

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ СИСТЕМЫ Cu–Al–Cr–O

© 2017 г. **О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов**

Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ)), г. Челябинск

Статья поступила в редакцию 22.03.17 г., доработана 11.04.17 г., подписана в печать 14.04.17 г.

Проведен термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Al–Cr–O. Выполнено термодинамическое моделирование поверхности ликвидус оксидной фазовой диаграммы Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃. Для описания активностей оксидного расплава использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой были определены в процессе моделирования. В ходе расчета также оценены характеристики плавления соединения CuCrO₂. По результатам выполненного расчета установлены координаты точек невариантных равновесий, реализующихся в трехкомпонентной оксидной системе Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃. Также проведено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия в системе Cu–Al–Cr–O в условиях существования металлического расплава на основе меди. Определена температурная зависимость для константы равновесия реакции, характеризующей образование твердого соединения CuCrO₂ из компонентов металлического расплава системы Cu–Al–Cr–O. Получена температурная зависимость для параметра взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) хрома и кислорода, растворенных в жидкой меди. Результаты термодинамического моделирования для системы Cu–Al–Cr–O представлены в виде поверхности растворимости компонентов в металле, которая позволяет связать количественные изменения в концентрации металлического расплава с качественными изменениями в составе образующихся продуктов взаимодействия. По результатам проведенного моделирования определено, что при значимых концентрациях алюминия и хрома в медном расплаве системы Cu–Al–Cr–O будут образовываться частицы твердого раствора |Al₂O₃, Cr₂O₃|_{тв.р} в качестве основного продукта взаимодействия. Результаты работы могут быть интересны для совершенствования технологического процесса выплавки хромовых бронз.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃, система Cu–Al–Cr–O, производство хромовых бронз.

Самойлова О.В. – канд. хим. наук, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов (МиФХМ) ЮУрГУ (НИУ), науч. сотр. управления научной и инновационной деятельности ЮУрГУ (НИУ) (454080, г. Челябинск, пр-т им. В.И. Ленина, 76). Тел.: (351) 267-93-11. E-mail: samoylova_o@mail.ru.

Макровец Л.А. – инженер кафедры МиФХМ ЮУрГУ (НИУ). E-mail: makrovetcla@susu.ru.

Михайлов Г.Г. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой МиФХМ ЮУрГУ (НИУ). Тел.: (351) 265-62-05. E-mail: mikhailovgg@susu.ru.

Для цитирования: Самойлова О.В., Макровец Л.А., Михайлов Г.Г. Фазовые равновесия в жидком металле системы Cu–Al–Cr–O // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 19–27.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-19-27.

Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G.

Phase equilibria in Cu–Al–Cr–O system liquid metal

A thermodynamic analysis of phase equilibria in a Cu–Al–Cr–O system was performed. The study involved thermodynamic modeling of the liquidus surface of the Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃ oxide phase diagram. To describe the thermodynamic activity of the molten oxide, an approximation of the sub-regular ionic solutions theory was used with the energy parameters determined in the modeling process. Melting characteristics of CuCrO₂ were also evaluated during calculations. Calculation results were used to determine the coordinates of invariant equilibria points in the Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃ ternary oxide system. The study also involved thermodynamic modeling of interactions in the Cu–Al–Cr–O system in the conditions of a copper-based metal melt. The temperature function of the reaction equilibrium constant was determined for the formation of solid CuCrO₂ from the components of the Cu–Al–Cr–O molten metal system. The temperature function was obtained for the first order (Wagner's) interaction parameter of Cr and O dissolved in liquid copper. The results of thermodynamic modeling for the Cu–Al–Cr–O system are represented as the surface of components solubility in metal, which allows us to relate the quantitative changes in the molten metal concentration to the qualitative changes in the composition of resulting reaction products. As a result of modeling, it was found that the given considerable concentrations of Al and Cr in the Cu–Al–Cr–O molten copper system form the |Al₂O₃, Cr₂O₃|_{ss} solid solution particles as primary reaction products. The results of the study may be used to improve the chromium bronze smelting process.

Keywords: thermodynamic modeling, Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃ system, Cu–Al–Cr–O system, chromium bronze production.

Samoilova O.V. – Cand. Sci. (Chem.), engineer of the Department of materials science and physics and chemistry of materials (MSPCM), research scientist of the Management of science and innovation, South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU)) (454080, Russia, Chelyabinsk, Lenin av., 76). E-mail: samoylova_o@mail.ru.

Makrovets L.A. – engineer of the Department of MSPCM, SUSU (NRU). E-mail: makrovetcla@susu.ru.

Mikhailov G.G. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of MSPCM, SUSU (NRU). E-mail: mikhailovgg@susu.ru.

Citation: *Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G. Fazovye равновесия v zhidkom metalle sistemy Cu–Al–Cr–O. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 5. P. 19–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-19-27.

Введение

Бронзы системы Cu–Cr относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам и после проведения термической обработки отличаются высоким уровнем механических свойств, электропроводности и теплопроводности, повышенной температурой рекристаллизации. Хромовые бронзы применяют для изготовления электродов электросварочных аппаратов и коллекторов электромоторов, а также производства всевозможных деталей, работающих при повышенных температурах. Наиболее распространенной является бронза, содержащая 0,4–1,0 мас.% Cr (остальное медь) [1–4].

Система Cu–Al–Cr–O может быть интересна для анализа технологического процесса производства хромовых бронз по нескольким причинам. При выплавке данных сплавов важно предотвратить образование плен из оксида хрома в результате взаимодействия растворенных в медном расплаве хрома и кислорода. Появление таких плен может отрицательно сказаться на качестве выплавляемого металла, поэтому раскисление является важной частью технологического процесса. Известно, что при раскислении хромовых бронз используют лигатуры с алюминием в качестве основного компонента. Также при выплавке хромовых бронз возможно взаимодействие металлического расплава с футеровкой, содержащей оксид алюминия [5, 6].

В литературе имеются сведения о термодинамике процессов взаимодействия в трехкомпонентных системах Cu–Al–O и Cu–Cr–O [7]. Однако термодинамические данные о взаимодействии в четырехкомпонентной системе Cu–Al–Cr–O в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлся термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Cu–Al–Cr–O в условиях существования металлического расплава на основе меди.

Методика моделирования

Для моделирования процессов взаимодействия в исследуемой сис-

теме использовалась оригинальная методика построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM), которая позволяет не только рассчитать изотермы растворимости кислорода в металлическом расплаве, но и связать изменения состава такого расплава с качественными изменениями в составе продуктов взаимодействия [8, 9]. Следует отметить, что в литературе можно встретить методики, позволяющие частично рассчитать равновесия в жидком металле [10, 11]. Однако в этих работах нет полной картины фазовых равновесий, а на диаграммах, в отличие от ПРKM, не представлены изокислородные сечения, что не позволяет, в частности, сравнивать раскислительную способность элементов при их одновременном присутствии в металлическом расплаве.

Для моделирования ПРKM в первую очередь необходимы сведения об оксидном шлаковом расплаве, сопряженном с металлическим расплавом. В литературе нет данных о фазовой диаграмме тройной оксидной системы Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃, поэтому в ходе работы было выполнено моделирование диаграммы состояния этой системы. Подробно методика расчета оксидных диаграмм состояния приведена в работах [8, 12, 13]. Для моделирования поверхности ликвидус фазовой диаграммы системы Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃ использовалась теория субрегулярных ионных растворов [8], согласно которой активности оксидного расплава трехкомпонентной системы равны:

$$\lg a_1 = v_1 \lg x_1 + v_1 \frac{\left[\begin{aligned} &3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + \\ &x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_3 (1 - x_1) Q_{1113} + \\ &x_1 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{1333} - \\ &- 3x_2^3 x_3 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_2^2 x_3^2 Q_{2233} - \\ &- 3x_2 x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + \\ &+ x_2^2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1223} + x_2 x_3^2 (1 - 3x_1) Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}, \quad (1)$$

$$\lg a_2 = v_2 \lg x_2 + v_2 \frac{\left[\begin{aligned} &x_1^3(1-3x_2)Q_{1112} + x_1^2x_2(2-3x_2)Q_{1122} + \\ &+ 3x_1x_2^2(1-x_2)Q_{1222} - 3x_1^3x_3Q_{1113} - \\ &- 3x_1^2x_3^2(2-3x_1)Q_{1133} - 3x_1x_3^3Q_{1333} + \\ &+ 3x_2^2x_3(1-x_2)Q_{2223} + x_2x_3^2(2-3x_2)Q_{2233} + \\ &+ x_3^3(1-3x_2)Q_{2333} + x_1^2x_3(1-3x_2)Q_{1123} + \\ &+ x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}, \quad (2)$$

$$\lg a_3 = v_3 \lg x_3 + v_3 \frac{\left[\begin{aligned} &- 3x_1^3x_2Q_{1112} - 3x_1^2x_2^2Q_{1122} - 3x_1x_2^3Q_{1222} + \\ &+ x_1^3(1-3x_3)Q_{1113} + x_1^2x_3(2-3x_3)Q_{1133} + \\ &+ 3x_1x_3^2(1-x_3)Q_{1333} + x_2^3(1-3x_3)Q_{2223} + \\ &+ x_2^2x_3(2-3x_3)Q_{2233} + 3x_2x_3^2(1-x_1)Q_{2333} + \\ &+ x_1^2x_2(1-3x_3)Q_{1123} + x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + \\ &+ x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}. \quad (3)$$

Здесь v_i — число катионов в молекуле компонента шлака; x_i — ионная доля компонента; Q_{ijkl} — энергетические параметры теории, Дж/моль; T — температура, К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Для моделирования необходимы данные о температурах и энтальпиях плавления веществ, составляющих оксидную систему (табл. 1), а также сведения о температурных зависимостях констант равновесия реакций перехода веществ из твердого состояния в жидкое (табл. 2). Параметры теории (см. формулы (1)–(3)), используемые при расчете, приведены в табл. 3.

При моделировании поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ учитывалась возможность образования соединений CuAlO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) [17–19] и CuCrO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) [20–23]. Следует отметить, что для соединения CuCrO_2 в

литературе не приводится сведений о температуре и энтальпии плавления. Согласно литературным экспериментальным данным [20] это соединение стабильно вплоть до температуры $t = 1500$ °С, но, по мнению же авторов [20], плавление этого соединения должно происходить при более высоких температурах. По данным работы [21] соединение $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ кристаллизуется из расплава и, таким образом, является конгруэнтным соединением, температура плавления которого предположительно равняется 1400 °С. При использовании этих сведений методика моделирования позволила оценить характеристики плавления соединения CuCrO_2 (см. табл. 1, 2).

При расчете учитывалась также возможность образования непрерывного ряда твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [24].

Подробно методика моделирования ПРКМ приведена в работах [8, 9]. Кратко суть метода сводится к следующему. Рассчитывается фазовая диаграмма неметаллической (оксидной, в нашем случае) части исследуемой системы. Полученная в ходе этого процесса информация позволяет определить вид и состав неметаллических фаз, которые могут находиться в равновесии с жидким металлом в исследуемом интервале температур. Определяется перечень реакций, которые могут протекать в металлическом расплаве исследуемой системы в данных условиях. Например, для процессов взаимодействия медного расплава и сопряженных оксидных фаз можно записать

$$|A_vO_\eta| = v [A] + \eta [O], \quad (4)$$

Таблица 1

Данные о температурах и энтальпиях плавления веществ системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Вещество	$t_m^0, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta_m H_{t_m^0}^0, \text{ Дж/моль}$
Cu_2O	1242 [14]	64300 [14]
Al_2O_3	2051 [15]	107850 [15]
CuAlO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (характер плавления – инконгруэнтный)	1260 [13]	106544 [13]
Cr_2O_3	2300 [16]	104670 [16]
CuCrO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) (характер плавления – конгруэнтный)	1893 [наст. работа]	245600 [наст. работа]



Здесь и далее для уравнений реакций, протекающих в металлическом расплаве, в квадратных скобках приведены компоненты металлического расплава, в прямых — чистые твердые вещества, а в круглых — компоненты оксидного расплава.

Для реакций (4) и (5) выражения для констант равновесия выглядят следующим образом:

$$K_4 = a_{[A]}^v a_{[O]}^\eta = f_{[A]}^v [A]^v f_{[O]}^\eta [O]^\eta, \quad (6)$$

$$K_5 = \frac{a_{[A]}^v a_{[O]}^\eta}{a_{(A_v O_\eta)}} = \frac{f_{[A]}^v [A]^v f_{[O]}^\eta [O]^\eta}{x_{(A^{z+})}^v \gamma_{(A^{z+})}^v}. \quad (7)$$

Таблица 2

Константы равновесия реакций, характеризующих процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое

Вещество	lgK
Cu ₂ O	-3359T ⁻¹ + 2,217
Al ₂ O ₃	-5633T ⁻¹ + 2,424
CuAlO ₂	-5565T ⁻¹ + 2,232
Cr ₂ O ₃	-5468T ⁻¹ + 2,125
CuCrO ₂	-12829T ⁻¹ + 3,903

Таблица 3

Энергетические параметры (Q_{ijkl}) теории субрегулярных ионных растворов, Дж/моль

Q ₁₁₁₂	Q ₁₁₂₂	Q ₁₂₂₂	Q ₁₁₁₃	Q ₁₁₃₃	Q ₁₃₃₃
+1050	+42888	+11313	-61304	-51688	-22300
Q ₂₂₂₃	Q ₂₂₃₃	Q ₂₃₃₃	Q ₁₁₂₃	Q ₁₂₂₃	Q ₁₂₃₃
+17155	+34310	+17155	-47500	+33244	0

Таблица 4

Константы равновесия процессов взаимодействия медного расплава и сопряженных оксидных фаз (lgK = -A/T + B)

Уравнение реакции	A	B	Источник
(Cu ₂ O) = 2[Cu] + [O]	3141	2,251	[25]
(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	61383	15,536	[26]
(Cr ₂ O ₃) = 2[Cr] + 3[O]	45292	13,123	[наст. работа]
Cu ₂ O = 2[Cu] + [O]	6500	4,468	[25]
Al ₂ O ₃ = 2[Al] + 3[O]	67016	17,960	[9]
Cr ₂ O ₃ = 2[Cr] + 3[O]	50760	15,248	[7]
CuAlO ₂ = [Cu] + [Al] + 2[O]	36876	11,191	[9]
CuCrO ₂ = [Cu] + [Cr] + 2[O]	30631	9,638	[наст. работа]

Активность $a_{(A_v O_\eta)}$ и коэффициент активности $\gamma_{(A^{z+})}^v$ оксидного расплава в данной работе рассчитывались по теории субрегулярных ионных растворов (см. формулы (1)–(3)). Коэффициенты активности $f_{[A]}$ и $f_{[O]}$ связаны с концентрацией металлического расплава посредством параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру). В процессе построения поверхности растворимости компонентов в металле производилось численное решение систем уравнений вида (6), (7), результатом чего являлись значения концентраций компонентов металлического расплава, а также концентраций компонентов оксидного расплава (если моделировалось равновесие с участием такого расплава).

Необходимые для расчета координат ПРКМ температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Cu–Al–Cr–O, приведены в табл. 4. Температурные зависимости параметров взаимодействия компонентов в медном расплаве первого порядка (по Вагнеру) приведены в табл. 5.

При моделировании процессов взаимодействия, происходящих в расплаве системы Cu–Al–Cr–O, необходимо также учитывать растворимость элементов в жидкой меди. Согласно диаграмме состояния системы Cu–Al [29], в интервале температур 1100–1300 °C единственной равновесной фазой будет являться металлический расплав. Согласно фазовой диаграмме Cu–Cr, хром обладает ограниченной растворимостью в металлическом расплаве на основе меди: для температуры 1100 °C растворимость хрома в жидкой меди составляет порядка 2 мас.%, для 1200 °C — порядка 4 мас.%, 1300 °C — не более 7 мас.% [30]. Данные по диаграмме состояния системы Cu–O обобще-

Таблица 5
Параметры взаимодействия первого порядка (e_i^j) в медном расплаве

$i \setminus j$	O	Al	Cr
O	$-630T^{-1} + 0,327$ [27]	$-371T^{-1}$ [9]	$-250T^{-1}$ *
Al	$-626T^{-1}$ [9]	$-891T^{-1} + 0,128$ [9]	0^*
Cr	$-812T^{-1}$ *	0^*	0 [28]

* Зависимости получены в ходе проведения моделирования.

ны в работе [31]: растворимость кислорода в медном расплаве для температуры 1100 °С составляет 0,64 мас.%, 1200 °С — порядка 1,66 мас.%, 1300 °С — порядка 3,10 мас.%.

Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1. На диаграмму нанесены изотермы для интервала температур 1200–2200 °С с шагом в 100 °С. Диаграмма характеризуется наличием двух точек невариантных равновесий, координаты которых приведены в табл. 6.

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$ приведены на рис. 2–4. Термодинамический анализ был выполнен для температур 1100, 1200 и 1300 °С. Описать ПРKM можно следующим образом. В области I представлены составы ме-

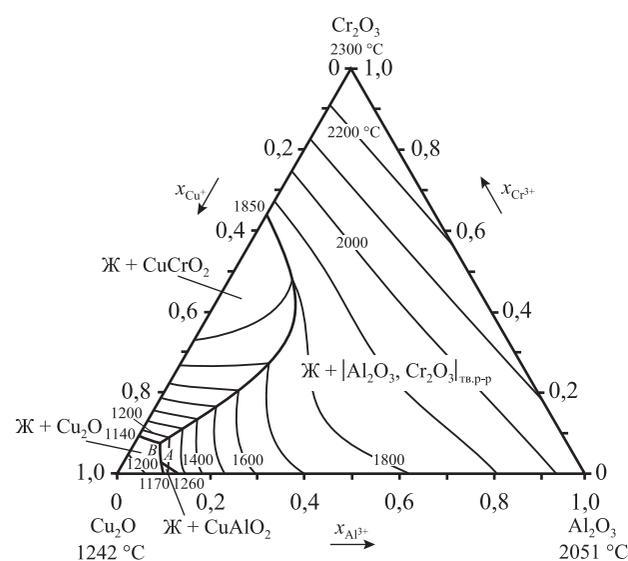


Рис. 1. Результаты моделирования поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Таблица 6
Нонвариантные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Наименование точки	$t, ^\circ\text{C}$	x_{Cu^+}	$x_{\text{Al}^{3+}}$	$x_{\text{Cr}^{3+}}$
A	1150	0,8889	0,0808	0,0303
B	1112	0,8701	0,0541	0,0758

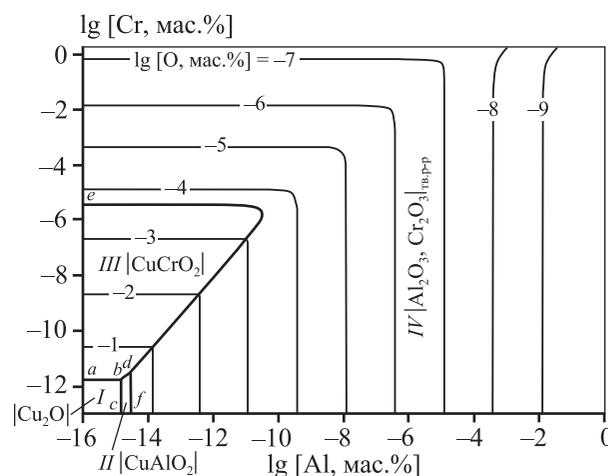


Рис. 2. ПРKM системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$ для температуры 1100 °С

таллического расплава, равновесного с чистым твердым оксидом меди Cu_2O ; в обл. II — с чистым твердым соединением CuAlO_2 ; в обл. III — с чистым твердым соединением CuCrO_2 ; в обл. IV — с твердым раствором $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{ТВ,Р-Р}}$; в обл. V (см. рис. 3, 4) — с оксидным расплавом (О.р.) переменного состава.

Линия $a-b$ (см. рис. 2) соответствует трехфазному равновесию «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}| - |\text{CuCrO}_2|$ »; линия $a-g$ (см. рис. 3) — «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}|$ — оксидный расплав»; линия $b-c$ (см. рис. 2) — «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}| - |\text{CuAlO}_2|$ »; линия $b-d$ (см. рис. 2) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2| - |\text{CuCrO}_2|$ »; линия $d-f$ (см. рис. 2, 3) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2|$ — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{ТВ,Р-Р}}$ »; линия $d-e$ (см. рис. 2–4) — «металлический расплав — $|\text{CuCrO}_2|$ — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{ТВ,Р-Р}}$ »; линия $d-k$ (см. рис. 3) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2|$ — оксидный расплав»; линия $h-d$ (см. рис. 3, 4) — «металлический расплав — $|\text{CuCrO}_2|$ — оксидный расплав»; линия $d-l$ (см. рис. 4) — «металлический расплав — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{ТВ,Р-Р}}$ — оксидный расплав».

Согласно проведенному моделированию, при значимых концентрациях алюминия и хрома в ме-

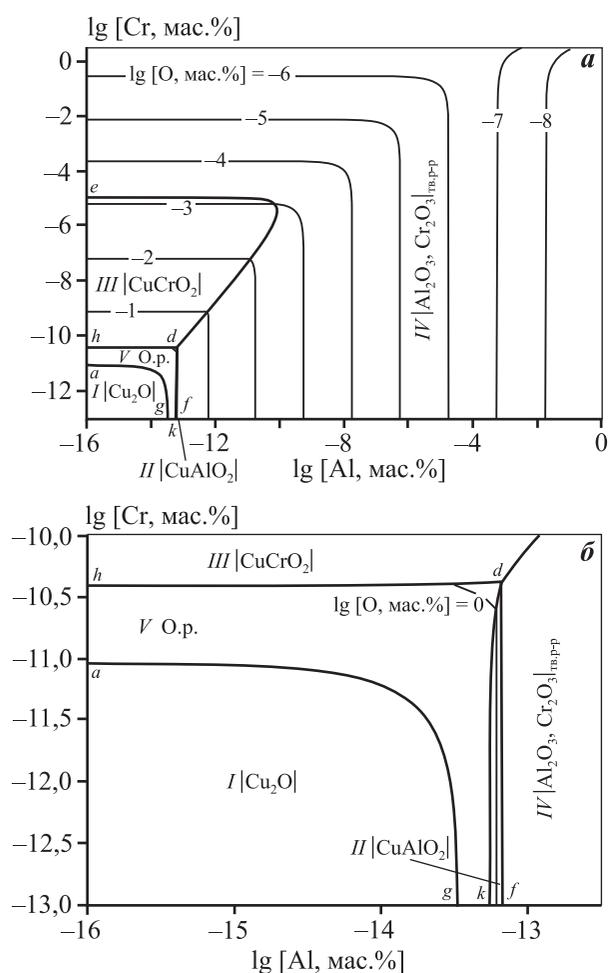


Рис. 3. ПКМ системы Cu—Al—Cr—O для температуры 1200 °С
а — общий вид; **б** — увеличенный фрагмент равновесия металлического расплава с соединением CuAlO₂

таллическом расплаве основным продуктом взаимодействия в системе Cu—Al—Cr—O будут являться частицы оксидов твердого раствора Al_2O_3 , Cr_2O_3 _{тв.р-р}. При этом составы твердого раствора будут смещены в сторону преобладания оксида алюминия при условии составов металлического расплава, расположенных правее линии *d—e*.

На ПКМ также нанесены изокислородные сечения. Согласно моделированию, алюминий является более сильным раскислителем, чем хром, и позволяет понизить содержание кислорода в исследуемой системе до 10⁻⁹ мас.% при 1100 °С и до 10⁻⁷ мас.% при 1300 °С.

Заключение

Проведено термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния си-

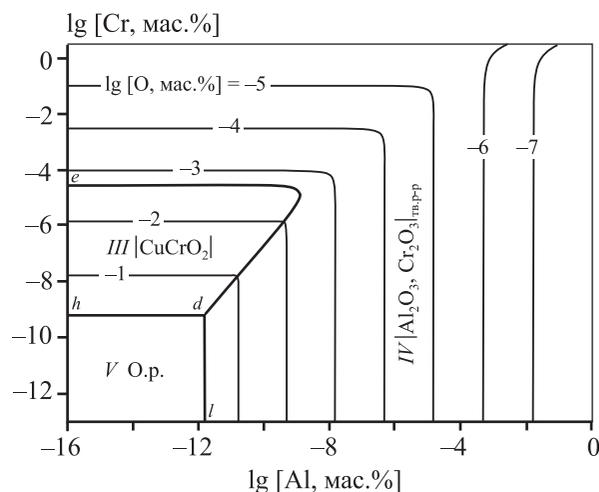


Рис. 4. ПКМ системы Cu—Al—Cr—O для температуры 1300 °С

стемы Cu₂O—Al₂O₃—Cr₂O₃, а также поверхности растворимости компонентов в металле системы Cu—Al—Cr—O. Определены параметры, необходимые для выполнения термодинамических расчетов. Впервые оценены характеристики плавления соединения CuCrO₂. Согласно результатам проведенного моделирования, система Cu₂O—Al₂O₃—Cr₂O₃ характеризуется двумя точками невариантных равновесий с температурами 1150 и 1112 °С соответственно. Это необходимо учитывать при проведении плавки хромовых бронз в печах, составной частью футеровок которых является оксид алюминия. По результатам расчета в системе Cu—Al—Cr—O основным продуктом взаимодействия будут являться частицы оксидов твердого раствора Al_2O_3 , Cr_2O_3 _{тв.р-р}. При значимых концентрациях алюминия и хрома в медном расплаве термодинамически маловероятно образование частиц оксида меди или соединений CuAlO₂, CuCrO₂. Уже при концентрациях в тысячные доли в металлическом расплаве исследуемой системы алюминий будет взаимодействовать с кислородом, растворенным в жидкой меди, с образованием частиц твердого раствора на основе оксида алюминия (с минимальным содержанием оксида хрома в твердом растворе).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00133 а.

Литература

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справ. М.: Машиностроение, 2004.

2. *Barmak K., Cabral Jr.C., Rodbell K.P., Harper J.M.E.* On the use of alloying elements for Cu interconnect applications // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. No. 24. P. 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 // *J. Mater. Sci.* 2008. No. 43 (3). P. 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 // *J. Appl. Phys.* 2014. No. 115. P. 194301—194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655.
5. *Мысик Р.К., Брусницын С.В., Сулицин А.В., Ивкин М.О., Карпинский А.В.* Особенности производства литых заготовок из медных сплавов // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2014. No. 2. С. 26—34.
6. *Dammschröder A., Maurell-Lopez S., Friedrich B.* Development of process slags for Cu—Cr-recycling processes // *Proc. EMC 2009 (Pennsylvania, June 2009).* P. 1—16.
7. *Куликов И.С.* Раскисление металлов. М.: Metallurgy, 1975.
8. *Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С.* Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
9. *Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А., Сидоренко А.Ю.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами. М.: Изд. дом МИСиС, 2014.
10. *Decterov S.A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton A.D.* Thermodynamic modeling of the Al_2O_3 — CaO — CoO — CrO — Cr_2O_3 — FeO — Fe_2O_3 — MgO — MnO — NiO — SiO_2 — S system and applications in ferrous process metallurgy // *VII Intern. Conf. Molten Slags Fluxes & Salts (Johannesburg, Jan. 2004).* P. 839—850.
11. *Yang Sh., Li J., Zhang L., Peaslee K., Wang Z.* Evolution of MgO — Al_2O_3 based inclusions in alloy steel during the refining process // *Metall. Min. Ind.* 2010. No. 2 (2). P. 87—92.
12. *Самойлова О.В., Макроец Л.А., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А.* Термодинамический анализ системы Cu—Si—Ni—O // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2012. No. 3. С. 12—16.
13. *Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Макроец Л.А., Трофимов Е.А., Сидоренко А.Ю.* Термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния системы Cu_2O — Al_2O_3 — ZrO_2 // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2015. No. 4. С. 15—21. DOI: 10.14529/met150402.
14. *Химическая энциклопедия.* В 5 т. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1990.
15. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical thermochemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979.
16. *Физико-химические свойства окислов: Справ. /* Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgy, 1969.
17. *Misra S.K., Chaklader A.C.D.* The system copper oxide—alumina // *J. Amer. Cer. Soc.* 1963. No. 46 (10). P. 509.
18. *Amrute A.P., Lodziana Z., Mondelli C., Krumeich F., Perez-Ramirez J.* Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects // *Chem. Mater.* 2013. No. 25. P. 4423—4435. DOI: 10.1021/cm402902m.
19. *Mudenda S., Kale G.M., Hara Y.R.S.* Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite $CuAlO_2$ // *J. Mater. Chem. C.* 2014. No. 2. P. 9233—9239. DOI: 10.1039/c4tc01349b.
20. *Gadalla A.M.M., White J.* The system CuO — Cu_2O — Cr_2O_3 and its bearing on the performance of basic refractories in copper-melting furnaces // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1964. No. 63 (10). P. 535—552.
21. *Устьянцев В.М., Марьевич В.П., Перепелицын В.А.* Образование хромита меди в хромомagneзитовых огнеупорах при службе в медеплавильных агрегатах // *Огнеупоры.* 1971. No. 10. С. 28—32.
22. *Vlach K.C., You Y.-Z., Chang Y.A.* A thermodynamic study of the Cu—Cr—O system by the EMF method // *Thermochim. Acta.* 1986. No. 103 (2). P. 361—370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5.
23. *Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin Ch.* Revisiting the properties of delafossite $CuCrO_2$: a single crystal study // *J. Solid State Chem.* 2012. No. 185. P. 56—61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047.
24. *Slag atlas.* 2-nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.
25. *Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А., Макроец Л.А.* Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение возможности получения упрочненных сплавов системы Cu—Zr—O // *Металлы.* 2016. No. 5. С. 98—104.
26. *Михайлов Г.Г., Макроец Л.А., Самойлова О.В.* Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе Cu—Al—Zr—O в условиях существования металлического расплава // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2016. No. 3. С. 11—17. DOI: 10.14529/met160302.
27. *Линчевский Б.В.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. М.: Metallurgy, 1986.
28. *Tanahashi M., Furuta N., Taniguchi T., Yamauchi Ch.,*

- Fujisawa T.* Standard Gibbs free energy of formation of MnO-saturated MnO·Cr₂O₃ solid solution at 1873 K // *ISIJ Intern.* 2003. No. 43 (1). P. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7.
29. *Ponweiser N., Lengauer Ch.L., Richter K.W.* Reinvestigation of phase equilibria in the system Al—Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al₁₋₈Cu // *Intermetallics.* 2011. No. 19. P. 1737–1746. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.07.007.
 30. *Chakrabarti D.J., Laughlin D.E.* The Cr—Cu (chromium—copper) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. No. 5 (1). P. 59–68.
 31. *Clavaguera-Mora M.T., Touron J.L., Rodríguez-Viejo J., Clavaguera N.* Thermodynamic description of the Cu—O system // *J. Alloys Compd.* 2004. No. 377. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031.
- ## References
1. *Osintsev O.E., Fedorov V.N.* Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands]. Moscow: Mashinostroenie, 2004.
 2. *Barmak K., Cabral Jr. C., Rodbell K.P., Harper J.M.E.* On the use of alloying elements for Cu interconnect applications. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. No. 24. P. 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. *J. Mater. Sci.* 2008. No. 43 (3). P. 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. *J. Appl. Phys.* 2014. No. 115. P. 194301–194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655.
 5. *Mysik R.K., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V., Ivkin M.O., Karpinskiy A.V.* Osobennosti proizvodstva litykh zago-tovok iz mednykh splavov [Features of copper alloys cast bars production]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya.* 2014. No. 2. P. 26–34.
 6. *Dammschröder A., Maurell-Lopez S., Friedrich B.* Development of process slags for Cu—Cr-recycling processes. In: *Proc. EMC 2009* (Pennsylvania, June 2009). P. 1–16.
 7. *Kulikov I.S.* Raskislenie metallov [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 8. *Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S.* Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: MISIS, 2009.
 9. *Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu.* Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh s zhid-kimi tsvetnymi metallami [Phase equilibria in the multi-component systems with liquid non-ferrous metals]. Moscow: MISIS, 2014.
 10. *Decterov S.A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton A.D.* Thermodynamic modeling of the Al₂O₃—CaO—CoO—CrO—Cr₂O₃—FeO—Fe₂O₃—MgO—MnO—NiO—SiO₂—S system and applications in ferrous process metallurgy. In: *VII Intern. Conf. Molten Slags Fluxes & Salts* (Johannesburg, Jan. 2004). P. 839–850.
 11. *Yang Sh., Li J., Zhang L., Peaslee K., Wang Z.* Evolution of MgO·Al₂O₃ based inclusions in alloy steel during the refining process. *Metall. Min. Ind.* 2010. No. 2 (2). P. 87–92.
 12. *Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G., Trofimov E.A.* Thermodynamic analysis of the Cu—Si—Ni—O system. *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2012. Vol. 53. No. 3. P. 223–228. DOI: 10.3103/S1067821212030182.
 13. *Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu.* Termodinamicheskoe modelirovanie poverkhnosti likvidus diagrammy sostoyaniya sistemy Cu₂O—Al₂O₃—ZrO₂ [Thermodynamic modeling of liquidus surface of the phase diagram of Cu₂O—Al₂O₃—ZrO₂ system]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya.* 2015. No. 4. P. 15–21. DOI: 10.14529/met150402.
 14. *Khimicheskaya entsiklopediya.* Vol. 2 [Chemical encyclopedia. Vol. 2]: Reference book. Ed. I.L. Knunyants. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1990.
 15. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical thermochemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979.
 16. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physico-chemical properties of oxides]: Reference book. Ed. G.V. Samsonov. Moscow: Metallurgiya, 1969.
 17. *Misra S.K., Chaklader A.C.D.* The system copper oxide—alumina. *J. Amer. Cer. Soc.* 1963. No. 46 (10). P. 509.
 18. *Amrute A.P., Lodziana Z., Mondelli C., Krumeich F., Perez-Ramirez J.* Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects. *Chem. Mater.* 2013. No. 25. P. 4423–4435. DOI: 10.1021/cm402902m.
 19. *Mudenda S., Kale G.M., Hara Y.R.S.* Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite CuAlO₂. *J. Mater. Chem. C.* 2014. No. 2. P. 9233–9239. DOI: 10.1039/c4tc01349b.
 20. *Gadalla A.M.M., White J.* The system CuO—Cu₂O—Cr₂O₃ and its bearing on the performance of basic refractories in copper-melting furnaces. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1964. No. 63 (10). P. 535–552.
 21. *Ust'yantsev V.M., Mar'evich V.P., Perepelitsyn V.A.* Obrazovanie khromita medi v khromomagnezitivnykh ogneporakh pri sluzhbe v medeplavil'nykh agregatakh

- [Formation of copper chromite in chromium-magnesite refractories in service in copper-smelting aggregates]. *Ogneupory*. 1971. No. 10. P. 28–32.
22. Vlach K.C., You Y.-Z., Chang Y.A. A thermodynamic study of the Cu–Cr–O system by the EMF method. *Thermochim. Acta*. 1986. No. 103 (2). P. 361–370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5.
23. Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Dama F., Martin Ch. Revisiting the properties of delafossite CuCrO₂: a single crystal study. *J. Solid State Chem.* 2012. No. 185. P. 56–61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047.
24. Slag atlas. 2-nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.
25. Samoiloa O.V., Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Makrovets L.A. Thermodynamic simulation and an experimental study of the possibility of synthesizing hardened Cu–Zr–O alloys. *Russ. Metall. (Metally)*. 2016. No. 2016 (9). P. 864–868. DOI: 10.1134/S0036029516090135.
26. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoiloa O.V. Termodinamicheskoe opisanie fazovykh ravnovesii v sisteme Cu–Al–Zr–O v usloviyakh sushchestvovaniya metallicheskogo rasplava [Thermodynamic description of phase equilibria in the Cu–Al–Zr–O system under the condition of metal melt existence]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 11–17. DOI: 10.14529/met160302.
27. Linchevskii B.V. Termodinamika i kinetika vzaimodeistviya gazov s zhidkimi metallami [Thermodynamics and kinetics of interaction between gases and liquid metals]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
28. Tanahashi M., Furuta N., Taniguchi T., Yamauchi Ch., Fujisawa T. Standard Gibbs free energy of formation of MnO-saturated MnO·Cr₂O₃ solid solution at 1873 K. *ISIJ Intern.* 2003. No. 43 (1). P. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7.
29. Ponweiser N., Lengauer Ch.L., Richter K.W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al–Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al_{1- δ} Cu. *Intermetallics*. 2011. No. 19. P. 1737–1746. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.07.007.
30. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cr–Cu (chromium–copper) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. No. 5 (1). P. 59–68.
31. Clavaguera-Mora M.T., Touron J.L., Rodríguez-Viejo J., Clavaguera N. Thermodynamic description of the Cu–O system. *J. Alloys Compd.* 2004. No. 377. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031.