

# Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.35

DOI: 10.14529/met170201

## ПОВЕРХНОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ УГЛЕРОДА, КИСЛОРОДА И ХРОМА В ЖИДКОЙ МЕДИ

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

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

Выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в металлическом расплаве для систем Cu–C–O и Cu–Cr–C–O в интервале температур 1100–1300 °С. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в исследуемых системах был проведен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле. Диаграмма такого вида позволяет связать составы металлического расплава с видом продуктов взаимодействия, включающих не только твердые частицы оксидов, но и компоненты оксидного расплава, а также газообразные продукты взаимодействия. В ходе моделирования были уточнены температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих в медном расплаве исследуемых систем. Также были оценены параметры взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидкой меди. Результаты моделирования представлены в виде графиков, на которых отражены составы металлического расплава (в зависимости от температуры), который находится в равновесии с тем или иным продуктом взаимодействия. По результатам проведенного моделирования определено, что образование частиц оксида меди в присутствии углерода и хрома, растворенных в жидкой меди, термодинамически маловероятно. При использовании графита в качестве элемента-раскислителя необходимо учитывать малую растворимость углерода в медном расплаве.

*Ключевые слова:* система Cu–C–O; система Cu–Cr–C–O; термодинамическое моделирование; поверхность растворимости компонентов в металле; хромовые бронзы.

Бронзы системы Cu–Cr отличаются высокими механическими свойствами, высокой электропроводностью и теплопроводностью, повышенной температурой рекристаллизации. Эти сплавы применяют для изготовления электродов электросварочных аппаратов, а также для изготовления различных деталей, работающих при повышенных температурах. В основном хромовые бронзы содержат порядка 0,4–1,0 мас. % хрома [1–4]. При производстве таких бронз графит используют не только как составную часть сплавов для раскисления, но и как покров, который помещают на зеркало металла для предотвращения окисления металлического расплава [5].

В литературе имеются сведения по термодинамике процессов взаимодействия в системе Cu–Cr–O, согласно которым хром взаимодействует с растворенным в медном расплаве кислородом с образованием частиц оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5, 6]. Для системы Cu–C–O большинство литературных данных посвяще-

но описанию раскисления медного расплава монооксидом углерода CO [7–9]. Только в работах [6, 10] представлены некоторые сведения о термодинамических и диффузионных аспектах процессов взаимодействия растворенных в медном расплаве углерода и кислорода. Следует отметить, что для системы Cu–Cr–C–O в литературе нет данных, описывающих взаимодействие компонентов в жидкой меди.

Целью данной работы является термодинамическое моделирование процессов взаимодействия в системах Cu–C–O и Cu–Cr–C–O в условиях существования металлического расплава на основе меди.

Термодинамический анализ в данной работе выполнялся с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) [11, 12], которая позволяет связать количественные изменения в составе металлического расплава с изменениями в составе продуктов взаимодействия,

## Физическая химия и физика металлургических систем

которые могут быть представлены как твердыми частицами, так и компонентами оксидного расплава, а также газом.

На начальной стадии моделирования рассматривались бинарные диаграммы состояния (Cu–C, Cu–O и Cu–Cr), составляющие исследуемые системы, для определения пределов растворимости компонентов в жидкой меди в интересующем интервале температур (в данной работе этот интервал составляет 1100–1300 °C).

Согласно литературным данным [13, 14] углерод обладает ограниченной растворимостью как в твердой, так и в жидкой меди. Растворимость углерода в жидкой меди в интересующем нас интервале температур 1100–1300 °C крайне мала и составляет для температуры 1100 °C величину порядка  $10^{-5}$  мас. %, а для температуры 1300 °C не превышает  $10^{-4}$  мас. %.

Данные по диаграмме состояния системы Cu–O обобщены в работе [15], согласно этим сведениям для температуры 1100 °C растворимость кислорода в медном расплаве состав-

ляет 0,64 мас. %; для 1200 °C – порядка 1,66 мас. %; для 1300 °C – порядка 3,10 мас. %.

Согласно фазовой диаграмме Cu–Cr [16], хром обладает ограниченной растворимостью в металлическом расплаве на основе меди: для температуры 1100 °C растворимость хрома в жидкой меди составляет порядка 2 мас. %; для температуры 1200 °C – порядка 4 мас. %; для температуры 1300 °C – не более 7 мас. %.

При моделировании системы Cu–Cr–O также учитывалась возможность образования соединения  $\text{CuCrO}_2$  [17–19].

Для расчета координат ПРКМ исследуемых систем необходимы сведения о константах равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве (табл. 1), а также данные по параметрам взаимодействия первого порядка по Вагнеру (табл. 2).

Следует отметить, что для сильных раскислителей возможна не только температурная, но и концентрационная зависимость для параметра взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элемента-раскислителя с кислородом в жидкой меди [12, 22], что учитывалось для

Таблица 1

Константы равновесия процессов взаимодействия медного расплава и сопряжённых фаз ( $\lg K = -A/T + B$ ) [6]

Уравнение реакции*	A	B
$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2 [\text{Cu}] + [\text{O}]$	3141	2,251
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2 [\text{Cr}] + 3 [\text{O}]$	45 292	13,123
$ \text{Cu}_2\text{O}  = 2 [\text{Cu}] + [\text{O}]$	6500	4,468
$ \text{Cr}_2\text{O}_3  = 2 [\text{Cr}] + 3 [\text{O}]$	50 760	15,248
$ \text{CuCrO}_2  = [\text{Cu}] + [\text{Cr}] + 2 [\text{O}]$	30 631	9,638
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	13 170	-1,930
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2 [\text{O}]$	23 660	1,858

\* В квадратных скобках приведены компоненты металлического расплава, в круглых – оксидного расплава, в прямых скобках указаны чистые твердые вещества, в фигурных – газ.

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в медном расплаве  $e_i^j$  [6, 20, 21]

$i \backslash j$	O	C	Cr
O	$-\frac{630}{T} + 0,327$	$-\frac{327 + 10^{10} \cdot [\text{C}]}{T}$	$-\frac{250}{T}$
C	$-\frac{0,75 \cdot (327 + 10^{10} \cdot [\text{C}])}{T}$	$-\frac{10311}{T}$	0
Cr	$-\frac{812}{T}$	0	0

оценки параметра  $e_O^C$  в ходе данной работы (см. табл. 2). Таким образом, для температуры 1200 °С (1473 К) при концентрации углерода, растворенного в жидкой меди,  $[C] = 10^{-9}$  мас. % параметр равняется  $e_O^C = -0,229$ ; а уже при концентрации  $[C] = 10^{-5}$  мас. % значение параметра будет  $e_O^C = -68$ .

Активности компонентов оксидного шлакового расплава  $Cu_2O-Cr_2O_3$ , который может находиться в равновесии с металлическим расплавом системы  $Cu-Cr-C-O$ , рассчитывались по теории субрегулярных ионных растворов [11]. Энергетические параметры теории оказались равными (Дж/моль):  $Q_{1112} = -61\ 304$ ;  $Q_{1122} = -51\ 688$ ;  $Q_{1222} = -22\ 300$ .

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы  $Cu-C-O$  приведены на рис. 1. Описать ПРКМ можно следующим образом. В области I представлены составы металлического расплава, в равновесии с которым находится чистый твердый оксид меди; в области II – оксидный расплав, представленный оксидом меди ( $Cu_2O$ ); в области III – газ, представленный смесью  $\{CO, CO_2\}$ , с общим давлением  $P_{общ} = 1$  атм. Линия  $a-b$  соответствует равновесию «металлический расплав – чистый твердый оксид меди – газ»; линия  $b-c$  – «металлический расплав – оксидный расплав – газ»; линия  $b-d$  – «металлический расплав – чистый твердый оксид меди – оксидный рас-

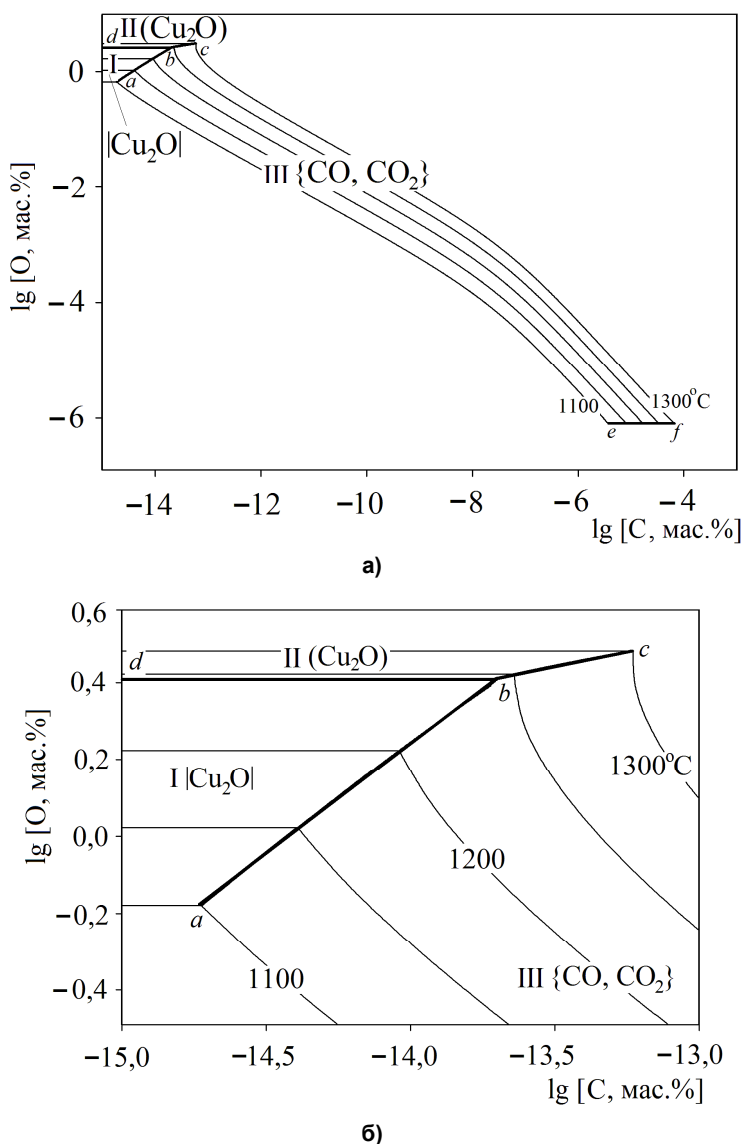


Рис. 1. ПРКМ системы  $Cu-C-O$ : а – общий вид; б – увеличенный фрагмент с высокой концентрацией кислорода в металлическом расплаве

## Физическая химия и физика металлургических систем

плав»; линия  $e-f$  ограничивает предельную растворимость углерода в жидкой меди при разных температурах.

Следует отметить, что линия  $b-d$  фактически соответствует процессу плавления оксида меди и реализуется при температуре 1242 °С, соответствующей литературным данным [23] о температуре плавления  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы  $\text{Cu-Cr-C-O}$  приведены на рис. 2-4. Помимо известных областей I-III на ПРКМ добавились: область IV, определяющая составы металлического расплава, равновесного с чистым твердым соединением  $\text{CuCrO}_2$ , и область V – с чистым твердым оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Также следует отметить, что в области II представлен оксидный расплав переменного состава ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). На рис. 2-4 линия  $g-h$  соответствует равновесию «металлический расплав – чистое твердое соединение  $\text{CuCrO}_2$  – чистый твердый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ »; линия  $g-i$  – «металлический расплав – чистый твердый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – газ». На рис. 2 линия  $j-k$  определяет составы «металлический расплав – чистый твердый оксид меди – чистое твердое соединение  $\text{CuCrO}_2$ »; линия  $j-l$  – «металлический расплав – чистый твердый оксид меди – газ». На рис. 3 линия  $o-k$  определяет составы «металлический расплав – оксидный расплав – чистый твердый оксид меди»; линия  $o-l$  – «металлический расплав – чистый твердый оксид меди – газ». На рис. 3, 4 линия  $m-n$  определяет составы «металлический расплав – оксидный расплав – чистое твердое соединение  $\text{CuCrO}_2$ »; линия  $o-m$  – «металлический расплав – оксидный расплав – газ».

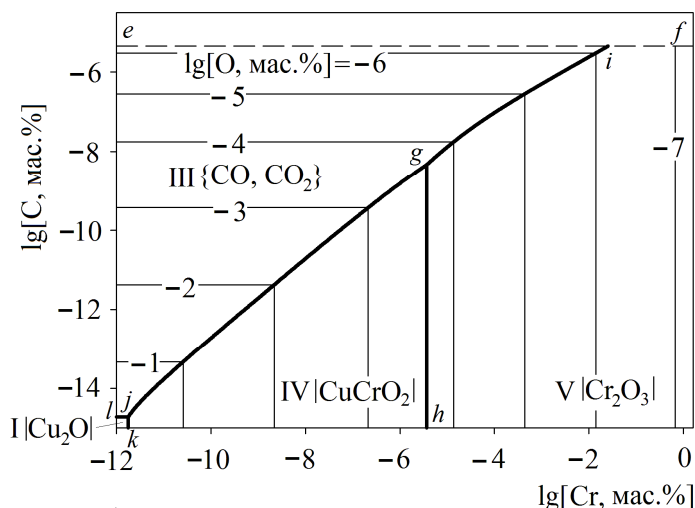


Рис. 2. ПРКМ системы  $\text{Cu-Cr-C-O}$  для температуры 1100 °С

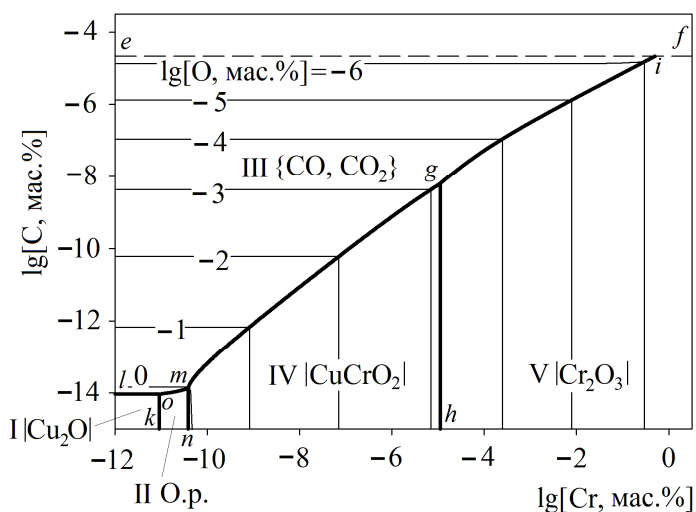


Рис. 3. ПРКМ системы  $\text{Cu-Cr-C-O}$  для температуры 1200 °С

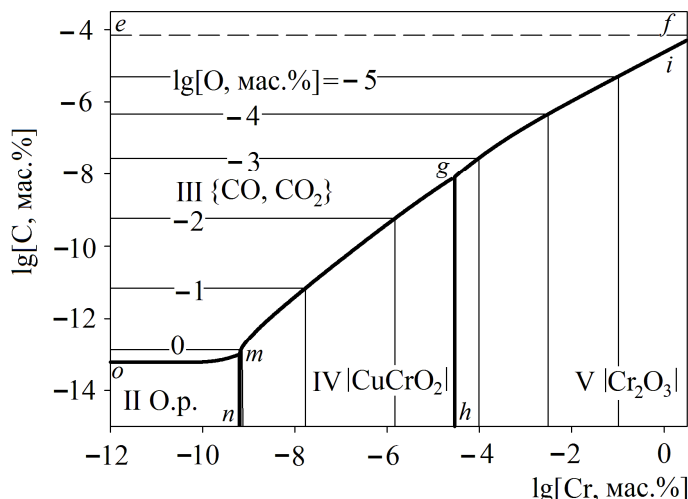


Рис. 4. ПРКМ системы Cu–Cr–C–O для температуры 1300 °С

Согласно рис. 2–4 углерод является в медном расплаве сильным раскислителем. При одних и тех же концентрациях углерода и хрома в медном расплаве (например,  $10^{-6}$  мас. %) основным продуктом взаимодействия в системе Cu–Cr–C–O будет являться газ {CO, CO<sub>2</sub>}. Однако вследствие малой растворимости углерода в медном расплаве его раскислительная способность ограничена пределом его растворимости. Для температуры 1100 °С при концентрациях хрома, соответствующих составу хромовых бронз (0,4–1,0 мас. % Cr), основным продуктом взаимодействия будет являться оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. И лишь только для температуры 1300 °С (с увеличением растворимости углерода в жидкой меди с ростом температуры) для интересующих концентраций хрома в металлическом расплаве системы Cu–Cr–C–O основным продуктом взаимодействия будет газ {CO, CO<sub>2</sub>}.

#### Выводы

Проведено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия в системах Cu–C–O и Cu–Cr–C–O в условиях существования металлического расплава на основе меди для интервала температур 1100–1300 °С. Результаты моделирования представлены в виде диаграмм поверхности растворимости компонентов в металле. Установлено, что углерод является сильным раскислителем в медном расплаве, однако его раскислительная способность ограничена пределом его растворимости в жидкой меди. В системе Cu–Cr–C–O в интервале концентраций хрома в меди, соответствующих хромовым бронзам (0,4–1,0 мас. %),

при температуре 1100 °С в качестве неметаллических включений образуются частицы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При более высоких температурах (1300 °С) раскислителем медно-хромового сплава является углерод.

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

#### Литература

- Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справ. / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
- On the use of alloying elements for Cu interconnect applications / K. Barmak, C. Cabral Jr., K.P. Rodbell, J.M.E. Harper // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2006. – Vol. 24, no. 6. – P. 2485–2498. DOI: 10.1116/1.2357744
- Watanabe, Ch. Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag / Ch. Watanabe, R. Monzen, K. Tazaki // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, no. 3. – P. 813–819. DOI: 10.1007/s10853-007-2159-8
- Nanostructured Cu–Cr alloy with high strength and electrical conductivity / R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, J. Bourgon et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 194301–194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655
- Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикун, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
- Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

7. Sano, K. *Physico-chemical investigation on copper smelting (2nd report). Thermodynamical consideration for the experimental results of the equilibrium between liquid copper and CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures* / K. Sano, H. Sakao // *Journal of the Japan Institute of Metals*. – 1955. – Vol. 19. – P. 435–438.
8. Nanda, Ch.R. *The kinetics of deoxidation of copper and copper alloys by carbon monoxide* / Ch.R. Nanda, G.H. Geiger // *Metallurgical Transactions*. – 1971. – Vol. 2, no. 4. – P. 1101–1106. DOI: 10.1007/BF02664242
9. Andreini, R.J. *Copper deoxidation kinetics utilizing carbon monoxide* / R.J. Andreini, J.S. Foster, R.B. Phillips // *Metallurgical Transactions B*. – 1977. – Vol. 8, no. 4. – P. 633–638. DOI: 10.1007/BF02669341
10. Жуков, В.П. *Математическое моделирование кинетики раскисления жидкой черновой меди углеродом* / В.П. Жуков // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2016. – № 4. – С. 13–16. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-4-13-16
11. Михайлов, Г.Г. *Термодинамика металлургических процессов и систем* / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСус, 2009. – 520 с.
12. Михайлов, Г.Г. *Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами* / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко. – М.: Издат. Дом МИСус, 2014. – 158 с.
13. Oden, L.L. *Cu–C and Al–Cu–C phase diagrams and thermodynamic properties of C in the alloys from 1550 °C to 2300 °C* / L.L. Oden, N.A. Gokcen // *Metallurgical Transactions B*. – 1992. – Vol. 23, no. 4. – P. 453–458. DOI: 10.1007/BF02649664
14. Okamoto, H. *Supplemental literature review of binary phase diagrams: Ag–Cl, Br–Pb, Br–Zn, C–Cu, Ce–Zr, Cl–Zn, Fe–Lu, Fe–Tm, Ga–V, Nd–Ti, Nd–Zr, and Si–Ta* / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2016. – Vol. 37, no. 2. – P. 246–257. DOI: 10.1007/s11669-015-0433-z
15. *Thermodynamic description of the Cu–O system* / M.T. Clavaguera-Mora, J.L. Touron, J. Rodríguez-Viejo, N. Clavaguera // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 377. – P. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031
16. Chakrabarti, D.J. *The Cr–Cu (chromium–copper) system* / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1984. – Vol. 5, no. 1. – P. 59–68.
17. Gadalla, A.M.M. *The system CuO–Cu<sub>2</sub>O–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its bearing on the performance of basic refractories in copper-melting furnaces* / A.M.M. Gadalla, J. White // *Transactions of the British Ceramic Society*. – 1964. – Vol. 63, no. 10. – P. 535–552.
18. Vlach, K.C. *A thermodynamic study of the Cu–Cr–O system by the EMF method* / K.C. Vlach, Y.-Z. You, Y.A. Chang // *Thermochimica Acta*. – 1986. – Vol. 103, no. 2. – P. 361–370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5
19. *Revisiting the properties of delafossite CuCrO<sub>2</sub>: a single crystal study* / M. Poienar, V. Hardy, B. Kundy et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 185. – P. 56–61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047
20. *Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами* / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
21. *Standard Gibbs free energy of formation of MnO-saturated MnO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution at 1873 K* / M. Tanahashi, N. Furuta, T. Taniguchi et al. // *ISIJ International*. – 2003. – Vol. 43, no. 1. – P. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7
22. *Взаимодействие лития с кислородом в жидкой меди* / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец, Е.А. Трофимов // *Расплавы*. – 2017. – № 1. – С. 83–92.
23. *Химическая энциклопедия: в 5 т.* / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энцикл. – 1990. – Т. 2. – 671 с.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ru.

**Макроец Лариса Александровна**, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetcla@susu.ru.

**Самойлова Ольга Владимировна**, канд. хим. наук, научный сотрудник, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

*Поступила в редакцию 3 апреля 2017 г.*

## CARBON, OXYGEN AND CHROMIUM SOLUBILITY SURFACE IN LIQUID COPPER

G.G. Mikhailov, [mikhailovgg@susu.ru](mailto:mikhailovgg@susu.ru),  
L.A. Makrovets, [makrovetcla@susu.ru](mailto:makrovetcla@susu.ru),  
O.V. Samoylova, [samoilovaov@susu.ru](mailto:samoilovaov@susu.ru)

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Thermodynamic modeling of phase equilibria in the liquid metal of Cu–C–O and Cu–Cr–C–O systems was done for the temperature range 1100–1300 °C. Thermodynamic analysis of interaction processes in the investigated systems was performed using the method of constructing of the components' solubility surface in the metal melt. Such diagram allows connecting the compositions of the metal melt with the type of products of interaction, including solid particles of oxides, components of oxide melt and gaseous reaction products. Temperature dependences of the equilibrium constants of the reactions, which are taking place in the copper melt of the investigated systems, was clarified during thermodynamic modeling. The first order interaction parameters (Wagner) of elements in the liquid copper were evaluated during simulation. The thermodynamic modeling results are presented in the form of graphs on which the compositions of the metallic melt (depending on the temperature) are reflected. On these graphs metal melt compositions are in equilibrium with one or another interaction product. Based on the results of the simulation, it was determined that the formation of copper oxide particles in the presence of carbon and chromium dissolved in liquid copper is thermodynamically unlikely. Using graphite as a deoxidizing element, it is necessary to take into account the low solubility of carbon in liquid copper.

*Keywords:* Cu–C–O system; Cu–Cr–C–O system; thermodynamic modeling; components' solubility surface in the metal melt; chrome bronzes.

### References

1. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki* [Copper and Copper Alloys. Domestic and Foreign Grades]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 336 p.
2. Barmak K., Cabral Jr. C., Rodbell K.P., Harper J.M.E. On the Use of Alloying Elements for Cu Interconnect Applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2006, vol. 24, no. 6, pp. 2485–2498. DOI: 10.1116/1.2357744
3. Watanabe Ch., Monzen R., Tazaki K. Mechanical Properties of Cu–Cr System Alloys with and Without Zr and Ag. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, no. 3, pp. 813–819. DOI: 10.1007/s10853-007-2159-8
4. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Bourgon J., Champion Y., Valiev R.Z. Nanostructured Cu–Cr Alloy with High Strength and Electrical Conductivity. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, pp. 194301–194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655
5. 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.
6. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.
7. Sano K., Sakao H. Physico-Chemical Investigation on Copper Smelting (2nd Report). Thermodynamical Consideration for the Experimental Results of the Equilibrium Between Liquid Copper and CO–CO<sub>2</sub> Gas Mixtures. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1955, vol. 19, pp. 435–438. (in Jap.)
8. Nanda Ch.R., Geiger G.H. The Kinetics of Deoxidation of Copper and Copper Alloys by Carbon Monoxide. *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, no. 4, pp. 1101–1106. DOI: 10.1007/BF02664242
9. Andreini R.J., Foster J.S., Phillips R.B. Copper Deoxidation Kinetics Utilizing Carbon Monoxide. *Metallurgical Transactions B*, 1977, vol. 8, no. 4, pp. 633–638. DOI: 10.1007/BF02669341

10. Zhukov V.P. Mathematical Modeling of the Deoxidation Kinetics of Liquid Blister Copper with Carbon. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2016, vol. 57, no. 6, pp. 529–532. DOI: 10.3103/S1067821216060171
11. 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.
12. 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.
13. Oden L.L., Gokcen N.A. Cu–C and Al–Cu–C Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of C in the Alloys from 1550 °C to 2300 °C. *Metallurgical Transactions B*, 1992, vol. 23, no. 4, pp. 453–458. DOI: 10.1007/BF02649664
14. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag–Cl, Br–Pb, Br–Zn, C–Cu, Ce–Zr, Cl–Zn, Fe–Lu, Fe–Tm, Ga–V, Nd–Ti, Nd–Zr, and Si–Ta. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2016, vol. 37, no. 2, pp. 246–257. DOI: 10.1007/s11669-015-0433-z
15. Clavaguera-Mora M.T., Touron J.L., Rodríguez-Viejo J., Clavaguera N. Thermodynamic Description of the Cu–O System. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 377, pp. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031
16. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cr–Cu (Chromium–Copper) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, no. 1, pp. 59–68.
17. Gadalla A.M.M., White J. The System CuO–Cu<sub>2</sub>O–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Bearing on the Performance of Basic Refractories in Copper-Melting Furnaces. *Transactions of the British Ceramic Society*, 1964, vol. 63, no. 10, pp. 535–552.
18. Vlach K.C., You Y.-Z., Chang Y.A. A Thermodynamic Study of the Cu–Cr–O System by the EMF Method. *Thermochimica Acta*, 1986, vol. 103, no. 2, pp. 361–370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5
19. Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin Ch. Revisiting the Properties of Delafossite CuCrO<sub>2</sub>: A Single Crystal Study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 185, pp. 56–61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047
20. 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.
21. Tanahashi M., Furuta N., Taniguchi T., Yamauchi Ch., Fujisawa T. Standard Gibbs Free Energy of Formation of MnO-Saturated MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution at 1873 K. *ISIJ International*, 2003, vol. 43, no. 1, pp. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7
22. Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A. Interaction Between Lithium and Oxygen in the Liquid Copper. *Rasplavy*, 2017, no. 1, pp. 83–92. (in Russ.)
23. *Khimicheskaya entsiklopediya. T. 2* [Chemical Encyclopedia, Vol. 2]. Knunyants I.L. (Ed.). Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1990. 671 p.

Received 3 April 2017

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Михайлов, Г.Г. Поверхность растворимости углерода, кислорода и хрома в жидкой меди / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 5–12. DOI: 10.14529/met170201

### FOR CITATION

Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoylova O.V. Carbon, Oxygen and Chromium Solubility Surface in Liquid Copper. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 5–12. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170201