂); твердый оксид меди Cu₂O; твердое соединение CuAlO₂; твердый оксид алюминия Al₂O₃; твердый

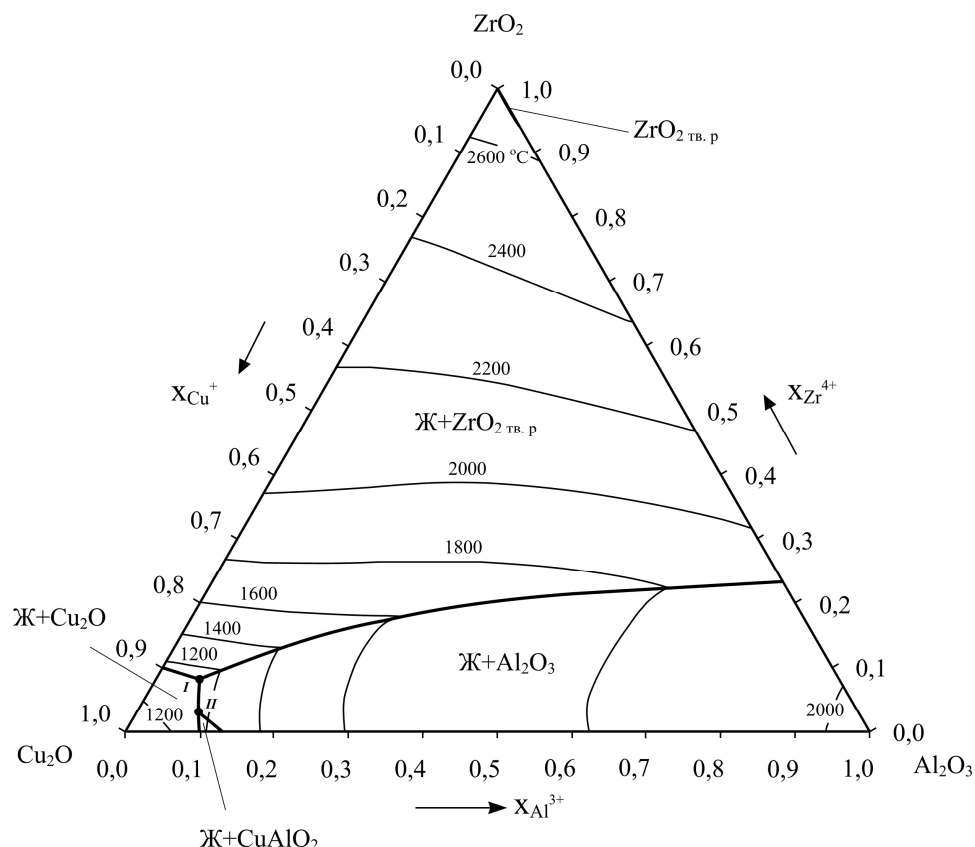


Рис. 1. Поверхность ликвидус диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ [6]

Таблица 1

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

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

раствор на основе оксида циркония $\text{ZrO}_{2\text{тв.р.}}$. Для температуры 1300 °С в равновесии с жидким металлом будут находиться: оксидный расплав (Cu_2O , Al_2O_3 , ZrO_2); твердый оксид алюминия Al_2O_3 ; твердый раствор на основе оксида циркония $\text{ZrO}_{2\text{тв.р.}}$.

Для построения ПРKM необходимы сведения о константах равновесия реакций в исследуемой системе. Реакции, протекающие в медном расплаве системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Zr}-\text{O}$, и температурные зависимости констант равновесия этих реакций приведены в табл. 2. Следует отметить, что компоненты шлакового расплава пишутся в круглых скобках, компоненты металлического расплава – в квадратных, а чистые твердые вещества указываются в прямых скобках. Для моделирования ПРKM необходимы также сведения о параметрах взаимодействия компонентов в медном расплаве (табл. 3).

Результаты моделирования ПРKM приведены на рис. 2 и 3 для температур 1200 и 1300 °С соответственно (концентрации определены в массовых

процентах). Область I определяет составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом (О.р.); область II – с чистым твердым оксидом алюминия; область III – с твердым раствором на основе оксида циркония; область IV – с чистым твердым оксидом меди; область V – с чистым твердым соединением CuAlO_2 . Линия *a-b* определяет положение трехфазного равновесия «жидкий металл – оксидный расплав – чистый твердый оксид меди», линия *c-d* – «жидкий металл – оксидный расплав – чистое твердое соединение CuAlO_2 », линия *d-f* – «жидкий металл – оксидный расплав – чистый твердый оксид алюминия», линия *f-g* – «жидкий металл – оксидный расплав – твердый раствор на основе оксида циркония», линия *e-d* – «жидкий металл – чистый твердый оксид алюминия – чистое твердое соединение CuAlO_2 », линия *f-h* – «жидкий металл – чистый твердый оксид алюминия – твердый раствор на основе оксида циркония». При температуре 1200 °С реализуются две точки четырехфазного равновесия: точка *d* опре-

Таблица 2

Константы равновесия процессов взаимодействия медного расплава
и сопряжённых фаз ($\lg K = A/T + B$)

Уравнение реакции	A	B	Источник
$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2 [\text{Cu}] + [\text{O}]$	-3141	2,251	[7]
$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	-61 383	15,536	[Настоящая работа]
$(\text{ZrO}_2) = [\text{Zr}] + 2 [\text{O}]$	-41 999	8,956	[4]
$ \text{Cu}_2\text{O} = 2 [\text{Cu}] + [\text{O}]$	-6500	4,468	[7]
$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	-67 016	17,960	[3]
$ \text{ZrO}_2 = [\text{Zr}] + 2 [\text{O}]$	-46 540	10,494	[2]
$ \text{CuAlO}_2 = [\text{Cu}] + [\text{Al}] + 2 [\text{O}]$	-36 876	11,191	[3]

Таблица 3

Параметры взаимодействия первого порядка в медном расплаве e_i^j

$i \backslash j$	O	Al	Zr
O	$-630/T + 0,327$ [8]	$-371/T$ [3]	$-250/T$ [4]
Al	$-626/T$ [3]	$-891/T + 0,128$ [3]	0
Zr	$-1425/T$ [4]	0	$-1407/T$ [9]

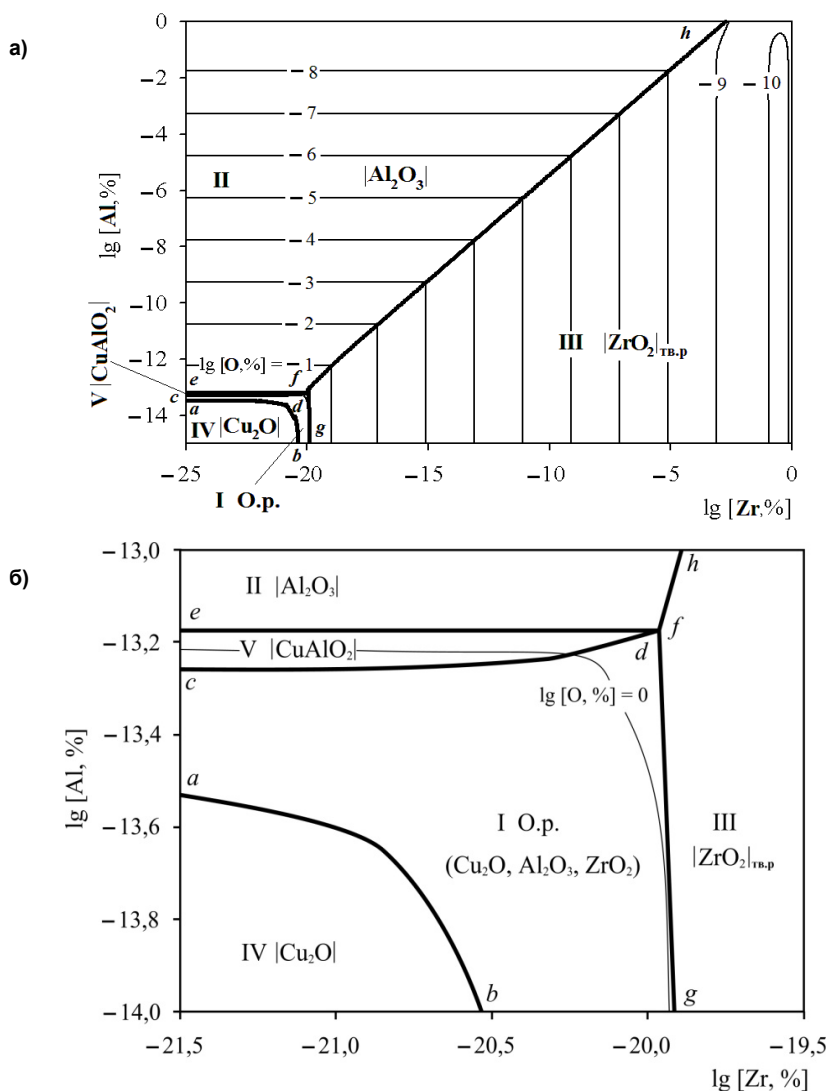


Рис. 2. ПРКМ системы Cu–Al–Zr–O для температуры 1200 °С: а – общий вид;
б – увеличенный фрагмент равновесия жидкого металла с соединением CuAlO₂

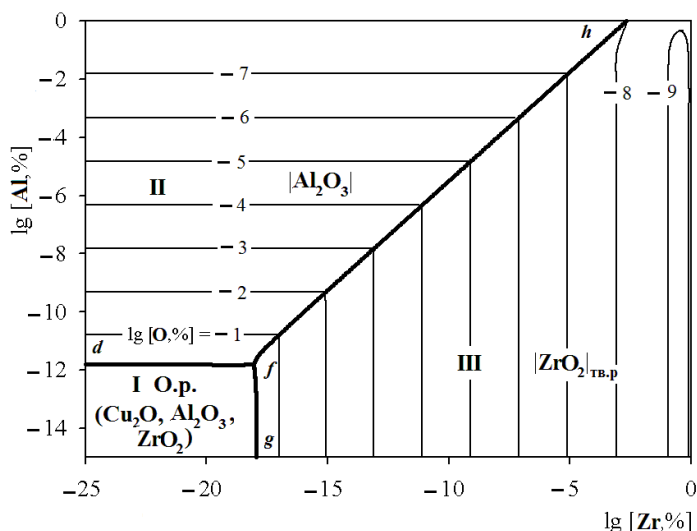


Рис. 3. ПКМ системы Cu–Al–Zr–O для температуры 1300 °С

деляет состав жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом, Al_2O_3 , $CuAlO_2$; точка *f* определяет состав жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом, Al_2O_3 , $ZrO_{2\text{тв.р.}}$. При температуре 1300 °С реализуется только одно четырехфазное равновесие в точке *f*, определяющее состав жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом, Al_2O_3 , $ZrO_{2\text{тв.р.}}$.

Согласно проведенному моделированию при 1200 °С термодинамически маловероятно образование оксида меди и соединения $CuAlO_2$ в присутствии значимых концентраций алюминия и циркония, растворенных в жидком металле. Основными продуктами раскисления для температур 1200 и 1300 °С будут являться Al_2O_3 и $ZrO_{2\text{тв.р.}}$.

Следует отметить, что в твердом растворе на основе оксида циркония $ZrO_{2\text{тв.р.}}$ содержится не более 2 мас. % оксида алюминия [10], оксид меди с оксидом циркония твердых растворов не образуют [11].

Тонкими линиями на ПКМ нанесены изокислородные сечения. Концентрация кислорода в жидком металле резко уменьшается при увеличении концентраций алюминия и циркония, растворенных в жидком металле.

Для подтверждения выполненного моделирования для системы Cu–Al–Zr–O были проведены экспериментальные исследования. Составы образцов приведены в табл. 4.

Для проведения экспериментальных плавков использовались металлическая медь (чистота 99,99 мас. %), металлический алюминий (чистота

99,99 мас. %), металлический цирконий (чистота 99,9 мас. %), оксид меди Cu_2O чистотой «ос.ч».

В процессе выплавки экспериментальных образцов в печи сопротивления в алундовых тиглях при температуре 1200 °С сплавляли медь с необходимым количеством алюминия и циркония. Затем в металлический расплав вводили оксид меди Cu_2O (в качестве поставщика кислорода в расплав). Следует отметить, что количество использованного оксида меди было заведомо избыточным, так как учитывалась возможность всплытия его к поверхностным слоям расплава и перехода в шлаковую фазу. После восстановления температуры до 1200 °С тигли выдерживались в объеме печи в течение 20 мин. Затем тигли извлекали из печи и охлаждали на воздухе, на чугунном поддоне для хорошей теплоотдачи.

Далее металлические образцы разрезали вдоль вертикальной оси, после чего из них изготавливали шлифы, которые исследовали на растворе электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6460LV, оснащенном спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Oxford Instruments» для проведения качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Структура шлифов экспериментальных образцов приведена на рис. 4. Включения на образце № 1 представлены оксидом алюминия (темные включения). Включения на образце № 3 представлены оксидом циркония (светлые включения). Интересен образец № 2, так как по составу он должен попасть на линию тройного равновесия «металл –

Таблица 4

Составы образцов для проведения экспериментального исследования, мас. %

Номер образца п/п	Al	Zr	Cu_2O	Cu
1	0,200	–	0,500	Ост.
2	0,200	0,001	0,500	Ост.
3	0,200	0,100	0,500	Ост.

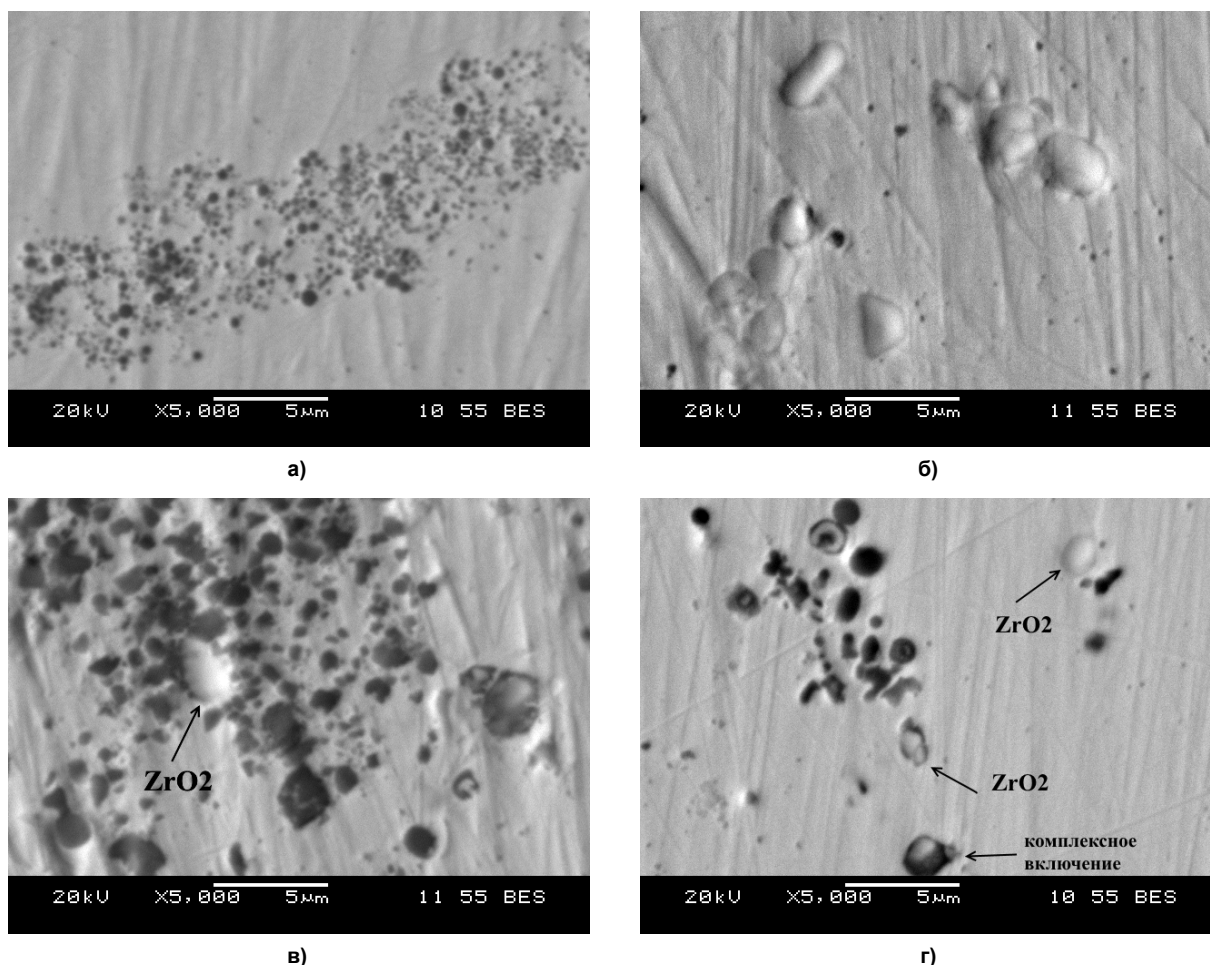


Рис. 4. Структура шлифов экспериментальных образцов: а – образец № 1; б – образец № 3; в, г – образец № 2

оксид алюминия – оксид циркония». Согласно данным МРСА включения в образце № 2 представлены оксидом алюминия (темные включения) и оксидом циркония (светлые включения, отмаркированные стрелкой с наименованием). Распределение включений изменяется от верхней части образца (рис. 4, в) к нижней части (рис. 4, г). Также встречаются комплексные включения, состоящие из нескольких светлых и темных участков, соответствующих оксиду циркония и оксиду алюминия соответственно.

В целом, экспериментальные результаты подтверждают расчетные данные о фазовых равновесиях в системе Cu–Al–Zr–O.

Выводы

Цирконий является более сильным раскислителем в медном расплаве, чем алюминий. Как при 1200, так и при 1300 °С согласно проведенному моделированию фактически не реализуется механизм комплексного раскисления, а преобладает альтернативное. Только при значительном понижении концентрации циркония в металлическом расплаве, связанном, например, с образованием включений оксида циркония, в качестве раскисли-

теля начнет выступать алюминий. Соответственно в лигатурах для раскисления содержание алюминия должно быть выше, чем содержание циркония, что выгодно и с экономической точки зрения. Либо возможно разделить процесс удаления кислорода на две стадии: основное раскисление проводить лигатурами с алюминием, а лишь затем добавлять цирконий в металлический расплав для достижения более низких концентраций кислорода, чем это возможно при использовании алюминия.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-08-00133 а.

Литература

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунев, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
2. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
3. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2014. – 158 с.

4. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–Zr–O, реализующихся в условиях существования медного расплава / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 17–22.

5. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.

6. 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.

7. 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.

8. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.

9. Gierlotka, W. Thermodynamic description of the binary Cu–Zr system / W. Gierlotka, K.-Ch. Zhang, Y.-P. Chang // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 8313–8318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.04.141

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

11. Gadalla, A.M.M. Equilibrium Relationships in the System $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ / A.M.M. Gadalla and J. White // Transactions of the British Ceramic Society. – 1966. – Vol. 65, no. 7. – P. 383–390.

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

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

Самойлова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

Поступила в редакцию 14 апреля 2016 г.

DOI: 10.14529/met160302

THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Cu–Al–Zr–O SYSTEM UNDER THE CONDITION OF METAL MELT EXISTENCE

G.G. Mikhailov, mikhailovgg@susu.ru,
L.A. Makrovets, makrovetsla@susu.ru,
O.V. Samoylova, samoilovaov@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Thermodynamic modeling and experimental investigation of phase equilibria in the Cu–Al–Zr–O system were carried out. Thermodynamic analysis of phase equilibria was performed using the method of constructing the Surface of Components Solubility in the Metal melt (SCSM). Thermodynamic analysis was made for temperatures of 1200 and 1300 °C. The areas of phase equilibria of liquid metal with conjugated oxide phases were constructed depending on concentrations of elements dissolved in metal melt. Formation of copper oxide and CuAlO_2 compound in the presence zirconium and aluminum in liquid metal melt are thermodynamically unlikely. The areas of these phase equilibria are offset to less than 10^{-13} wt. % Al and to less than 10^{-20} wt. % Zr. Iso-oxygen sections have been also calculated. It was shown that zirconium is a stronger reducing agent than aluminum in the copper melt. Thus the alternative deoxidation mechanism is characteristic for the Cu–Al–Zr–O system. Zirconium dissolved in the copper melt will primarily interact with oxygen. Aluminum oxide may be formed at lower zirconium concentration and at sufficient oxygen concentration in copper melt. Zirconium concentration in copper melt will be decreased in connection with formation zirconium oxide. Experimental investigations confirmed thermodynamic modeling results. The analyses of the non-metallic inclusions have been

performed using scanning electron microscope and energy dispersion spectrometer. The research results may be interesting for copper and copper alloys industry.

Keywords: Cu–Al–Zr–O system; thermodynamic modeling; surface of components solubility in the metal melt; deoxidation of copper and copper-base alloys.

References

1. Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L. *Proizvodstvo otlivok iz splavov tsetnykh metallov* [Casting Production from Non-Ferrous Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 416 p.
2. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.
3. Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu. *Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh s zhidkimi tsvetnymi metallami* [Phase Equilibria in the Multicomponent Systems with Liquid Non-Ferrous Metals]. Moscow, MISIS Publ., 2014. 158 p.
4. Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A. Thermodynamic Analysis of Interaction Processes in the Cu–Zr–O System Realized in Liquid Copper Melt. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 17–22. (in Russ.)
5. 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.
6. 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 Cu₂O–Al₂O₃–ZrO₂ System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 15–21. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150402
7. Trofimov E.A., Mikhailov G.G. [Interaction of Nickel with Oxygen in Molten Copper]. *Izvestiya VUZ. Tsvetnaya Metallurgiya*, 2002, no. 2, pp. 10–13. (in Russ.)
8. Linchevskiy B.V. *Termodinamika i kinetika vzaimodeystviya gazov s zhidkimi metallami* [Thermodynamics and Kinetics of Interaction Between Gases and Liquid Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 222 p.
9. Gierlotka W., Zhang K.-Ch., Chang Y.-P. Thermodynamic Description of the Binary Cu–Zr System. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 8313–8318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.04.141
10. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multi-Component Oxide Systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
11. Gadalla A.M.M., White J. Equilibrium Relationships in the System CuO–Cu₂O–ZrO₂. *Transactions of the British Ceramic Society*, 1966, vol. 65, no. 7, pp. 383–390.

Received 14 April 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Михайлов, Г.Г. Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе Cu–Al–Zr–O в условиях существования металлического расплава / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 11–17. DOI: 10.14529/met160302

FOR CITATION

Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoylova O.V. Thermodynamic Description of Phase Equilibria in the Cu–Al–Zr–O System under the Condition of Metal Melt Existence. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 11–17. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160302