

УДК 544.016 + 544.015.3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$

О.В. Самойлова\*, Л.А. Макровец, Е.А. Трофимов

(Южно-Уральский государственный университет; \*e-mail: samoylova\_o@mail.ru)

Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, позволившее расчетным путем построить линии ликвидуса для фазовых диаграмм оксидных двойных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ , а также построить поверхность ликвидуса тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ . В ходе работы определены значения модельных параметров, применяемых для вычисления активности оксидных расплавов исследуемых систем. Рассчитаны значения активности оксида меди и оксида натрия в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  для температуры 1250 °С. Данные активности характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля. В ходе моделирования оценены энтальпия и энтропия образования соединения  $\text{KNaO}$  из жидких компонентов. Согласно проведенным расчетам, поверхность ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  имеет две точки невариантных равновесий.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ , соединение  $\text{KNaO}$ , теория субрегулярных ионных растворов.

Соединения натрия (хлориды, карбонаты, фториды) используются в качестве флюсов при производстве меди и сплавов на ее основе [1]. Согласно данным [2–4], добавки карбоната натрия в медеаффинировочный шлак положительно сказываются на жидкотекучести шлака, понижают его температуру плавления, а также увеличивают извлечение вредных примесей (мышьяка и сурьмы) из металлического расплава в шлак.

В литературе нет данных об использовании соединений калия в качестве присадок к флюсам и об их влиянии на поведение шлаков на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Однако, учитывая низкую температуру плавления оксида калия, можно предположить, что добавки оксида калия в шлак должны привести к появлению эвтектик с низкой температурой кристаллизации. Снижение температуры кристаллизации шлака может положительно сказаться на технологических аспектах проведения плавки меди и сплавов на ее основе.

В литературе диаграмма состояния тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  отсутствует. Цель данной работы - расчет фазовых диаграмм оксидных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ . Фазовую диаграмму тройной оксидной системы предполагается представить в форме поверхности ликвидуса.

### Методика термодинамического моделирования

Методика расчета координат линий ликвидуса двойных оксидных систем и поверхности

ликвидуса многокомпонентных оксидных систем подробно описана в монографии [5], а для систем с участием оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  – в работах [6–8]. В общем случае расчет опирается на наиболее надежные экспериментальные данные (из представленных в литературе) о координатах (составе и температуре) характерных точек фазовых диаграмм (точки эвтектических, перитектических, фазовых переходов и т.п.). С помощью этих данных подбирают параметры используемой для расчета модели, а затем, используя определенные значения параметров, моделируют всю линию или поверхность ликвидуса исследуемой системы. В процессе расчета используют выражения для энергий Гиббса существующих в системе фаз и фазовых переходов. Используемая в данной работе модель оксидных расплавов предполагает, что ее параметры не зависят от температуры. Во многих случаях такое приближение позволяет добиваться удовлетворительной точности описания характеристик расплавов для широкого интервала температур [5].

Фазовый переход оксида меди из твердого состояния в жидкое можно описать следующим уравнением

$$|\text{Cu}_2\text{O}| = (\text{Cu}_2\text{O}). \quad (1)$$

Для этого процесса должны выполняться следующие равенства для химических потенциалов и энергии Гиббса

$$\mu_{|\text{Cu}_2\text{O}|} = \mu_{(\text{Cu}_2\text{O})}, \quad (2)$$

$$\mu_1^{o(ТВ)} = \mu_1^{o(ж)} + RT \ln a_1, \quad (3)$$

$$\mu_1^{o(ж)} - \mu_1^{o(ТВ)} = \Delta_m G_T^o(\text{Cu}_2\text{O}) = -RT \ln a_1, \quad (4)$$

$$\Delta_m G_T^o = \Delta_m H_{T_m^o}^o(\text{Cu}_2\text{O}) - T \frac{\Delta_m H_{T_m^o}^o(\text{Cu}_2\text{O})}{T_m^o(\text{Cu}_2\text{O})}. \quad (5)$$

Здесь  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К. В круглых скобках представлен компонент шлакового расплава, а в прямых – чистый твердый компонент. Аналогичные равенства используются и для описания других компонентов исследуемой системы.

Для моделирования линий ликвидуса фазовых диаграмм двойных оксидных систем в настоящей работе использовали приближение теории субрегулярных ионных растворов [5], согласно которому активности компонентов раствора определяются по формулам (6)–(7), где  $\nu_i$  – число катионов, которые образуются при диссоциации молекулы компонента шлака, число катионов в молекуле компонента шлака;  $x_i$  – ионная доля компонента;  $Q_{ijkl}$  – энергетические параметры теории, Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

Критерием достаточности числа энергетических параметров по теории субрегулярных ионных растворов, необходимых для описания той или иной системы, является число взаимодействий между катионами сорта А, В, и С в конфигурации раствора, предполагающего взаимодействие только между ближайшими соседними частицами, когда катион одного сорта окружен четырьмя катионами в различных вариациях. Опыт описания двойных оксидных систем посредством такого подхода показывает, что модель с тремя параметрами обладает достаточной гибкостью для удовлетворительного описания большого количества таких систем [5]. При этом для описания трехкомпонентных оксидных систем будет достаточно значений двенадцати энергетических параметров.

В процессе расчета фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  линия солидус, ограничивающая область существования твердого раствора

на основе оксида меди, была рассчитана с помощью теории регулярных ионных растворов [5], согласно которой значения активности можно рассчитать по формулам (8)–(9):

$$\lg a_1 = \nu_1 \lg x_1 + \frac{\nu_1 x_2^2 Q_{12}}{2,3026 RT}; \quad (8)$$

$$\lg a_2 = \nu_2 \lg x_2 + \frac{\nu_2 x_1^2 Q_{12}}{2,3026 RT}, \quad (9)$$

где  $\nu_i$  – число катионов в молекуле компонента шлака;  $x_i$  – ионная доля компонента;  $Q_{12}$  – энергетический параметр теории, Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

Расчет диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$  в настоящей работе проведен без учета возможности образования твердых растворов. Параметры модели субрегулярных ионных расплавов, использованные в процессе расчета линии ликвидуса для системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$ , были приняты равными нулю. Такое приближение эквивалентно использованию для описания данного оксидного расплава теории совершенных ионных растворов [5]:

$$\lg a_1 = \nu_1 \lg x_1; \quad (10)$$

$$\lg a_2 = \nu_2 \lg x_2. \quad (11)$$

Для описания оксидного расплава системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$  с помощью теории субрегулярных ионных растворов необходимо использовать выражения (12)–(14).

Использование выражений (12)–(14) для моделирования расплава системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$  требует сведений о значениях перекрестных энергетических параметров. Эти значения можно оценить с помощью формул (15)–(18):

Для моделирования исследуемых в данной работе оксидных систем использовали данные о температуре и энтальпии плавления оксидов, входящих в состав этих систем (табл. 1). Все расчеты проводили для парциального давления кислорода в системе 10 Па ( $10^{-4}$  атм.).

Значения параметров использованных моделей для двойных оксидных систем определяли в процессе решения систем нелинейных уравнений, используя метод Ньютона. Для составления

$$\lg a_1 = \nu_1 \lg x_1 + \frac{\nu_1 [3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}]}{2,3026 RT}; \quad (6)$$

$$\lg a_2 = \nu_2 \lg x_2 + \frac{\nu_2 [x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}]}{2,3026 RT}; \quad (7)$$

$$\lg a_1 = \nu_1 \lg x_1 + \nu_1 \left[ \begin{array}{l} 3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} + \\ + 3x_1^2 x_3 (1 - x_1) Q_{1113} + x_1 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + \\ + x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{1333} - 3x_2^3 x_3 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_2^2 x_3^2 Q_{2233} - \\ - 3x_2 x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + \\ + x_2^2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1223} + x_2 x_3^2 (1 - 3x_1) Q_{1233} \end{array} \right] / (2,3026RT); \quad (12)$$

$$\lg a_2 = \nu_2 \lg x_2 + \nu_2 \left[ \begin{array}{l} x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + \\ + 3x_1 x_2^2 (1 - x_2) Q_{1222} - 3x_1^3 x_3 Q_{1113} - \\ - 3x_1^2 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} - 3x_1 x_3^3 Q_{1333} + \\ + 3x_2^2 x_3 (1 - x_2) Q_{2223} + x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) Q_{2233} + \\ + x_3^3 (1 - 3x_2) Q_{2333} + x_1^2 x_3 (1 - 3x_2) Q_{1123} + \\ + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_3^2 (1 - 3x_2) Q_{1233} \end{array} \right] / (2,3026RT); \quad (13)$$

$$\lg a_3 = \nu_3 \lg x_3 + \nu_3 \left[ \begin{array}{l} -3x_1^3 x_2 Q_{1112} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{1122} - 3x_1 x_2^3 Q_{1222} + \\ + x_1^3 (1 - 3x_3) Q_{1113} + x_1^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1133} + \\ + 3x_1 x_3^2 (1 - x_3) Q_{1333} + x_2^3 (1 - 3x_3) Q_{2223} + \\ + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{2233} + 3x_2 x_3^2 (1 - x_1) Q_{2333} + \\ + x_1^2 x_2 (1 - 3x_3) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + \\ + x_1 x_3^2 (1 - 3x_2) Q_{1233} \end{array} \right] / (2,3026RT). \quad (14)$$

$$Q_{1123} = (SQ + 3 Q_{1112} + Q_{1122} - Q_{1222} + 3 Q_{1113} + Q_{1133} - Q_{1333}) / 4; \quad (15)$$

$$Q_{1223} = (SQ + 3 Q_{1222} + Q_{1122} - Q_{1112} + 3 Q_{2223} + Q_{2233} - Q_{2333}) / 4; \quad (16)$$

$$Q_{1233} = (SQ + 3 Q_{1333} + Q_{1133} - Q_{1113} + 3 Q_{2333} + Q_{2233} - Q_{2223}) / 4; \quad (17)$$

$$SQ = Q_{1112} + Q_{1122} + Q_{1222} + Q_{1113} + Q_{1133} + Q_{1333} + Q_{2223} + Q_{2233} + Q_{2333}. \quad (18)$$

уравнений применяли данные о составе ряда опорных точек, выбранных на линии ликвидуса фазовых диаграмм. Для каждого набора данных составляли выражение, связывающее данные о равновесных составах при данной температуре с параметрами модели.

Параметры использованных моделей, достаточные для описания двойных систем, приведены в табл. 2. Дополнительные энергетические параметры, необходимые для расчета фазовой диаграммы тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  (согласно формулам (15)–(18)):

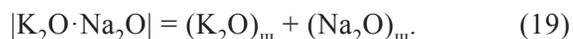
$$Q_{1123} = -37778 \pm 3000 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1223} = -32131 \pm 3000 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1233} = -56956 \pm 1000 \text{ Дж/моль}.$$

Методика проведенного моделирования позволила также оценить энтальпию и энтропию

образования соединения  $\text{KNaO}$ . Образование соединения из жидких компонентов можно описать реакцией



Здесь в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава, а в прямых – твердое соединение.

С учетом закона действующих масс и вида температурной зависимости константы равновесия реакции (19) можно получить следующее уравнение

$$\lg a_{(\text{K}_2\text{O})} + \lg a_{(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{A}{T} - B = 0, \quad (20)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты в температурной зависимости константы равновесия реакции. Для описания фазовых равновесий с участием

$$\begin{aligned}
 & \frac{2[3x_1^2x_2^2Q_{1112} + x_1x_2^2(2 - 3x_1)Q_{1122} + x_2^3(1 - 3x_1)Q_{1222}]}{2,3026RT} + \\
 & + \frac{2[x_1^3(1 - 3x_2)Q_{1112} + x_1^2x_2(2 - 3x_2)Q_{1122} + 3x_1^2x_2^2Q_{1222}]}{2,3026 RT} + \\
 & + 2\lg x_1 + 2\lg x_2 + \frac{A}{T} - B = 0.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

соединения можно использовать формулы (6) и (7), тогда получим формулу (21).

Таким образом, при моделировании системы, в которой присутствует соединение, вводятся дополнительные неизвестные и, соответственно, рассматриваются как минимум две дополнительные опорные точки на линии ликвидуса с участием оксидного расплава и соединения.

После нахождения коэффициентов *A* и *B* можно оценить энтальпию и энтропию образования твердого соединения из жидких компонентов:

$$\Delta_m H_{T_m^o}^o = 2,3026 \cdot R \cdot A; \tag{22}$$

$$\Delta_m S_{T_m^o}^o = 2,3026 \cdot R \cdot B. \tag{23}$$

### Результаты и их обсуждение

**Система  $Cu_2O-Na_2O$ .** Для системы  $Cu_2O-Na_2O$  в литературе имеются экспериментальные данные о положении линий ликвидуса и наличии твердого раствора на основе оксида меди [15]. Имеются данные об активности оксида меди в оксидном расплаве этой системы [2, 15]. Известно, что система  $Cu_2O-Na_2O$  характеризуется наличием соединения  $NaCuO$  [16], однако данное соединение при высокой температуре не стабильно, распадается при  $\sim 500$  °С и поэтому не может находиться в равновесии с оксидным расплавом [17].

Результаты расчета фазовой диаграммы  $Cu_2O-Na_2O$  приведены на рис. 1. Положение

Т а б л и ц а 1

Значения температуры и энтальпии плавления оксидов, образующих систему  $Cu_2O-Na_2O-K_2O$

Вещество	$T_m^o, ^\circ C$	$\Delta_m H_{T_m^o}^o, Дж/моль$
$Cu_2O$	1242 [9]	64300 [9]
$Na_2O$	1134 [10]	47700 [11]
$K_2O$	646 [12, 13]	28470 [14]

Т а б л и ц а 2

Энергетические параметры моделей, используемые для описания двойных систем

Система	Значения параметров, Дж/моль			
	$Q_{1112}$	$Q_{1122}$	$Q_{1222}$	$Q_{12}$ (тв. р.)
$Cu_2O-Na_2O$	$-4103 \pm 500 (Q_{1112})^*$	$-28636 \pm 2000 (Q_{1122})^*$	$+8674 \pm 500 (Q_{1222})^*$	$+25478 \pm 300$
$Cu_2O-K_2O$	$0 (Q_{1113})^*$	$0 (Q_{1133})^*$	$0 (Q_{1333})^*$	–
$K_2O-Na_2O$	$-27814 \pm 1000 (Q_{2333})^*$	$-46252 \pm 2000 (Q_{2233})^*$	$-3361 \pm 100 (Q_{2223})^*$	–

\* см. формулы (12)–(18).

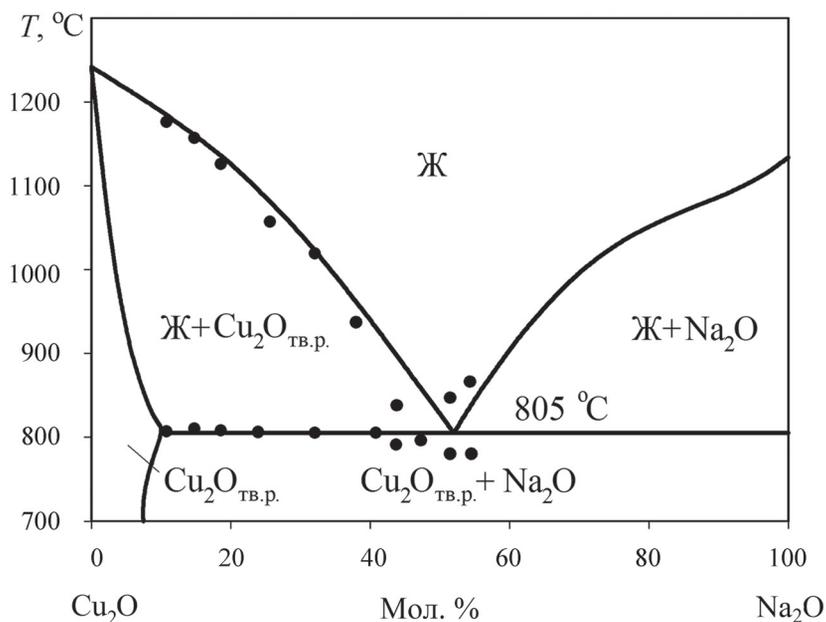


Рис. 1. Результаты расчета фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ . Точками обозначены экспериментальные данные [15]

точки эвтектики соответствует 52 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 805 °С, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными работы [15], согласно которым координаты точки эвтектики в данной системе приходится на 48 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 805 °С. Таким образом, погрешность расчета  $\delta$  не превысила 8,3%.

Для данной системы с помощью формул (6) и (7) были рассчитаны значения активности соответственно оксида меди и оксида натрия в расплаве для температуры 1250 °С. Результаты расчета значений активности во всем интервале концентраций в сравнении с экспериментальными

данными работы [2] приведены на рис. 2 и в табл. 3. Значения активности оксида меди и оксида натрия характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля.

**Система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ .** В литературе отсутствуют данные о виде фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ , однако имеются сведения о наличии в исследуемой системе соединений  $\text{KCuO}$  [18, 19],  $\text{K}_4\text{CuO}_3$  [19] и  $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{O}_4$  [20]. Согласно представленным в литературе сведениям, эти вещества не стабильны при повышенных температурах и претерпевают распад уже при 300–400 °С.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных [2] и расчетных данных (по теории субрегулярных ионных растворов) по активности оксида меди в шлаковом расплаве системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  для температуры 1250 °С

$\text{Cu}_2\text{O}$ , мол.%	$a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$ эксперимент	$a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$ расчет	$\delta$ , %
95,00	0,940	0,904	3,8
90,04	0,917	0,821	10,0
89,19	0,870	0,805	7,5
80,80	0,688	0,650	5,5
76,67	0,558	0,582	4,3
72,97	0,559	0,503	10,0
72,55	0,538	0,496	7,8

Особого внимания заслуживает рассмотрение возможности образования в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  твердого раствора, аналогичного раствору, обнаруженному в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ . Оценить вероятность образования растворов замещения позволяют данные о радиусах ионов  $\text{Me}^+$ , которые представлены в справочнике [21]. Согласно этим данным, радиусы ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  составляют соответственно 96, 98 и 133 пм. Таким образом, размеры ионов натрия и меди достаточно близки для того, чтобы часть ионов меди в кристаллической решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  могла замещаться ионами натрия. В то же время ионы калия существенно больше, чем у двух других элементов, что дает основание считать маловероятным образование достаточно широкой области твердого раствора  $\text{K}_2\text{O}$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (как следует считать маловероятным и заметное растворение  $\text{K}_2\text{O}$  в растворе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ , а также взаимное растворение  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Отчасти в пользу таких выводов свидетельствуют результаты исследований кристаллических структур  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  [22, 23], которые демонстрируют, что во всем интервале температур от 0 °С до температур их плавления эти

оксиды образуют кубические кристаллические решетки (структуры вида  $Fm\bar{3}m$  для  $\text{Na}_2\text{O}$  [22] и  $Pn\bar{3}m$  для  $\text{Cu}_2\text{O}$  [23]). В то же время, по данным [24], для  $\text{K}_2\text{O}$  гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка ( $Fm\bar{3}m$ ) стабильна только до температуры 317 °С. Выше этой температуры стабильной является  $\beta$ -модификация с простой кубической решеткой, а выше температуры 372 °С и вплоть до температуры плавления – модификации с ромбоэдрической решеткой [24].

Результаты расчета фазовой диаграммы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  приведены на рис. 3. В системе реализуется эвтектическое равновесие при температуре 579 °С и концентрации оксида калия 86,3 мол. %.

**Система  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ .** Фазовая диаграмма системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  в литературе не приводится, однако имеются сведения о наличии соединения  $\text{KNaO}$ , которое образует эвтектику с оксидом калия при температуре 317 °С и incongruently распадается при 527 °С [25]. Результаты расчета линий ликвидуса приведены на рис. 4. Согласно проведенным расчетам, точка эвтектики соответствует 30,2 мол. % оксида натрия,

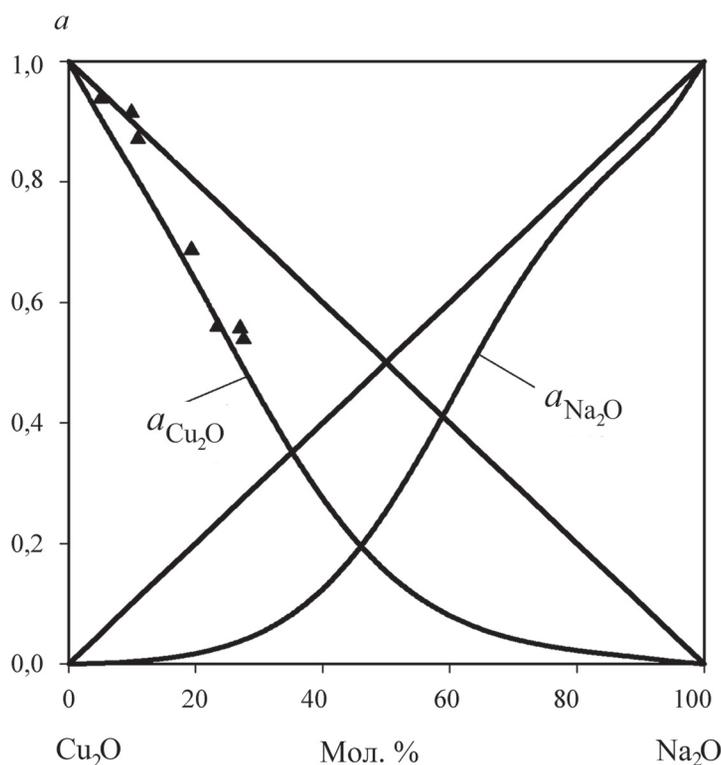


Рис. 2. Активности оксида меди и оксида натрия в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  при температуре 1250 °С. Треугольниками показаны результаты эксперимента авторов работы [2] по определению активности оксида меди (I) в шлаковом расплаве системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$

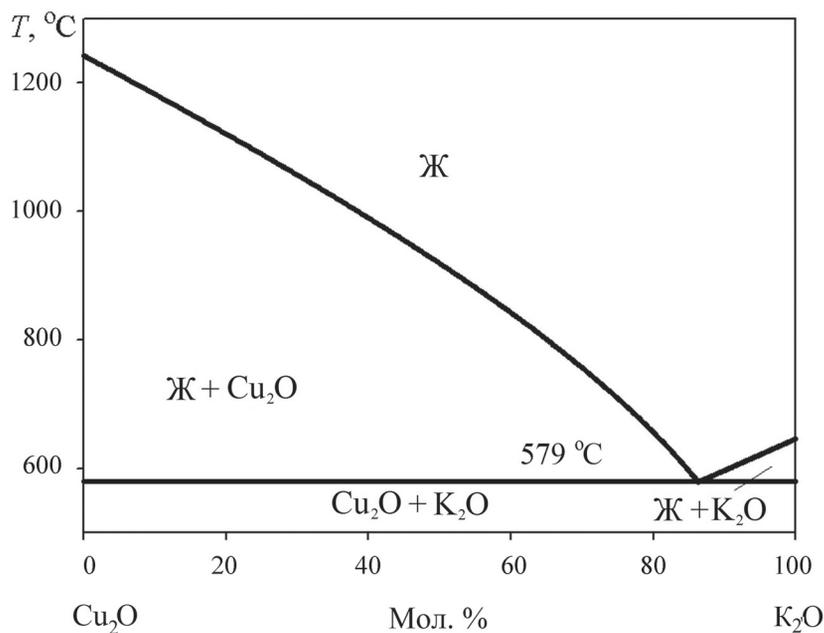
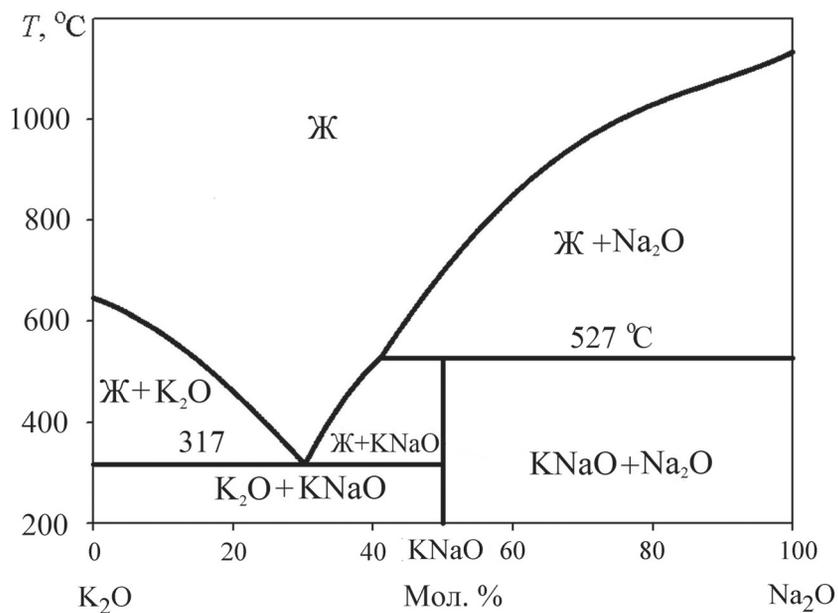
Рис. 3. Результаты расчета фазовой диаграммы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ Рис. 4. Результаты расчета фазовой диаграммы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 

Таблица 4

**Координаты точек невариантных равновесий на диаграмме состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$**

Номер точки	Равновесие	$T$ , $^\circ\text{C}$	$T$ , К	$\text{Cu}_2\text{O}$ , мол. %	$\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %	$\text{K}_2\text{O}$ , мол. %
1	«Ж- $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{т.в.р}}$ - $\text{K}_2\text{O}-\text{KNaO}$ »	315	588	0.69	30.02	69.29
2	«Ж- $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{т.в.р}}$ - $\text{Na}_2\text{O}-\text{KNaO}$ »	458	731	3.22	36.92	59.86

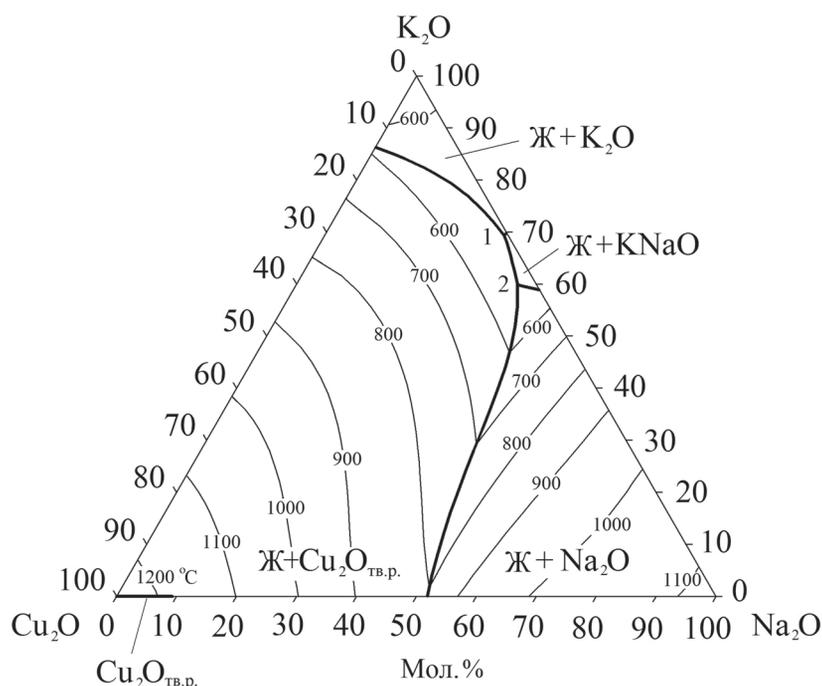


Рис. 5. Поверхность ликвидуса фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$

а точка, отражающая состав расплава, участвующего в перитектическом равновесии, соответствует 41,0 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . В ходе моделирования фазовой диаграммы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  были оценены энтальпия и энтропия образования соединения  $\text{KNaO}$  из жидких компонентов:

$$\Delta_m H_{T_m^0}^o = 40540 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta_m S_{T_m^0}^o = 1,75 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

**Система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ .** Результат моделирования поверхности ликвидуса фазовой диаграммы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  приведен на рис. 5. На диаграмму нанесены изотермы в диапазоне 600–1200 °С с шагом в 100 °С. Цифры 1 и 2 обозначают точки невариантных равновесий, реализующихся в системе. Координаты этих точек приведены в табл. 4, согласно данным которой, составы точек, соответствующих невариантным равновесиям, смещены в сторону больших содержаний оксидов натрия и калия. Температуры точек невариантных равновесий ожидаемо ниже температур эвтектик в двухкомпонентных системах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-38-60144 мол\_а\_дк).

### Выводы

1. Определены параметры моделей, описывающих термодинамические свойства расплавов и твердых фаз в системах, образованных оксидами натрия и калия, а также оксидом меди (I). Рассчитаны фазовые диаграммы двойных систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ , а также поверхность ликвидуса тройной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ . Исследованные системы характеризуются наличием легкоплавких эвтектик.

2. Диаграмма состояния тройной  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  системы характеризуется наличием двух точек невариантных равновесий. При малых концентрациях оксида меди в тройной системе существует небольшая область равновесия оксидного расплава с соединением  $\text{KNaO}$ .

3. При добавлении оксида калия в систему  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  температура точки эвтектики падает вплоть до 458 °С. Таким образом, добавки оксида калия в медеафинировочные и медеплавильные шлаки должны приводить к понижению температуры плавления шлака, что может сказаться на процессе выплавки меди и сплавов на ее основе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М., 1986.
2. Takeda Y., Riveros G., Park Y.-J., Yazawa A. // Trans. Japan Inst. Met. 1986. Vol. 27. P. 608.
3. Riveros G., Park Y.-J., Takeda Y., Yazawa A. // Trans. Japan Inst. Met. 1987. Vol. 28. P. 749.
4. Cui Y., Matsuura H., Hamano T., Tsukihashi F. // ISIJ International. 2008. Vol. 48. P. 23.
5. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М., 2009.
6. Trofimov E.A., Mikhailov G.G. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2011. Vol. 52. P. 129.
7. Samoiloва O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G., Trofimov E.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2012. Vol. 53. P. 223.
8. Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А., Сидоренко А.Ю. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами. М., 2014.
9. Химическая энциклопедия. Т. 2 / под ред. И.Л. Кнунянца. М., 1990.
10. Wriedt H.A. // Bull. Alloy Phase Diag. 1987. Vol. 8. P. 234.
11. Kubaschewski O., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. Oxford, 1979.
12. Natola F., Touzain Ph. // Can. J. Chem. 1970. Vol. 48. P. 1955.
13. Sangster J. // J. Phase Equilib. Diff. 2013. Vol. 34. P. 43.
14. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г.В. Самсонова. М., 1969.
15. Coursol P., Pelton A.D., Zamalloa M. // Met. Mater. Trans. B. 2003. Vol. 34. P. 631.
16. Hoppe R., Hestermann K., Schenk F. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie. 1969. Vol. 367. P. 275.
17. Лазарев В.Б., Захаров А.А., Шапльгин И.С. // Журнал неорганической химии. 1979. Т. XXIV. Вып. 5. С. 1151.
18. Hestermann K., Hoppe R. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie. 1968. Vol. 360. P. 113.
19. Barker M.G., Dawson A.P. // J. Less-Common Met. 1979. Vol. 64. P. 127.
20. Hoppe R., Losert W. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie. 1983. Vol. 504. P. 60.
21. Emsley J. The elements. Oxford, N.Y., 1991.
22. Zintl E., Harder A., Dauth B. // Zeitschrift. Elektroch. Angew. Physik. Chemie. 1934. Vol. 40. P. 588.
23. Restori R., Schwarzenbach D. // Acta Cryst. 1986. Vol. B42. P. 201.
24. Touzain Ph., Brisse F., Caillet M. // Can. J. Chem. 1970. Vol. 48. P. 3358.
25. Sabrowsky H., Schröer U. // Z. Naturforsch. B. 1982. Vol. 37. P. 818.

Поступила в редакцию 12.05.17

## THERMODYNAMIC MODELING OF $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ PHASE DIAGRAM

O.V. Samoiloва\*, L.A. Makrovets, E.A. Trofimov

(South Ural State University; \*e-mail: samoylova\_o@mail.ru)

Performed phase equilibria thermodynamic modeling allowed to construct the phase diagram liquidus boundaries for binary oxide  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  systems by calculation, and also to construct the ternary  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  system liquidus surface. During this work the model parameter values were determined and applied to calculate the oxide melts activities of the investigation systems. The copper oxide and sodium oxide activities in the  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  system were calculated for the temperature 1250 °C. These activities are characterized by negative deviations from Raoult's law. Under modeling the KNaO compound melting heat and fusion entropy were estimated. According to the calculations of the ternary  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  system phase diagram liquidus surface, the system is characterized by two nonvariant equilibria.

**Key words:** thermodynamic modeling,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$  system, KNaO compound, theory of subregular ionic solutions.

**Сведения об авторах:** Самойлова Ольга Владимировна – науч. сотр. ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), канд. хим. наук (samoylova\_o@mail.ru); Макровец Лариса Александровна – инженер ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ) (makrovetsla@susu.ru); Трофимов Евгений Алексеевич – профессор ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), докт. хим. наук. (tea7510@gmail.com).