

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Cu–Zr–O, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕДНОГО РАСПЛАВА

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

Выполнено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия циркония и кислорода, растворенных в жидкой меди. Установлено, что компоненты системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{ZrO}_2$  сопряжены с жидким металлическим расплавом в системе Cu–Zr–O. С использованием данных о температурах и теплотах плавления оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$ , а также положений субрегулярных ионных растворов и совершенных ионных растворов определены координаты линии ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{ZrO}_2$ . Расчет активностей оксида меди и оксида циркония показал, что  $a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$  и  $a_{(\text{ZrO}_2)}$  в области существования оксидного расплава имеют отрицательное отклонение от закона Рауля. Для интервала температур 1100–1300 °С построена поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) системы Cu–Zr–O. В ходе моделирования установлена температурная зависимость параметра взаимодействия первого порядка по Вагнеру  $e_{\text{O}}^{\text{Zr}}$  в медном расплаве. Определены составы металлического расплава, равновесного с чистыми твердыми оксидами  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$ , а также составы металлического расплава, равновесного с оксидным расплавом. Также определены линии трехфазных равновесий («жидкий металл–оксидный расплав–твердый оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ »; «жидкий металл–оксидный расплав–твердый оксид  $\text{ZrO}_2$ »; «жидкий металл–твердый оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ –твердый оксид  $\text{ZrO}_2$ ») и точка четырехфазного равновесия «жидкий металл–оксидный расплав–твердый оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ –твердый оксид  $\text{ZrO}_2$ ». На ПРKM нанесены изотермы растворимости кислорода в жидкой меди и определен максимум раскислительной способности циркония в расплавах на основе меди.

*Ключевые слова:* система Cu–Zr–O, термодинамическое моделирование, поверхность растворимости компонентов в металле, расплавы на основе меди.

Цирконий используется при плавке алюминиевых, хромистых бронз как модификатор, улучшающий свойства медных сплавов (например, жаропрочность). Также цирконий рекомендуется использовать при раскислении медноникелевых сплавов [1]. В литературе вопрос о термодинамике процессов взаимодействия, происходящих в системе Cu–Zr–O, практически не освещен. Целью данного исследования является термодинамический анализ системы Cu–Zr–O, выполненный с применением построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM).

Методика термодинамического моделирования подробно изложена в монографии [2] 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.

Сведения по диаграмме состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{ZrO}_2$  в литературе практически отсутствуют. Только в работе А.М.М. Gadalla и J. White [3] представлен фрагмент этой диаграммы, включающий точку эвтектики, положение которой характеризуется следующими данными: 7,35 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и 1130 °С (рис. 1).

Для термодинамического моделирования оксидной системы в настоящей работе использовались приближения теории совершенных ионных растворов и теории субрегулярных ионных растворов. В качестве исходных данных использовались сведения о температурах и теплотах плавления чистых компонентов системы (табл. 1). Расчет с использованием теории совершенных ионных растворов позволил получить следующее положение точки эвтектики: 5,35 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и 1223 °С (рис. 1, табл. 2). Существенная разница между рассчитанной и экспериментально определённой температурами точки эвтектики продиктовала необходимость использования более сложной модели. В качестве такой модели использовано приближение теории субрегулярных ионных растворов. Наилучший набор энергетических параметров теории  $Q$ , а также координаты точки эвтектики, которые эта модель позволила получить, представлены в табл. 2. Результаты расчёта линий ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{ZrO}_2$  в сравнении с литературными данными показаны на рис. 1.

Для оценки адекватности проведенного термодинамического моделирования по теории субрегулярных ионных растворов с использованием полученных значений параметров теории  $Q$  были рассчитаны активности компонентов оксидного расплава  $a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$  и  $a_{(\text{ZrO}_2)}$ . Результаты представлены на рис. 2. Расчет проведён только для концен-

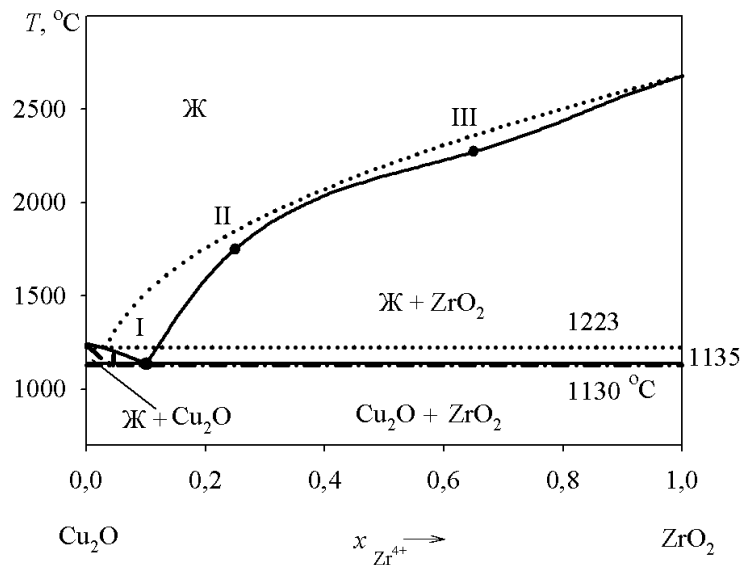


Рис. 1. Результаты моделирования линии ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ : сплошная линия – по теории субрегулярных ионных растворов; пунктир – по теории совершенных ионных растворов. Литературные данные А.М.М. Gadalla и J. White [3] нанесены штрихпунктиром. Римскими цифрами обозначены равновесные составы фаз, используемые при расчете

Таблица 1

Данные о температурах и теплотах плавления веществ

Вещество	$T_m^0, ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H_{T_m}^0, \text{Дж/моль}$	Источник
$\text{Cu}_2\text{O}$	1242	64 300	[4]
$\text{ZrO}_2$	2680	86 944	[5]

Таблица 2

Координаты точки эвтектики и энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Методика моделирования	Результаты расчёта координат точки эвтектики	Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов		
		$Q_{1112}, \text{Дж/моль}$	$Q_{1122}, \text{Дж/моль}$	$Q_{1222}, \text{Дж/моль}$
Теория совершенных ионных растворов	5,35 мас. % $\text{ZrO}_2$ ; 1223 °C	–	–	–
Теория субрегулярных ионных растворов	16,06 мас. % $\text{ZrO}_2$ ; 1135 °C	-39940	+18590	-29628

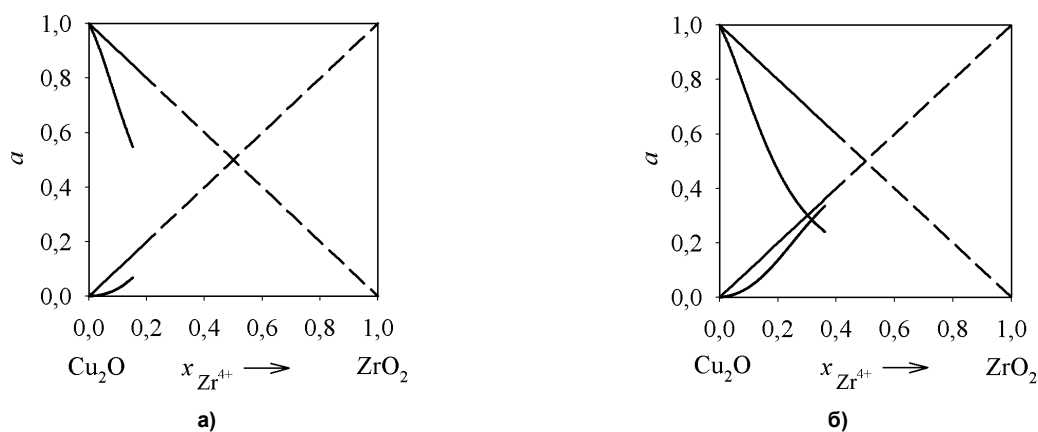


Рис. 2. Зависимость активностей компонентов оксидного расплава ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) от состава: а)  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $T = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Расчёт по теории субрегулярных ионных растворов

траций, при которых существует оксидный расплав. В этих интервалах  $a_{(Cu_2O)}$  и  $a_{(ZrO_2)}$  характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Для построения ПРКМ необходимы сведения о константах равновесия реакций в исследуемой системе. Реакции, протекающие в медном расплаве системы Cu–Zr–O, и константы равновесия этих реакций приведены в табл. 3. Константы равновесия реакций с образованием компонентов шлакового расплава ( $K_{ж}$ ) и с образованием чистых твердых компонентов ( $K_{тв}$ ) из компонентов металлического расплава связаны между собой через теплоту плавления  $\Delta_m H_{T_m}^o$  и температуру плавления  $T_m^o$  чистого твердого компонента

$$\lg K_{ж} = \lg K_{тв} - \lg K_{пл}; \quad (1)$$

$$\lg K_{пл} = -\frac{\Delta_m H_{T_m}^o}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta_m H_{T_m}^o}{2,3 \cdot R \cdot T_m^o}. \quad (2)$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $K_{пл}$  – константа равновесия перехода твердого вещества в жидкое состояние.

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 ПРКМ необходимы также и сведения о параметрах взаимодействия компонентов в медном расплаве. Экспериментальные данные о значении параметра взаимодействия  $e_O^{Zr}$  в жидкой меди в литературе не встречаются. В справочнике И.С. Куликова [7] этот параметр оценивается расчетным методом по эмпирической формуле, в результате чего параметр  $e_O^{Zr}$  оказался равен  $-300$  при  $1473$  К. Однако эмпирическая формула была выведена для разбавленных растворов на основе железа и при расчете разбавленных

растворов на основе меди может давать значительную погрешность. В ходе расчета ПРКМ системы Cu–Zr–O в данной работе имелась возможность оценить значение этого параметра, исходя из термодинамики процессов взаимодействия кислорода и циркония, растворенных в медном расплаве. Согласно проведенному термодинамическому моделированию значение параметра  $e_O^{Zr}$  равно  $-0,17$  при  $1473$  К. Зависимость значений данного параметра от температуры приведена в табл. 4.

Для параметра  $e_{Zr}^{Zr}$  в литературе данных не имеется. Однако значение этого параметра можно оценить, используя данные по активности циркония в медном расплаве для температуры  $1673$  К [9]. Для этого использовано соотношение

$$e_{Zr}^{Zr} = \frac{\lg a_{Zr} - \lg [Zr, \text{мас.}\%]}{[Zr, \text{мас.}\%]}. \quad (3)$$

Согласно расчету по литературным данным параметр  $e_{Zr}^{Zr}$  равен  $-0,841$  при  $1673$  К. Зависимость значений данного параметра от температуры приведена в табл. 4.

Результаты моделирования ПРКМ для системы Cu–Zr–O приведены на рис. 3. Линия  $a-b$  задает составы металлического расплава, равновесного с чистым твердым  $Cu_2O$  и оксидным расплавом ( $Cu_2O, ZrO_2$ ). Линия  $b-c$  задает составы металлического расплава, равновесного с чистым твердым  $ZrO_2$  и оксидным расплавом ( $Cu_2O, ZrO_2$ ). С увеличением температуры эта линия уходит в сторону больших концентраций циркония в металле. Линия  $b-d$  задает составы металлического расплава, равновесного с чистым твердым оксидом меди и чистым твердым оксидом циркония. В точке  $b$  в равновесии с металлическим расплавом находятся оксидный расплав, чистый твердый оксид меди и чистый твердый оксид циркония. В области I заданы составы металла, равновесного с чистым твер-

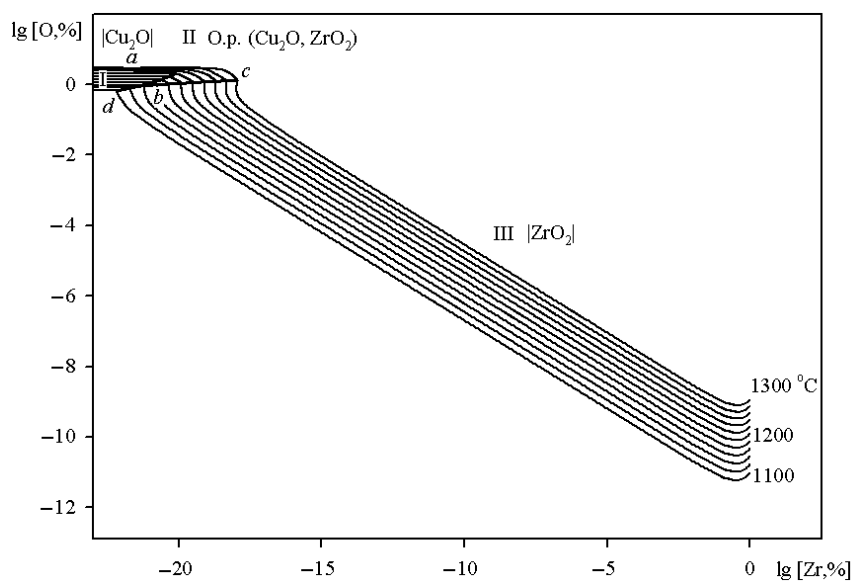
Таблица 3  
Константы равновесия процессов взаимодействия медного расплава и сопряженных фаз ( $\lg K = A/T + B$ )

Уравнение реакции	A	B	Источник
$(Cu_2O) = 2 [Cu] + [O]$	-3141	2,251	[6]
$(ZrO_2) = [Zr] + 2 [O]$	-41999	8,956	Данная работа
$ Cu_2O  = 2 [Cu] + [O]$	-6500	4,468	[6]
$ ZrO_2  = [Zr] + 2 [O]$	-46540	10,494	[7]

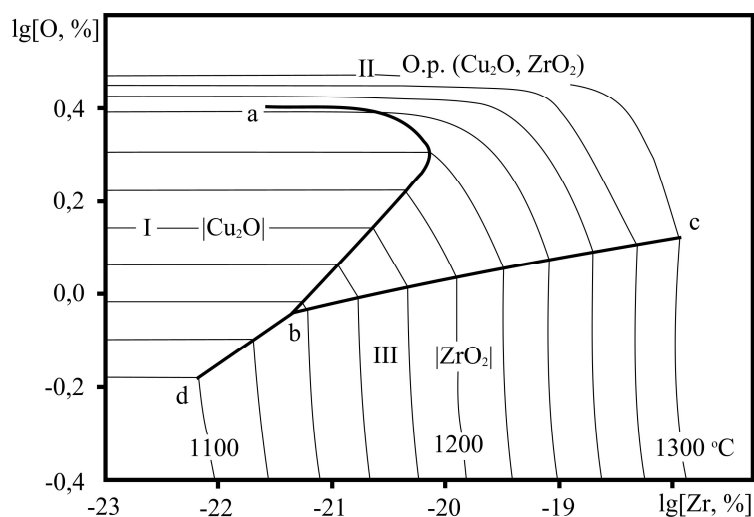
Таблица 4

Параметры взаимодействия первого порядка в медном расплаве  $e_i^j$

$i \backslash j$	O	Zr
O	$-\frac{630}{T} + 0,327$ [8]	$-\frac{250}{T}$ (данная работа)
Zr	$-\frac{1425}{T}$ (данная работа)	$-\frac{1407}{T}$ [9]



а)



б)

Рис. 3. ПРKM системы Cu–Zr–O (в логарифмических координатах) для интервала температур 1100–1300 °С: а) общий вид; б) увеличенный фрагмент части с высоким содержанием кислорода

дым  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; с увеличением концентрации циркония концентрация растворенного в меди кислорода остается практически неизменной. В области II заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом; концентрация растворенного в меди кислорода незначительно уменьшается с увеличением концентрации циркония. В области III заданы составы металла, равновесного с чистым твердым  $\text{ZrO}_2$ ; концентрация растворенного в меди кислорода резко уменьшается с увеличением содержания циркония в металле. Таким образом, цирконий является сильным раскислителем для меди, что говорит также и о высокой возможности угара этого легирующего компонента. В области III концентрация растворенного в меди кислорода уменьшается на несколько порядков от  $[\text{O}] \sim 10^{-1}$  до  $10^{-11}$  мас. %. Даже при концентрации

$[\text{Zr}] = 10^{-10}$  мас. % в равновесии с металлом будет находиться чистый твердый оксид циркония. Максимальной раскислительной способности цирконий достигает при концентрации в 0,33 мас. %. Дальнейшие добавки циркония не приводят к уменьшению содержания кислорода.

#### Выводы

Впервые построена диаграмма раскислительной способности циркония в жидкой меди. Результаты моделирования (в частности, построенная ПРKM) демонстрируют высокую раскислительную способность циркония в меди. Даже при очень малых концентрациях циркония в медном расплаве, содержащем кислород, образование оксида меди термодинамически маловероятно. Такое свойство системы Cu–Zr–O необходимо учитывать при легировании медных сплавов цирконием. Для

исключения потерь циркония при введении его в металлический медный расплав последний должен быть предельно раскислен.

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. Пикунов, 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. 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.

4. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энцикл. – 1990. – Т. 2 – 671 с.

5. Кубашевский, О. Металлургическая термодинамика / О. Кубашевский, С.Б. Олжокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

6. 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.

7. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

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.

Самойлова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, инженер 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, программист кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); makrovetsla@susu.ac.ru.

Трофимов Евгений Алексеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте (г. Златоуст); tea7510@gmail.com.

Поступила в редакцию 15 сентября 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University**  
**Series "Metallurgy"**  
**2014, vol. 14, no. 4, pp. 17–22**

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF INTERACTION PROCESSES IN THE Cu–Zr–O SYSTEM REALIZED IN LIQUID COPPER MELT

O.V. Samoylova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
samoylova\_o@mail.ru,

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
mikhailovgg@susu.ac.ru,

L.A. Makrovets, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
makrovetsla@susu.ac.ru,

E.A. Trofimov, South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation,  
tea7510@gmail.com

Thermodynamic modeling of interaction processes of zirconium and oxygen dissolved in liquid copper melt was done. It was found that the components of Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub> system are conjugated with liquid metal melt in Cu–Zr–O system. The coordinates of a liquidus line of the Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub> diagram were determined using the melting temperature data and the heat of fusion data about Cu<sub>2</sub>O and ZrO<sub>2</sub> oxides as well as the theory of perfect ionic solutions and subregular ionic solutions. The calculations of activities of Cu<sub>2</sub>O and ZrO<sub>2</sub> in the oxide melt

---

showed that  $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$  and  $a_{\text{ZrO}_2}$  have negative deviation from Raoult's law in the range of oxide melts existence. The surface of component solubility in metals melts (SCSM) of Cu–Zr–O system was constructed for the temperature range from 1100 to 1300 °C. The temperature dependence of the interaction parameter  $e_{\text{O}}^{\text{Zr}}$  of liquid copper was determined during SCSM thermodynamic modeling. The compositions of metals melt in equilibrium with pure solid Cu<sub>2</sub>O and ZrO<sub>2</sub> oxides and in equilibrium with oxides melt were determined. The lines of three-phase equilibria (“liquid metal – oxide melt – pure solid Cu<sub>2</sub>O oxide”; “liquid metal – oxide melt – pure solid ZrO<sub>2</sub> oxide”; “liquid metal – pure solid Cu<sub>2</sub>O oxide – pure solid ZrO<sub>2</sub> oxide”) were calculated. The point of the four-phase equilibrium “liquid metal – oxide melt – pure solid Cu<sub>2</sub>O oxide – pure solid ZrO<sub>2</sub> oxide” was set. The isotherms of oxygen solubility in liquid copper were plotted in the SCSM. The maximum of the deoxidizing ability of zirconium in liquid copper was defined. High deoxidizing ability of zirconium in liquid copper melt was defined.

*Keywords:* Cu–Zr–O system, thermodynamic modelling, surface of component solubility in metal, copper-base melts.

### 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. Mikhaylov 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. Gadalla A.M.M., White J. Equilibrium Relationships in the System CuO–Cu<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>. *Transactions of the British Ceramic Society*, 1966, vol. 65, no. 7, pp. 383–390.
4. Knunyants I.L. *Khimicheskaya entsiklopediya. T. 2* [Chemical Encyclopedia, Vol. 2]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1990. 671 p.
5. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, Pergamon Press Ltd Publ., 1979. 392 p.
6. Trofimov E.A., Mikhaylov G.G. [Interaction of Nickel with Oxygen in Molten Copper]. *Izvestiya VUZ. Tsvetnaya Metallurgiya*, 2002, no. 2, pp. 10–13. (in Russ.)
7. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.
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.

*Received 15 September 2014*