

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ХОДЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕДНОГО РАСПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Al-O*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NONMETALLIC PHASES FORMATION PROCESSES IN COPPER MELT OF THE Cu-Al-O SYSTEM

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Посредством термодинамических расчётов построена поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) для системы Cu-Al-O. Результаты расчётов сопоставлены с собственными и литературными экспериментальными данными.

Ключевые слова: медный расплав, алюминий, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surface of components solubility in metal melt for the Cu-Al-O system was plotted. Results of calculations are compared to own and literary experimental data.

Keywords: copper melt, aluminum, oxygen, thermodynamic calculations.

Исследование фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu-Al-O, необходимо как для анализа процессов рафинирования и раскисления медных расплавов, так и для совершенствования процесса получения (методом внутреннего окисления) медно-алюминиевых сплавов, упрочнённых эндогенными микро- и наночастицами корунда [1,2].

Настоящая работа посвящена проведению термодинамического анализа системы Cu-Al-O в области температур 1100..1300 °С в условиях существования металлического расплава на основе меди путём построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM).

В достаточно большом количестве работ, посвященных исследованию процесса и результатов внутреннего окисления медно-алюминиевых сплавов [1], показано, что в условиях высокотемпературного окисления сплавов с содержанием алюминия свыше нескольких сотых процента в объёме металла образуются частицы корунда.

В то же время известно, что 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 [3]), в этой системе присутствует трёхэлементное соединение - CuAlO_2 .

Учитывая это, для описания процессов равновесия между металлическим расплавом и оксидными фазами в данной системе необходимо рассматривать уравнения реакций, связывающих рас-

творенные в меди алюминий и кислород с оксидными фазами (табл. 1). Температурные зависимости констант равновесия этих реакций, представленные в табл. 1, отчасти заимствованы из работы [2], отчасти рассчитаны с использованием справочных данных этой и других работ.

Для расчёта активностей компонентов оксидного расплава использовано приближение теории субрегулярных ионных растворов [4] ($Q_{1112} = -4164$ Дж/моль, $Q_{1122} = 34\,179$ Дж/моль и $Q_{1222} = 21\,444$ Дж/моль). Для расчёта активностей компонентов металлического расплава использовались значения параметров взаимодействия, представленные в табл. 2. Методика расчёта поверхностей растворимости компонентов в металле описана в работе [4].

Результаты расчета ПРKM системы Cu-Al-O представлены на рис. 1. 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 ПРKM соответствуют данные о неметаллических включениях в алюминиевых бронзах, приведенные в работе [5]. Согласно им эти включения состоят, в основном, из Al_2O_3 .

* НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № П2448 от 19.11.2009).

Таблица 1

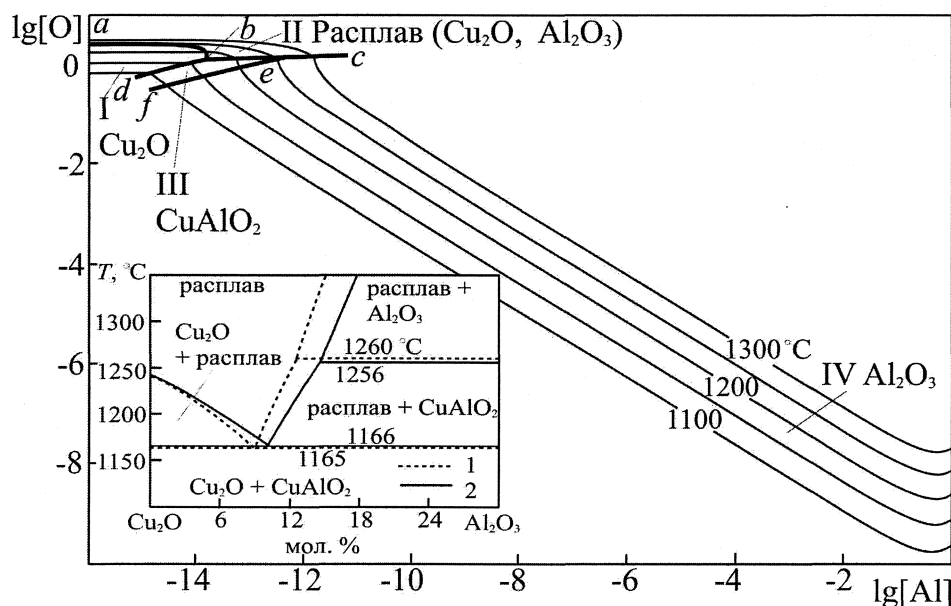
Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия в системе Cu–Al–O

№	Процесс	Выражение для константы равновесия	Температурная зависимость $\lg K$
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	$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2 / a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$-61112 / T + 15,422$
4	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$-67016 / T + 17,960$
5	$ \text{CuAlO}_2 = [\text{Cu}] + [\text{Al}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Al}]}$	$-36876 / T + 11,191$

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в жидкой меди для системы Cu–Al–O

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$-891 / T + 0,128$
e_{O}^{Al}	$-371 / T$	e_{Al}^{O}	$-626 / T$

Рис. 1. Результаты расчёта ПРKM системы Cu–Al–O и диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – [3]; 2 – результаты расчета диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

различных модификаций. Данные А.М. Синичкина и В.Ф. Колоекова, 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. Анализ неметаллических включений не показал наличия в составе таковых ни Cu_2O , ни CuAlO_2 [5].

В ходе проведённых нами экспериментов в процессе взаимодействия растворённых в медном расплаве алюминия с кислородом получены только включения корунда (рис. 2 и 3). При этом варьирование условий осуществления процесса взаимодействия позволяет получать корунд как в виде плен, так и в виде ультрадисперсных (наноразмерных) включений, которые могут быть равномерно распределены в объёме металла (см. рис. 2), а могут концентрироваться в ограниченном объёме, образуя пленкообразные скопления (см. рис. 3).

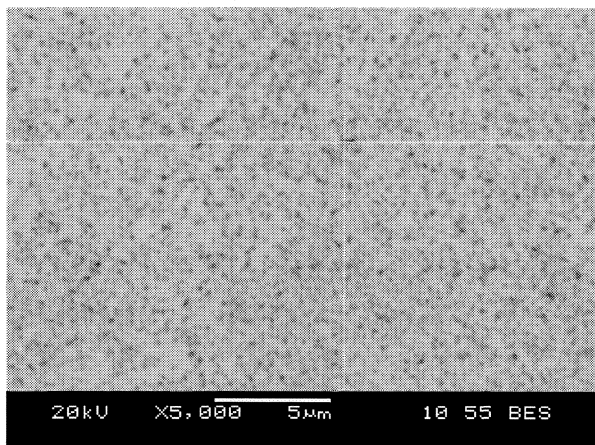


Рис. 2. Ультрадисперсные включения Al_2O_3 , образовавшиеся в системе Cu-Al-O

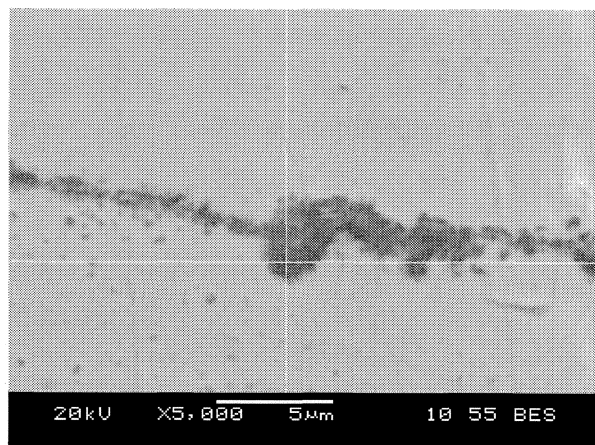


Рис. 3. Плёнкообразное скопление ультрадисперсных включений Al_2O_3 , образовавшихся в системе Cu-Al-O

Выводы

Посредством термодинамических расчётов построена поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) для системы Cu-Al-O . Результаты расчётов сопоставлены с собственными и литературными экспериментальными данными.

Литература

1. Данелж, Е.П. Внутреннеокисленные сплавы / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг. - М.; Металлургия, 1978. - 231 с.

2. Куликов, КС. Раскисление металлов / И.С. Куликов. - М.: Металлургия, 1975. — 504 с.

3. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1: Двойные системы / Н.А. Горюнов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. - Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. - 822 с.

4. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. - М.; Металлургия; 1993. - 144 с.

5. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) / В.М. Чурсин. - М.; Металлургия, 1982. - 152 с.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.