

## РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Cu–Si–Ni

Е.А. Трофимов, О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов

## CALCULATION OF PHASE DIAGRAM ISOTHERMAL SECTIONS OF Cu–Si–Ni SYSTEM

E.A. Trofimov, O.V. Samoylova, G.G. Mikhailov

Используя приближение теории субрегулярных растворов, рассчитаны изотермические сечения фазовой диаграммы состояния Cu–Si–Ni для температур, характерных для медеплавильного производства. Уточнены и сведены воедино значения необходимых для расчета термодинамических параметров. Определены условия, при которых в равновесии с металлическим расплавом будут находиться силициды никеля.

*Ключевые слова:* теория субрегулярных растворов, изотермические сечения, диаграмма состояния, силициды никеля.

Phase diagram isothermal sections of Cu–Si–Ni system have been calculated, using theory of subregular solutions. Calculation was performed for temperatures of copper melt refining. Energy parameters of the theory of subregular solutions have been defined. Thermodynamic parameters have been improved and adjusted to each other. Equilibria of metal melt and nickel silicides have been described.

*Keywords:* theory of subregular solutions, isothermal sections, phase diagram, nickel silicides.

Удаление никеля в ходе огневого, а затем электролитического рафинирования меди представляет собой важный производственный процесс, совершенствование которого требует разработок новых методов рафинирования, теоретического и экспериментального исследования возможностей этих методов. Одной из рекомендуемых [1] методик повышения эффективности удаления никеля из меди является использование кремния при раскислении меди (так называемое «силицирование»).

В работе [1] утверждается, что в медно-никелевом расплаве силициды никеля образуются предпочтительно по сравнению с силицидами меди. При этом в работе [2] содержатся данные о возможности отделения силицидов никеля при электрохимическом растворении медного анода. Указывается, что скорость растворения основного материала анода на 2,5–3 порядка больше скорости растворения силицидных фаз.

Цель настоящей работы – провести термодинамический анализ для системы Cu–Si–Ni посредством построения изотермических разрезов тройной фазовой диаграммы состояния для температур медеплавильного производства.

Для термодинамического описания моделируемых систем использовалось приближение теории субрегулярных растворов, согласно которому активности компонентов трёхкомпонентной системы могут быть описаны выражением:

$$a_i = N_i e^{\frac{D_i}{RT}}$$

Здесь

$$D = N_j(N_i Q_{ij} + N_j Q_{ji}) + N_k(N_j Q_{jk} + N_k Q_{kj}) - N_i N_j(N_i Q_{ij} + N_j Q_{ji}) - N_j N_k(N_j Q_{jk} + N_k Q_{kj}) - N_i N_k(N_i Q_{ik} + N_k Q_{ki}) - N_i N_j N_k Q_{ijk};$$

$N$  – мольные доли компонентов раствора (Cu, Si и Ni соответственно);

$Q$  – энергии смешения его компонентов;

$T$  – температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Необходимые значения энергий смешения (табл. 1 и 2) были определены в ходе расчёта диаграмм состояния двойных систем Ni–Si, Cu–Ni и Cu–Si, экспериментальные данные о линиях ликвидус в которых заимствованы из справочника [3].

Для проведения расчетов использованы данные по температурам и теплотам плавления веществ, представленные в табл. 3. Эти данные необходимы при расчете линий ликвидус, характеризующих равновесие металлического расплава с каждым из веществ (Cu, Si и Ni). Для расчетов линий ликвидус, характеризующих равновесие металлического расплава с силицидами, необходимы данные по константам реакций (табл. 4) плавления силицидов, которые были определены при расчете двойных диаграмм состояния.

Таблица 1

Параметры модели субрегулярного раствора для твёрдого раствора (Дж/моль)

1 \ 2	Cu	Si	Ni
Cu	0	19000	4000
Si	0	0	0
Ni	4000	6000	0

$$Q_{123} = -150000 \text{ Дж/моль.}$$

Таблица 2

Параметры модели субрегулярного раствора для расплава (Дж/моль)

1 \ 2	Cu	Si	Ni
Cu	0	-21800	5000
Si	600	0	-26269
Ni	5000	-25970	0

Таблица 3

Данные по температурам и теплотам плавления веществ [4]

Вещество	$T_m^0, ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H_{T_m}^0, \text{Дж/моль}$
Cu	1085	12970
Si	1414	49789
Ni	1455	17489

Таблица 4

Константы, характеризующие процесс перехода веществ в жидкое состояние

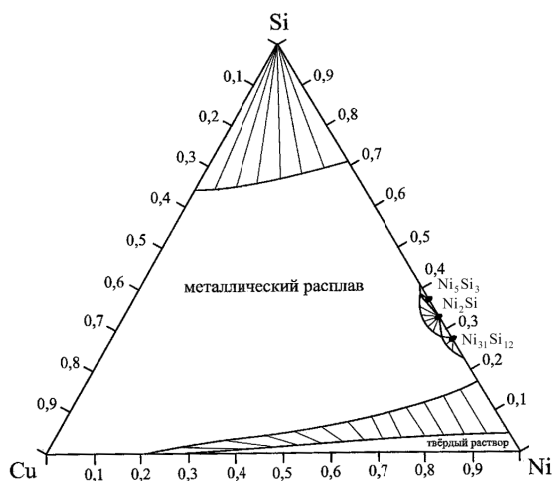
Вещество	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Характер плавления	$\lg K, A/T+B$	
			A	B
Ni <sub>10</sub> Si <sub>3</sub>	1035	–	-18536	8,280
Ni <sub>25</sub> Si <sub>9</sub>	1115	–	-25712	3,073
Ni <sub>3</sub> Si	1181	Инконгруэнтно	-2052	-0,275
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	1260	Конгруэнтно	-20430	-5,412
Ni <sub>2</sub> Si	1305	Конгруэнтно	-1491	-0,460
Ni <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1262	Инконгруэнтно	-3354	-1,779
NiSi	992	Конгруэнтно	-972	-0,374
NiSi <sub>2</sub>	993	Инконгруэнтно	-6170	3,215

Некоторые результаты расчета диаграммы системы Cu–Si–Ni приведены на рис. 1–3. Представлены результаты расчёта для трех температур: 1200, 1140 и 950  $^\circ\text{C}$ . Полученный комплекс диаграмм позволяет определять условия, при которых металлический расплав Cu–Si–Ni находится в равновесии с различными силицидами никеля.

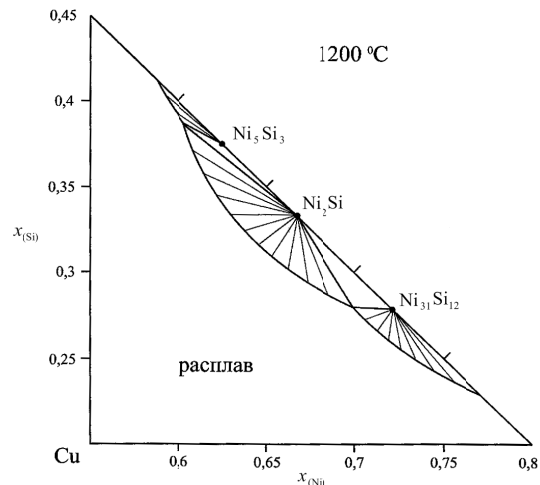
На рис. 1 представлен изотермический разрез для температуры  $T = 1200$   $^\circ\text{C}$ . Наиболее обширной областью диаграммы является область существования металлического расплава. Помимо этого диаграмма характеризуется наличием областей существования металлического расплава в равновесии с кремнием, с твердым раствором на основе никеля и меди, с силицидами никеля. Твёрдые силициды меди при этой температуре не образуются. В равновесии с металлическим расплавом находятся три силицида никеля: Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Si и Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>. Области сосуществования этих силицидов с металлическим расплавом невелики и сильно удалены от медного угла диаграммы.

На рис. 2 представлен изотермический разрез для температуры  $T = 1140$   $^\circ\text{C}$ . Наиболее обширной здесь также является область существования металлического расплава. Область твердого раствора на основе никеля и меди при понижении температуры расширяется. В равновесии с металлическим расплавом находятся четыре силицида никеля: Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> и Ni<sub>3</sub>Si. Области равновесия этих силицидов с металлическим расплавом несколько увеличились по сравнению с сечением, построенным для температуры 1200  $^\circ\text{C}$ .

Изотермический разрез для температуры  $T = 950$   $^\circ\text{C}$  представлен на рис. 3. Относительно рассмотренных выше разрезов область существования металлического расплава заметно сократилась. Составы металлического расплава, находящегося в равновесии с силицидами, заметно смещены к медному углу диаграммы.

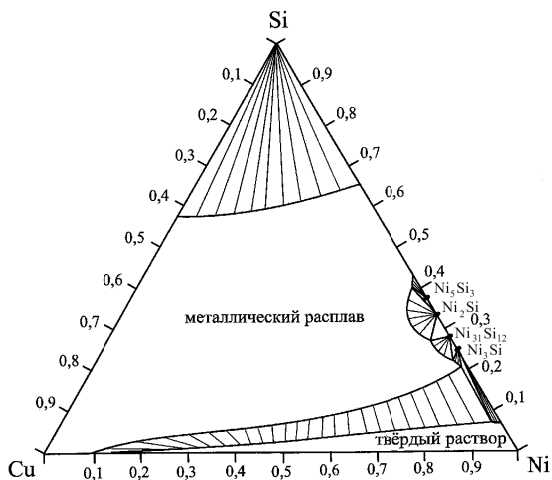


а)

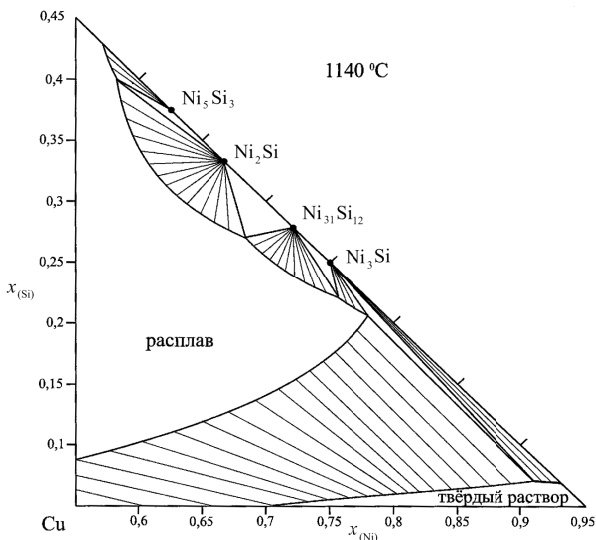


б)

Рис. 1. Изотермический разрез фазовой диаграммы тройной системы Cu–Si–Ni для температуры 1200 °C – результат проведенного расчета: а – общий вид; б – увеличенный фрагмент, демонстрирующий области равновесия металла с силицидами никеля



а)



б)

Рис. 2. Изотермический разрез тройной фазовой диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni для температуры 1140 °C – результат проведенного расчета: а – общий вид; б – увеличенный фрагмент, демонстрирующий области равновесия металла с силицидами никеля

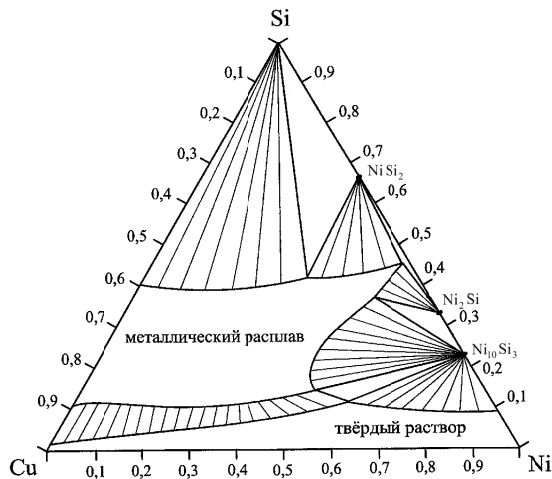


Рис. 3. Изотермический разрез тройной фазовой диаграммы состояния системы Cu–Si–Ni для температуры 950 °C – результат проведенного расчета

---

### **Выводы**

Проведен термодинамический анализ системы Cu–Si–Ni. Рассчитаны изотермические разрезы диаграммы состояния этой системы. Результаты проведенного расчёта позволяют определить условия, при которых металлический расплав Cu–Si–Ni находится в равновесии с различными твёрдыми силицидами никеля.

НИР проведена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта – 10955.

### **Литература**

1. Вольхин, А.И. *Анодная и катодная медь* / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 2001. – 431 с.
2. Киткина, М.Г. *Физико-химический фазовый анализ литых и термически обработанных сплавов системы Cu – Ni – Si* / М.Г. Киткина, Р.В. Седелецкий, Н.П. Капитонова // *Заводская лаборатория*. – 1980. – Т. 46. – № 11. – С. 995–998.
3. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 2859–2861.
4. Глушко, В.П. *Термические константы веществ. База данных* / В.П. Глушко. – <http://www.chem.msu.su/>

*Поступила в редакцию 7 сентября 2011 г.*