

# АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОПРЯЖЁННЫХ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Исследование выполняется при поддержке РФФИ (проект 13-03-00534). Работа включает в себя построение фазовых диаграмм ряда систем на основе меди, а также кобальта, свинца и магния. Построенные диаграммы полезны для более глубокого понимания сущности окислительно-восстановительных процессов в металлических расплавах с образованием неметаллических фаз. Помимо теоретических работ проводится экспериментальное изучение ряда систем “жидкий металл – сопряжённые сложные фазы”.

Руководитель проекта - д.т.н. Г.Г. Михайлов

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Совершенствование методик термодинамического анализа систем, включающих расплавы цветных металлов

## ПУБЛИКАЦИИ

1 монография

4 научные статьи

8 научных докладов

## ИНДЕКСИРОВАНИЕ

4 статьи в РИНЦ

## НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЕКТА

В процессе работ, проведённых в 2013–2014 гг., получены следующие научные результаты:

1. Разработан алгоритм построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем на основе цветных металлов, опирающийся как на фундаментальные положения химической термодинамики, в частности, на правило фаз Гиббса, так и на современные вычислительные методики и возможности вычислительной техники.

Процедура расчёта координат элементов диаграммы реализуется через численное решение систем трансцендентных уравнений, связывающих концентрации компонентов металлического расплава с концентрациями компонентов сопряжённых с металлом фаз. Такое решение последовательно осуществляется для невариантных, моновариантных и бивариантных равновесий, реализующихся в системе. Таким образом определяются координаты точек невариантных равновесий, линий, связывающих эти точки, и бивариантных полей на диаграмме состояния.

2. Разработаны схемы фазовых равновесий для сложных многокомпонентных систем, включающих в себя различные неметаллические (оксидные, сульфидные, галогенидные, карбидные и карбонитридные) и интерметаллические фазы.

3. Рассчитаны фазовые диаграммы ряда систем на основе меди, свинца и кобальта. В процессе расчётной части работы использованы как собственные, так и заимствованные базы термодинамических характеристик индивидуаль-

ных веществ и растворов (в частности, баз, созданных “Thermfact” (Канада) и “GTT Technologies” (Германия)). Формирование полноценных собственных баз самосогласованных данных такого рода, осуществляемое, как правило, параллельно процессу построения диаграмм – важная часть проводимой в ходе проекта работы.

Некоторые примеры построенных диаграмм.

На рис. 1 представлены разрезы диаграммы системы Cu–Sn–Pb–Zn–O при  $T=1200$  °C и [Pb]=5 мас. %. Согласно диаграмме, металлический расплав при этих условиях может находиться в равновесии с твёрдыми ZnO,  $Zn_2SnO_4$ ,  $SnO_2$  и  $Cu_2O$  (области I, II, III и V соответственно), а также с оксидным расплавом (область IV).

На диаграмме системы Pb–As–O (рис. 2) – пять областей фазовых равновесий: области равновесий металлического расплава с двумя модификациями PbO (свинцовым глётом и массикотом), область равновесия металлического расплава с оксидным расплавом, область равновесия металла с  $Pb_3(AsO_4)_2$ , а также область его равновесия с  $As_2O_3$ .

На рис. 3 представлена ПРКМ системы Co–V–O.

Рассматриваемый интервал температур характеризуется наличием в системе оксидного расплава. В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым оксидом кобальта. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью  $CoO \cdot V_2O_3$ . В области III заданы составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом ( $CoO$  и  $V_2O_3$ ). Наиболее обширная из представленных на рисунке областей – область IV – демонстрирует составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом ванадия  $V_2O_3$ . Расчёты показывают, что VO в равновесии с металлом в этой системе может находиться при содержании ванадия в расплаве выше 10 %.



Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в кобальте и его сплавах, а также скорректировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

4. В ходе экспериментальной части исследования получены новые данные о равновесных составах фаз в ряде изученных систем. Использована модификация методики, описанной Д.Я. Поволоцким и основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей.

Перечислим некоторые примеры результатов, полученных в ходе этой части исследования.

Первым примером методики и результатов проведённых исследований могут служить исследования системы Cu–Sn–Pb–Zn–O. На рис. 4 представлены результаты электронно-микроскопического изучения шлифа слитка, полученного в процессе окисления металлического расплава, содержащего по 5 мас. % олова, свинца и цинка. Исследование позволило определить: в каком порядке происходит окисление примесей медного расплава, и каковы продукты окисления.

Результаты, полученные в ходе анализа данных исследования, свидетельствуют в пользу того, что при окислении сплава Cu–Sn(5%)–Pb(5%)–Zn(5%) реализуется следующий порядок окисления компонентов металла: Zn–Sn–Pb–Cu. При этом продуктами окисления в зависимости от количества введённого в систему кислорода могут являться: ZnO, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO и Cu<sub>2</sub>O. Данные о продуктах окисления, особенно об образовании в системе тройного соединения Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, были использованы при построении представленной выше фазовой диаграммы системы Cu–Sn–Pb–Zn–O.

На рис. 5 представлена микрофотография включения, полученного в процессе исследования слитков системы Cu–Zn–S.

Полученные в ходе экспериментальной части исследования результаты хорошо коррелируют с результатами теоретической части.

Разработанные методики могут быть использованы при анализе и совершенствовании процессов получения цветных металлов из руд, процессов выплавки различных сплавов цветных металлов и процессов реagentного рафинирования цветных металлов (включая технологии огневого рафинирования свинца и меди).

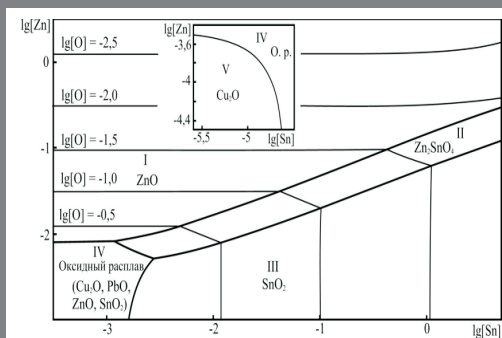


Рис. 1. Разрез диаграммы системы Cu–Sn–Pb–Zn–O при T=1200 °C и [Pb]=5 мас. %

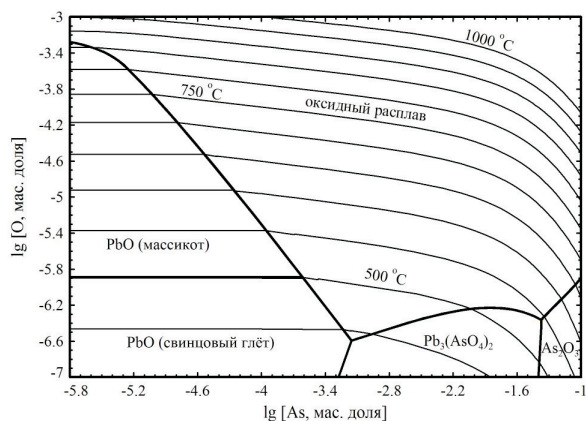


Рис. 2. Диаграмма системы Pb–As–O

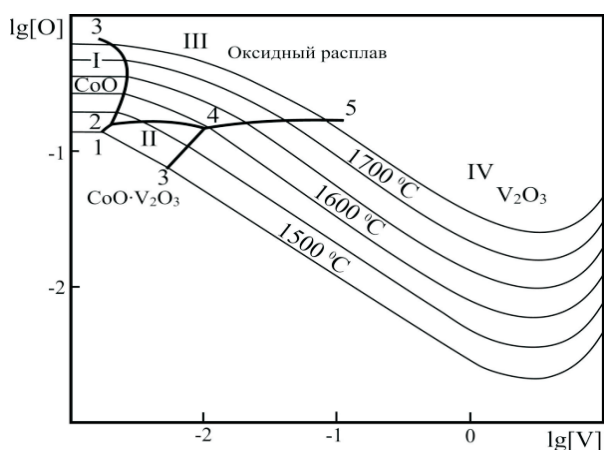


Рис. 3. Диаграмма системы Co–V–O

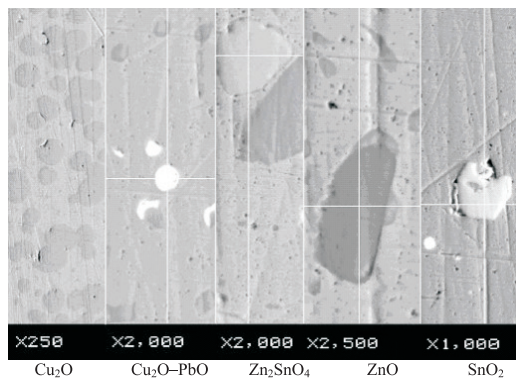


Рис. 4. Микрофотографии включений, обнаруживаемых в металле системы Cu–Sn–Pb–Zn–O

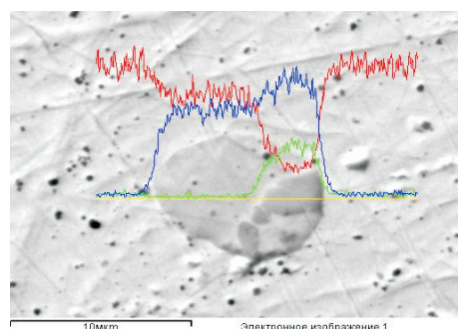


Рис. 5. Система Cu–Zn–S. Комплексное включение. Светлая часть включения – сульфид меди. Более тёмная часть – затвердевший расплав, включающий сульфид цинка. Красная линия – медь, синяя – сера, зелёная – цинк

