

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

Jan WYPARTOWICZ

**INTERPRETACJA WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNYCH
CIEKŁYCH ROZTWORÓW W UKŁADZIE Cu-Pb-Fe-As**



50 - LECIE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

HUTNICTWO

z. 48

**GLIWICE
1995**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1294

Jan WYPARTOWICZ

**INTERPRETACJA WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNYCH
CIEKŁYCH ROZTWORÓW W UKŁADZIE Cu-Pb-Fe-As**

OPINIODAWCY:

Prof. dr hab. inż. Jan Botor
Doc. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner
Dr hab. inż. Marian Kucharski
Prof. A G H

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — **Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski**
REDAKTOR DZIAŁU — **Dr hab. inż. Stanisław Serkowski**
Prof. Politechniki Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI — **Mgr Elżbieta Leśko**

REDAKCJA

Mgr Aleksandra Kłobuszowska

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324 - 802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3. 44-100 Gliwice

Nakł. 100+83 egz. Ark. wyd. 6 Ark. druk. 4,625 Papier offset. kl. III 70x100,80g
Oddano do druku 21. 07. 1995 Podpis. do druku 21. 07. 1995 Druk ukończ. w sierpniu 1995
Cena 3,00 (30.000)

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w : "ROLEK", Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

Spis treści

1. Wstęp	9
2. Cel i zakres pracy	11
3. Część doświadczalna	15
3.1. Pomiary aktywności arsenu metodą równych ciśnień—"isopiestic"	15
3.2. Pomiary aktywności ołowiu przy użyciu metody transportu	20
3.3. Pomiary aktywności miedzi w ciekłych roztworach Cu-As z zastosowaniem ogniwa z ciekłym elektrolitem	22
3.4. Pomiary aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Pb-As przy użyciu ogniwa z ciekłym elektrolitem	23
3.5. Badanie rozpuszczalności ołowiu w ciekłym żelazie	24
3.6. Materiały użyte w badaniach	25
4. Charakterystyka termodynamiczna ciekłych roztworów dwuskładnikowych w układzie Cu-Pb-Fe-As	26
4.1. Ciekłe roztwory Cu-As	26
4.2. Ciekłe roztwory Fe-As	29
4.3. Ciekłe roztwory Cu-Pb	30
4.4. Ciekłe roztwory Cu-Fe	33
4.5. Ciekłe roztwory Pb-As	34
4.6. Ciekłe roztwory Fe-Pb	35
5. Weryfikacja doświadczalna wzorów Krupkowskiego-Fitznera dla ciekłych roztworów trójskładnikowych w układzie Cu-Pb-Fe-As	40
5.1. Ciekłe roztwory Cu-Fe-As	40
5.2. Ciekłe roztwory Cu-Pb-As	43
5.3. Ciekłe roztwory Cu-Pb-Fe	44
5.4. Ciekłe roztwory Pb-Fe-As	46
6. Weryfikacja doświadczalna wzorów Krupkowskiego-Fitznera dla ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe-As	48

7. Wyznaczanie obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej w układzie Cu-Pb-Fe-As	50
7.1. Metoda obliczeń	50
7.2. Rozwarstwienie w układzie trójskładnikowym Cu-Pb-Fe	52
7.3. Rozwarstwienie w układzie trójskładnikowym Pb-Fe-As	54
7.4. Rozwarstwienie w układzie czteroskładnikowym Cu-Pb-Fe-As	55
8. Wpływ zjawiska rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As na zachowanie produktu redukcji żużla z procesu zawieszinowego w piecu elektrycznym	57
9. Podsumowanie pracy	59
10. Spis oznaczeń	61
11. Literatura	64
12. Aneks	67
Streszczenie	72

Contents

1. Introduction.	9
2. Aim of the work.	11
3. Experimental methods and procedures.	15
3.1. Measurements of arsenic activities by means of isopiestic method.	15
3.2. Measurements of lead activities by means of transport technique.	20
3.3. Copper activity measurements in liquid Cu-As solutions with the use of concentration cell with liquid electrolyte.	22
3.4. Measurements of lead activities in liquid solutions Pb-As with the use of concentration cell with liquid electrolyte.	23
3.5. Determination of lead solubility in liquid iron.	24
3.6. Materials used in experiments.	25
4. Thermodynamic characterization of liquid binary solutions in the system Cu-Pb-Fe-As.	26
4.1. Liquid solutions Cu-As.	26
4.2. Liquid solutions Fe-As.	29
4.3. Liquid solutions Cu-Pb.	30
4.4. Liquid solutions Cu-Fe.	33
4.5. Liquid solutions Pb-As.	34
4.6. Liquid solutions Fe-Pb.	35
5. Experimental verification of Krupkowski–Fitzner equations for liquid ternary solutions in the system Cu-Pb-Fe-As.	40
5.1. Liquid solutions Cu-Fe-As.	40
5.2. Liquid solutions Cu-Pb-As.	43
5.3. Liquid solutions Cu-Pb-Fe.	44
5.4. Liquid solutions Pb-Fe-As.	46
6. Experimental verification of Krupkowski–Fitzner equations for liquid solutions Cu-Pb-Fe-As.	48

7. Determination of liquid immiscibility range in the system Cu-Pb-Fe-As	50
7.1. Method of calculations	50
7.2. Immiscibility in ternary system Cu-Pb-Fe	52
7.3. Immiscibility range in ternary system Pb-Fe-As	54
7.4. Immiscibility range in quaternary system Cu-Pb-Fe-As	55
8. Influence of liquid immiscibility in the Cu-Pb-Fe-As system on the behaviour of metallic alloy obtained in electric furnace as a result of reduction of the slag from flash smelter	57
9. Recapitulation	59
10. List of symbols	61
11. Bibliography	64
12. Appendix	67
Summary	72

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	9
2. Zielsetzung der Arbeit	11
3. Experimentelle Methoden	15
3.1. Messungen von Arsenaktivität mittels isopiesterischer Methode	15
3.2. Messungen von Bleiaktivität mittels Transport-Methode	20
3.3. Messungen von Kupferaktivität in flüssigen Cu-As Lösungen mittels EMK Methode mit flüssigem Elektrolyt	22
3.4. Messungen von Bleiaktivität in flüssigen Pb-As Lösungen mittels EMK Methode mit flüssigem Elektrolyt	23
3.5. Bestimmung von Pb-Löslichkeit in flüssigem Eisen	24
3.6. Die Stoffe benutzten in dem Untersuchungen	25
4. Thermodynamische Charakteristik von flüssigen binären Lösungen des Systems Cu-Pb-Fe-As	26
4.1. Flüssige Lösungen Cu-As	26
4.2. Flüssige Lösungen Fe-As	29
4.3. Flüssige Lösungen Cu-Pb	30
4.4. Flüssige Lösungen Cu-Fe	33
4.5. Flüssige Lösungen Pb-As	34
4.6. Flüssige Lösungen Fe-Pb	35
5. Experimentelle Verifikation der Krupkowski-Fitzner Formeln für flüssigen ternären Lösungen des Systems Cu-Pb-Fe-As	40
5.1. Flüssige Lösungen Cu-Fe-As	40
5.2. Flüssige Lösungen Cu-Pb-As	43
5.3. Flüssige Lösungen Cu-Pb-Fe	44
5.4. Flüssige Lösungen Pb-Fe-As	46
6. Experimentelle Verifikation der Krupkowski-Fitzner Formeln für flüssigen Lösungen Cu-Pb-Fe-As	48

7. Bestimmung der Mischungslücke in der flüssigen Phase des Systems Cu-Pb-Fe-As	50
7.1. Rechnungsmethode	50
7.2. Mischungslücke in dem ternären System Cu-Pb-Fe	52
7.3. Mischungslücke in dem ternären System Pb-Fe-As	54
7.4. Mischungslücke in dem quaternären System Cu-Pb-Fe-As	55
8. Der Einfluss der Mischungslücke in der flüssigen Phase des Systems Cu-Pb-Fe-As auf das Verhalten des Produktes von Schlackereduktion im elektrischen Ofen	57
9. Diskussion und Schlussfolgerungen	59
10. Verzeichnis der verwendeten Bezeichnungen	61
11. Literaturverzeichnis	64
12. Anhang	67
Zusammenfassung	72

1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na miedź wymusza wykorzystanie coraz uboższych rud, zawierających metale towarzyszące: żelazo, arsen i ołów, którego szczególnie dużo jest w polskich złożach. Huta w Głogowie przerabia koncentraty miedzi w piecu zawieszynowym bezpośrednio na miedź hutniczą oraz żużel, poddawany następnie redukcji w piecu elektrycznym. Wynikiem redukcji jest stop zawierający do kilkunastu procent wagowych żelaza i ołowiu oraz do kilku procent arsenu. Dalsza eliminacja domieszek ze stopu prowadzi do uzyskania miedzi hutniczej. Odzysk miedzi z żużla decyduje o opłacalności całego procesu, gdyż dostarcza 30% całkowitej produkcji miedzi. Naszkicowana tu technologia, oparta na koncepcji fińskiego koncernu Outokumpu Oy, została wprowadzona w Polsce w latach siedemdziesiątych.

Znaczna zawartość ołowiu w polskich koncentraty leży u źródła problemów technologicznych, nie spotykanych na ogół w światowym hutnictwie miedzi. Ołów i żelazo wykazują znikomo małą wzajemną rozpuszczalność przy temperaturach rzędu 1600 K, na skutek czego w układzie potrójnym Cu-Pb-Fe występuje rozdział na dwie nie mieszące się cieczce: bogatą w żelazo i bogatą w ołów. Ta ostatnia jest ponadto niskotopliwa i silnie penetruje w głąb trzonu pieca, niszcząc materiały ceramiczne.

Związek pomiędzy intensywnością tego zjawiska a charakterem układu równowagi jest intuicyjnie oczywisty, jednak bez znajomości przebiegu granicy obszaru rozwarstwienia nie można dyskutować kierunków rozwiązania problemu. W analizie zagadnienia należy również uwzględnić arsen, który ma pewien wpływ na zakres obszaru niemieszalności. Toksyczne własności arsenu i możliwość zarówno wydzielania się w postaci gazowej jako tlenku lub par metalu we wszystkich stadiach procesu technologicznego, jak i kumulowania się w fazach skondensowanych powodują, że jego zachowanie powinno być szczególnie kontrolowane. Tak więc zagadnienie dotyczy układu czteroskładnikowego Cu-Pb-Fe-As, w którym w stanie ciekłym występuje szeroki obszar rozwarstwienia. Dostępne dane literaturowe świadczą o tym, że eksperymentalne wyznaczenie przebiegu granicy obszaru rozwarstwienia jest niepewne, a w szerokim zakresie składów niemożliwe. W takiej sytuacji jedyną drogą do otrzymania wiarygodnego opisu granicy obszaru rozwarstwienia jest obliczenie go na podstawie funkcji termodynamicznych dla ciekłego roztworu. Zadanie to zostało podjęte w obecnej pracy.

Bazą do obliczeń granicy obszaru rozwarstwienia jest komplet równań opisujący aktywności składników ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe-As w funkcji składu i temperatury. Zostanie on również wyznaczony w obecnej pracy.

W nauce o materiałach metalicznych, ich wytwarzaniu i własnościach wykształciła się w ostatnich kilkunastu latach wyraźna tendencja do systematyzacji dostępnych danych termodynamicznych i ich optymalizacji poprzez uzgodnienie z liniami równowag wykresów fazowych.

Przejawem tego jest powołanie dużego międzynarodowego programu badawczego NBS-ASM do opisu wszystkich układów podwójnych metali, szeregu programów o mniejszym zasięgu, rozwój banków danych. Doskonali się również aparat obliczeniowy, czego przykładem są rozbudowane i uniwersalne programy LUKAS i ThermoCalc. Z drugiej strony można zaobserwować, że pojawia się stosunkowo niewiele nowego materiału doświadczalnego na temat termodynamicznych funkcji roztworów metali. Uzyskanie go wymaga z reguły pracy w zakresie podwyższonych temperatur, na ogół powyżej 1300 K, a zatem przy wysokiej reaktywności chemicznej metali, w pierwszym rzędzie dużym powinowactwie do tlenu i znacznych prężności par metali, w tym przypadku arsenu i ołowiu. Eksperymenty takie są pracochłonne i kosztowne, a uzyskana precyzja z reguły niższa niż przy badaniach roztworów takich metali, jak cynk, magnez, antymon czy aluminium. Wieloskładnikowe roztwory metali były już obiektem badań, jednak ograniczały się one przeważnie albo do roztworów rozcieńczonych, albo do zakresu stosunkowo niskich temperatur, wreszcie do przypadku, gdy składniki niezbyt różniły się od siebie własnościami. Rzadko pozwalało to na uzyskanie informacji ważnych z punktu widzenia technologii procesów metalurgicznych.

Podjęte w obecnej pracy zadanie opisu własności termodynamicznych ciekłego roztworu Cu-Fe-Pb-As charakteryzuje się znacznym stopniem komplikacji, co wynika z dużej różnicy temperatur topnienia składników (ponad 1200 K) i skrajnie różnego charakteru oddziaływań w składowych układach podwójnych: od silnie ujemnego w układach Fe-As i Cu-As do bardzo silnie dodatniego w układzie Fe-Pb. Zebrany w toku badań własnych materiał doświadczalny uzupełniony o dane literaturowe zostanie zinterpretowany przy użyciu metody Krupkowskiego, rozwiniętej przez Fitznera. Metoda ta pozwala na zbudowanie analitycznych wyrażeń na współczynniki aktywności w ciekłych roztworach trój- i czteroskładnikowym na podstawie parametrów uzyskanych przy opisie roztworów dwuskładnikowych. Wyrażenia te posłużą następnie do obliczenia granicy rozwarstwienia w roztworach.

Autor składa podziękowania Panu doc. dr hab. Krzysztofowi Fitznerowi za wiele cennych dyskusji, Panu dr Bogusławowi Onderce za pomoc w pracy doświadczalnej i adaptacji programów komputerowych oraz Panu dr inż. Antoniemu Dańdzile za pomoc w pracy doświadczalnej.

Końcowa część pracy była sponsorowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr 3 P407 060 06.

2. Cel i zakres pracy

Przedmiotem rozważań w obecnej pracy są ciekłe roztwory metali. Podstawową funkcją charakteryzującą własności termodynamiczne fazy, w tym także ciekłego roztworu, jest najczęściej nadmiarowa energia swobodna Gibbsa mola roztworu ${}^E G_m$, cząstkowe nadmiarowe energie swobodne Gibbsa składników ${}^E G_i$, aktywność a_i lub współczynnik aktywności γ_i składników. Argumentami wybranej funkcji przy założeniu stałości ciśnienia są skład wyrażony w ułamkach molowych i temperatura. Najczęściej stosowana obecnie do opisu ${}^E G_m$ metoda Redlicha-Kistera [48Red] w odniesieniu do roztworu dwuskładnikowego posługuje się wyrażeniem:

$${}^E G_m = X_A X_B \sum_0^n {}^k L_{AB} (X_A - X_B)^k \quad (1)$$

w którym: X_A i X_B oznaczają ułamki molowe składników, ${}^k L_{AB}$ - współczynniki na ogół liniowo zależne od temperatury:

$${}^k L_{AB} = {}^k a_{AB} + {}^k b_{AB} \cdot T \quad (2)$$

Z wzoru (1) wynikają zależności na cząstkową nadmiarową energię Gibbsa składników roztworu [80Hil]:

$${}^E G_A = X_B^2 \left\{ {}^0 L_{AB} + \sum_1^n {}^k L_{AB} \cdot (X_A - X_B)^{k-1} \cdot [(2k+1) X_A - X_B] \right\} \quad (3)$$

$${}^E G_B = X_A^2 \left\{ {}^0 L_{AB} + \sum_1^n {}^k L_{AB} \cdot (X_A - X_B)^{k-1} \cdot [X_A - (2k+1) X_B] \right\} \quad (4)$$

Alternatywnym sposobem opisu cząstkowej nadmiarowej energii Gibbsa w roztworze dwuskładnikowym jest szereg potęgowy (5) lub wielomian Legendre'a P_k (6):

$${}^E G_m = \sum_k {}^k L_{AB} \cdot X_B^k \quad (5)$$

$${}^E G_m = \sum_k {}^k L_{AB} \cdot P_k(X_A - X_B) \quad (6)$$

W celu opisu roztworów trój- i więcej składnikowych opracowano kilka metod: Kohlera [60Koh], Toopa-Bonnieria [60Bon], [65Too], Colineta [67Col], Muggianu-Jacoba-Fitznera [70Mug], [71Jac], które różnią się od siebie sposobem, w jaki funkcje dla roztworów dwuskładnikowych wnoszą swój wkład do opisu roztworu wieloskładnikowego. Stosowanie powyższych procedur wymaga odpowiedniego zestawu danych doświadczalnych dla praktycznie całego obszaru składów w roztworach dwuskładnikowych i dla odpowiednich przekrojów

układów wieloskładnikowych. Jest to nieosiągalne przy próbie opisu układu czteroskładnikowego Cu-Pb-Fe-As, gdzie stopy o wysokich stężeniach arsenu oraz o wysokiej zawartości równocześnie żelaza i ołowiu stwarzają duże trudności przy próbie przeprowadzenia wiarygodnego eksperymentu.

Metoda Krupkowskiego [50Kru] zakłada kształt zależności logarytmu współczynnika aktywności składnika roztworu podwójnego od składu w postaci:

$$\ln \gamma_A = \omega(T) \cdot \left[(1 - X_B)^m - \frac{m}{m-1} \cdot (1 - X_B)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] \quad (7)$$

$$\ln \gamma_B = \omega(T) \cdot (1 - X_B)^m \quad (8)$$

Parametr m jest stałą, a $\omega(T)$ funkcją wyłącznie temperatury dla danego układu podwójnego. Krupkowski podaje także przepis na współczynnik aktywności składnika w roztworze wieloskładnikowym:

$$\ln \gamma_i = [\ln \gamma_i]_{1,2} + [\ln \gamma_i]_{1,3} + \dots + [\ln \gamma_i]_j \quad (9)$$

gdzie: $j = 1 \dots (n-1)$, $k = 2 \dots n$, $j < k$.

Udziały pochodzące od poszczególnych układów podwójnych j - k są następujące:

dla $i = j$:

$$[\ln \gamma_j]_{j,k} = \omega_{j,k}(T) \cdot \left[(1 - X_k)^m - \frac{m}{m-1} \cdot (1 - X_k)^{m-1} + X_k(1 - X_k)^{m-2} \cdot \left(1 - X_j - X_k \right) + \frac{1}{m-1} \right] \quad (10)$$

dla $i = k$:

$$[\ln \gamma_k]_{j,k} = \omega_{j,k}(T) \cdot X_j \cdot (1 - X_k)^{m-1} \quad (11)$$

dla $i \neq j \neq k$:

$$[\ln \gamma_i]_{j,k} = -\omega_{j,k}(T) \cdot X_j \cdot X_k \cdot (1 - X_k)^{m-2} \quad (12)$$

Tak więc metoda Krupkowskiego umożliwia przedstawienie współczynników aktywności składników w układzie wieloskładnikowym na podstawie opisu jedynie układów podwójnych, a te można uzyskać opisując dane doświadczalne za pomocą wzorów (7) i (8). Ważną cechą metody Krupkowskiego jest, że współczynniki aktywności składników wyznaczone za jej pomocą dla układów zarówno dwuskładnikowych, jak i wieloskładnikowych spełniają równanie Gibbsa-Duhema. Kształt funkcji zadany poprzez równania (7) i (8) jest stosunkowo mało elastyczny przy zmianie parametrów, co jest zaletą w przypadku opisu danych doświadczalnych pokrywających niewielki zakres składów roztworu, natomiast stanowi wadę w przypadku roztworów o silnie ujemnych odstępstwach od idealnego zachowania. Aby usunąć tę niedogo-

дноść, Fitzner [81Fit], [83Fit] zaproponował wzory dwuczłonowe, które również spełniają równanie Gibbsa-Duhema:

$$\ln \gamma_A = \left(\frac{a}{T} + b \right) \cdot \left[(1 - X_B)^m - \frac{m}{m-1} (1 - X_B)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] + \left(\frac{c}{T} + d \right) \cdot \left[(1 - X_B)^{m+1} - \frac{m+1}{m} (1 - X_B)^m + \frac{1}{m} \right] \quad (13)$$

$$\ln \gamma_B = \left(\frac{a}{T} + b \right) \cdot (1 - X_B)^m + \left(\frac{c}{T} + d \right) \cdot (1 - X_B)^{m+1} \quad (14)$$

gdzie: **a**, **b**, **c**, **d**, **m** są wielkościami stałymi dla danego układu dwuskładnikowego.

Wyrażenia dla układów wieloskładnikowych zestawia się według schematu przedstawionego wzorem (9) z następujących składników:

dla $i = j$:

$$[\ln \gamma_j]_{j,k} = \left(\frac{a_{j,k}}{T} + b_{j,k} \right) \cdot \Phi_{j,k}(X_j, X_k) + \left(\frac{c_{j,k}}{T} + d_{j,k} \right) \cdot \Psi_{j,k}(X_j, X_k) \quad (15)$$

gdzie:

$$\Phi_{j,k}(X_j, X_k) = \left[(1 - X_k)^{m_{j,k}} - \frac{m_{j,k}}{m_{j,k}-1} \cdot (1 - X_k)^{m_{j,k}-1} + X_k (1 - X_k)^{m_{j,k}-2} \cdot (1 - X_j - X_k) + \frac{1}{m_{j,k}-1} \right] \quad (16)$$

$$\Psi_{j,k}(X_j, X_k) = \left[(1 - X_k)^{m_{j,k}+1} - \frac{m_{j,k}+1}{m_{j,k}} \cdot (1 - X_k)^{m_{j,k}} + X_k (1 - X_k)^{m_{j,k}-1} \cdot \left(1 - X_j - X_k \right) + \frac{1}{m_{j,k}} \right] \quad (17)$$

dla $i = k$:

$$[\ln \gamma_k]_{j,k} = X_j \cdot (1 - X_k)^{m_{j,k}-1} \cdot \left[\left(\frac{a_{j,k}}{T} + b_{j,k} \right) + \left(\frac{c_{j,k}}{T} + d_{j,k} \right) \cdot (1 - X_k) \right] \quad (18)$$

dla $i \neq j \neq k$:

$$[\ln \gamma_i]_{j,k} = -X_j \cdot X_k \cdot (1 - X_k)^{m_{j,k}-2} \cdot \left[\left(\frac{a_{j,k}}{T} + b_{j,k} \right) + \left(\frac{c_{j,k}}{T} + d_{j,k} \right) \cdot (1 - X_k) \right] \quad (19)$$

Metoda Krupkowskiego-Fitznera została przyjęta w obecnej pracy do opisu współczynników aktywności dla wszystkich sześciu układów podwójnych, występujących w układzie Cu-Pb-Fe-As, na podstawie wyników doświadczeń własnych i innych autorów. Pozwala to na zbudowanie wzorów dla układów trójskładnikowych oraz układu czteroskładnikowego i częściową weryfikację doświadczalną na tym poziomie. W końcu ustalone dla tych układów wzory na współczynniki aktywności składników stanowią podstawę do obliczenia z warunku równości potencjałów chemicznych składów ciekłych roztworów trój- i czteroskładnikowych, pozostających w równowadze w danej temperaturze, a tym samym wyznaczenia obszaru rozwarstwienia w cieczy.

W pracy zostanie opracowana systematyczna charakterystyka termodynamiczna ciekłych roztworów dwu-, trój- i czteroskładnikowego z układu Cu-Pb-Fe-As oraz wyznaczone będą granice rozwarstwienia w fazie ciekłej dla roztworów Cu-Pb-Fe, Pb-Fe-As i Cu-Pb-Fe-As. Materiał ten posłuży do wykazania, że metoda Krupkowskiego uzupełniona przez Fitznera dobrze nadaje się do opisu współczynników aktywności składników w roztworach podwójnych i że opis taki można zbudować na podstawie niepełnych danych doświadczalnych. Rozszerzenie opisu dla układów wieloskładnikowych prowadzi w prosty sposób do rezultatów, które odpowiadają wynikom eksperymentów i pozwala wyznaczać wiarygodne przebiegi równowag fazowych.

Dostępne informacje literaturowe jednoznacznie wskazują, że nie można liczyć na wyznaczenie obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej w układzie wieloskładnikowym na drodze doświadczalnej. Metoda obliczeń, oparta na opisie aktywności składników w roztworze, zastosowana w obecnej pracy, stanowi jedyną możliwość uzyskania opisu granicy obszaru rozwarstwienia.

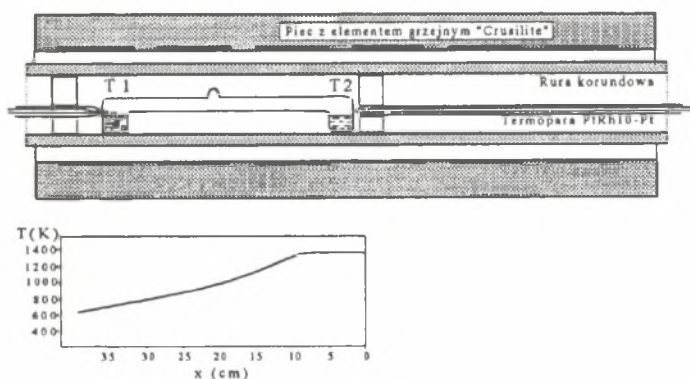
Znaczenie praktyczne pracy polega na tym, że uzyskane dane na temat aktywności składników i granic równowag dwóch faz ciekłych w układzie Cu-Pb-Fe-As, w znacznej części oryginalne, są przydatne w analizie procesów metalurgii miedzi, szczególnie etapu redukcji żużla z pieca zawieszinowego w piecu elektrycznym.

3. Część doświadczalna

Praca doświadczalna wykonana w obecnym opracowaniu miała na celu wyznaczenie wartości aktywności składników w roztworach dwu, trzy i czteroskładnikowych z układu Cu-Pb-Fe-As. Podstawową techniką doświadczalną stosowaną w obecnej pracy jest równowagowa metoda pomiaru prężności par-"isopiestic". Ponadto wykorzystano technikę pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z ciekłym elektrolitem w dwóch wersjach oraz technikę unoszenia w strumieniu gazu obojętnego-"transpiration". Wykonano także w niewielkim zakresie pomiary rozpuszczalności ołowiu w ciekłym żelazie.

3.1. Pomiary aktywności arsenu metodą równych ciśnień-"isopiestic"

Metoda ta opiera się na wytworzeniu w zamkniętym naczyniu równowagi pomiędzy metalem czystym o temperaturze T_1 , a metalem znajdującym się w roztworze (na ogół ciekłym), o temperaturze T_2 , przy czym $T_1 < T_2$. Równowaga realizowana jest poprzez fazę gazową, która zachowuje stałe ciśnienie w całej objętości układu. W przypadku układu Cu-Pb-Fe-As za pomocą tej metody można badać aktywność arsenu. Schemat aparatury użytej w obecnej pracy pokazano na rys. 1. Naczynie pomiarowe wykonane zostało ze szkła kwarcowego o średnicy zewnętrznej 12–13 mm. Całkowita długość naczynia wynosiła 28–37 cm. Rozkład temperatury wzdłuż osi poziomego pieca pokazany został również na rysunku 1. Stały arsen znajdował



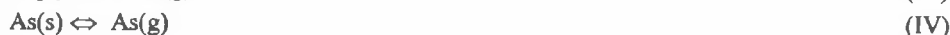
Rys.1. Schemat aparatury do badania aktywności arsenu w ciekłych roztworach metodą równych ciśnień-"isopiestic"

Fig.1. Schematic diagram of the isopiestic apparatus for studies of arsenic activities in liquid solutions

się w pojemniku o temperaturze 500–850 K, natomiast temperatura roztworu, np. Cu-As, wynosiła 1373–1473 K. Równowaga między nimi była utrzymywana poprzez gazowy arsen, który zachowywał stałe ciśnienie wewnątrz naczynia pomiarowego, uprzednio odpompowanego do ciśnienia 10^{-2} Pa. Pary arsenu można traktować jako idealny roztwór czterech rodzajów cząsteczek: As, As₂, As₃ i As₄. Stąd warunek równowagi dla eksperymentu metodą równych ciśnień jest następujący:

$$P_{As(T1)} + P_{As_2(T1)} + P_{As_3(T1)} + P_{As_4(T1)} = \\ = P_{As(T2)} + P_{As_2(T2)} + P_{As_3(T2)} + P_{As_4(T2)} = P_{total} \quad (20)$$

Całkowite ciśnienie w naczyniu pomiarowym jest ustalone przez temperaturę źródła arsenu - T₁. Dla zadanej temperatury lewa strona równania (20) jest więc wielkością stałą. Ciśnienia parcjalne różnych cząsteczek gazowego arsenu wynikają ze stałych równowagi reakcji:



Przy temperaturze sublimacji arsenu dominującym składnikiem jego par jest As₄, który w miarę wzrostu temperatury dysocjuje, głównie z wytworzeniem As₂. W warunkach eksperymentu metodą równych ciśnień stopień dysocjacji jest jeszcze silniejszy. Krytyczna analiza danych na temat stałych równowagi reakcji (I)-(IV) została podana w pracy [92Wyp]. Stałe równowagi użyte w obecnej pracy, opracowane na podstawie najnowszej monografii Gokcena [89Gok], zestawiono w tabeli 1. Do ich obliczania służy wzór:

$$\log K = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + C \cdot T + D \quad (21)$$

Tabela 1

Parametry do obliczania stałych równowagi reakcji I - IV

Reakcja	A	B	C×10 ⁴	D
I	- 51 760.8	0.48971	- 0.9007	17.9297
II	- 32 239.5	0.30134	- 0.5737	10.2499
III	- 19 892.6	0.68869	- 0.3346	3.6403
IV	- 15 045.4	- 0.31047	- 0.9582	8.1968

Wartości ciśnień parcjalnych As, As₂, As₃ i As₄ w fazie gazowej przy zadanej wartości temperatury spełniają warunki wynikające ze stałych równowagi reakcji I - IV:

$$K_I = \frac{(P_{As})^4}{P_{As_4}} \quad (22)$$

$$K_{II} = \frac{(P_{As})^3}{P_{As_3}} \quad (23)$$

$$K_{III} = \frac{(P_{As})^2}{P_{As_2}} \quad (24)$$

$$K_{IV} = P_{As} \quad (25)$$

Na podstawie powyższych równań (22)–(25) oblicza się ciśnienia parcjalne dla temperatury T_1 , oraz ich sumę P_{total} . Stosując te same równania do temperatury T_2 i korzystając z warunku (20) otrzymuje się równanie czwartego stopnia:

$$P_{total} = X + \frac{X^2}{K_{III}(T_2)} + \frac{X^3}{K_{II}(T_2)} + \frac{X^4}{K_I(T_2)}, \quad X = P_{As}(T_2) \quad (26)$$

Spośród czterech rozwiązań równania (26) jedno ma sens fizyczny i odpowiada ciśnieniu parcjalnemu P_{As} dla temperatury T_2 . Z kolei aktywność arsenu w ciekłym roztworze można wyrazić:

$$a_{As} = \frac{P_{As}(T_2)}{P_{As}^0(T_2)} = \left(\frac{P_{As_2}(T_2)}{P_{As_2}^0(T_2)} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{P_{As_3}(T_2)}{P_{As_3}^0(T_2)} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{P_{As_4}(T_2)}{P_{As_4}^0(T_2)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (27)$$

Ciśnienia parcjalne $P_{As}(T_2)$, $P_{As_2}(T_2)$ etc. odnoszą się do równowagi fazy gazowej z czystym stałym arsenem przy temperaturze T_2 i obliczane są z równań (22)–(25). Aby aktywności odnieść do czystego ciekłego arsenu, co jest zasadą przyjętą w obecnej pracy, należy uwzględnić zmianę energii swobodnej topnienia arsenu, która wg [89Gok] wynosi:

$$\Delta G_{As(s \rightarrow l)}^0 = 22434 - 1.297 \cdot T \cdot \ln T - 11.5103 \cdot T \quad [\text{J/mol}] \quad (28)$$

Eksperyment w wersji zastosowanej w obecnej pracy polegał na umieszczeniu opisanego uprzednio naczynia ze szkła kwarcowego w poziomym piecu oporowym w ten sposób, aby temperatura pojemnika ze stałym arsenem (źródła arsenu) wynosiła T_1 , a temperatura tworzącego się ciekłego roztworu - T_2 . Temperatury te były mierzone za pomocą termopar PtRh10-Pt, których spoiny pomiarowe dotykały ścianek kwarcowego naczynia pomiarowego. Temperatura pieca stabilizowana była z dokładnością ± 1 K za pomocą regulatora PID, model "Wilmer" 3304, produkcji polskiej, współpracującego z transformatorem i łącznikiem tyrystorowym. Element grzejny pieca: Crusilite MF, średn. zewn. 62 mm był helikoidalnie ukształtowany z węgla krzemu. Czas trwania eksperymentu wynosił 24–144 h. Naczynie pomiarowe

wyjmowano następnie z pieca i zamrażano w ciekłym azocie. Operacja ta trwała kilka sekund. Masa próbki stopu wynosiła 2–4 g. Ilość arsenu dobierano tak, aby po wytworzeniu stopu pozostała w naczyniu pewna jego ilość, co najmniej 0.5 g, konieczna do utrzymania równowagi.

W metodzie równych ciśnień aktywność arsenu w ciekłym stopie zadawana jest wyłącznie przez parę temperatur: T_1 i T_2 . Do obliczenia współczynnika aktywności arsenu konieczna jest znajomość jego stężenia w stopie.

Skład stopu otrzymanego w wyniku eksperymentu obliczano z bilansu masy oraz dla porównania oznaczano na drodze analitycznej. Tabela 2 podaje porównanie wyników analizy z obliczonymi z bilansu masy. Dotyczy ona wybranych próbek roztworów podwójnych Cu-As i Fe-As oraz potrójnych Cu-Fe-As.

Tabela 2

Porównanie wyników analiz i obliczeń składu roztworów Cu-As, Fe-As i Cu-Fe-As, występujących w eksperymentach wykonanych metodą równych ciśnień (w ułamkach molowych)

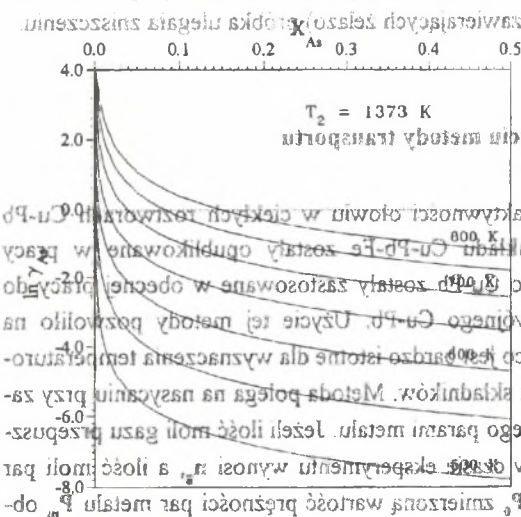
Roztwór	Pierwiastek	Stężenie w próbce		Metoda analizy
		z bilansu masy	z analizy	
Cu-As	As	0.273	0.275	a
Cu-As	As	0.207	0.213	b
Cu-As	As	0.303	0.317	b
Cu-As	As	0.250	0.254	b
Cu-As	As	0.224	0.227	b
Fe-As	As	0.418	0.422	c
Fe-As	Fe	0.582	0.573	c
Fe-As	As	0.124	0.124	c
Cu-Fe-As	As	0.408	0.416	c
Cu-Fe-As	As	0.432	0.444	c

Stosowano następujące metody analizy:

- a) Analiza na drodze mokrej, wykonana w IPM PAN (1984 r.). Próbkę rozpuszczano w kwasie azotowym, następnie po odparowaniu tlenków azotu w środowisku kwasu solnego redukowano arsen do postaci metalicznej za pomocą podfosforynu sodowego. Osad arsenu miareczkowano mianowanym roztworem jodu w środowisku kwaśnego węglanu sodu.
- b) Analiza metodą absorbcji atomowej wykonana przez laboratorium Outokumpu Oy w Pori-Finlandia (1992 r.).
- c) Analiza metodą absorbcji atomowej wykonana przez laboratorium IMN-Oddział Metali Lekkich w Skawinie (1992 r.).

słab T_Z danych zebranych w tabeli 2 wynika, że różnica pomiędzy wynikami analizy i bilansu masy nie przekracza na ogół 10 procent dla rozтворów Cu-As, Fe-As i Cu-Fe-As; inaczej jest w przypadku rozтворów zawierających ołów. Dla próbek z układu Cu-Pb-As, analizowanych metodą absorpcji atomowej w laboratorium Outokumpu Oy w Pori w roku 1989, stwierdzono, że dla dwóch analiz wykonanych na tej samej próbce stopu wyznaczone stężenia arsenu różnią się znacznie między sobą, nawet o kilka procent, a wynikające z analizy stężenia ołowiu są wyraźnie заниzone. Z przedstawionych danych wyłży wniosek, że bilans masy próbki daje w rezultacie wartości stężenia arsenu o dokładności co najmniej równej uzyskanym w wyniku analizy. W dalszym przebiegu pracy wyniki interpretowano opierając się na bilansie masy próbki.

Metoda równych ciśnień jest czasochłonna, dlatego też wykonanie odpowiedniej ilości pomiarów, pozwalającej na przeprowadzenie poprawnej analizy błędu pomiarowego, jest praktycznie niemożliwe. Dokładność metody można oszacować na podstawie przedstawionego na rys. 2 wykresu, obrazującego obliczony z danych termochemicznych dla arsenu przebieg zależności $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$, jaki otrzymuje się dla temperatury ciekłego stopu $T = 1373$ K i dla temperatur źródła arsenu $T_1 = 500$ do 800 K.



Rys. 2. Metoda równych ciśnień – obliczone zależności $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$ dla temperatury ciekłego rozтворu 1373 K i dla różnych wartości temperatury źródła arsenu T_1 .
 Fig. 2. Isopiestic method – calculated dependences $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$ for various molten arsenic source temperatures.

Do obliczeń użyto równań (20)–(28) i stałych równowagi z tabeli 1. Z wykresu wynika, że dla niskich stężeń arsenu w próbce (poniżej $X_{As} = 0.1$) wartość $\ln \gamma_{As}$ zależy silnie od stężenia. Dla większych stężeń arsenu zależność ta jest znacznie słabsza i zbliża się do liniowej. Dla zakresu stężeń $X_{As} = 0.2-0.5$ wyznaczono z rysunku 2 średnią wartość pochodnej $\delta(\ln \gamma_{As})/\delta(X_{As}) = -2.5$ (czyli -0.025 (% at)⁻¹). Wartość ta praktycznie nie zależy w tym przedziale składowo od temperatury źródła arsenu.

Wyznaczono również dla stężenia arsenu $X_{As} = 0.3$ wartości pochodnej: $\delta(\ln \gamma_{As})/\delta T$ dla różnych temperatur źródła arsenu T_2 . Wynoszą one odpowiednio: $0.034 [K^{-1}]$ dla 500 K oraz $0.011 [K^{-1}]$ dla 800 K. Pozwala to na oszacowanie błędu pomiarowego, wynikającego z istoty metody:

$$\Delta(\ln \gamma_{As}) = \left| \frac{\delta(\ln \gamma_{As})}{\delta X_{As}} \right| \cdot \Delta X_{As} + \left| \frac{\delta(\ln \gamma_{As})}{\delta T} \right| \cdot \Delta T \quad (29)$$

Przy wartościach $\Delta X_{As} = 1 [\% \text{ at}]$ oraz $\Delta T = 5 [K]$ otrzymuje się $\Delta(\ln \gamma_{As}) = 0.080$ dla temperatury $T_1 = 800 K$ i $\Delta(\ln \gamma_{As}) = 0.195$ dla $T_1 = 500 K$.

Powyższa analiza wskazuje, że wpływ błędu popełnianego przy pomiarze temperatury jest dominujący i że jest on silniejszy dla niższych temperatur źródła arsenu. O słuszności tego wniosku może świadczyć większy rozrzut punktów doświadczalnych uzyskanych przy tych warunkach. W pracy starano się możliwie dokładnie mierzyć temperaturę próbki, utrzymując spoinę termopary w kontakcie z naczyniem pomiarowym.

Dodatkową przyczyną błędu może być też zmiana stężenia arsenu w próbce podczas zamrażania. Próbki po wyjęciu z pieca chłodzono w ciekłym azocie. Szybsze odprowadzenie ciepła można uzyskać stosując wodę, lecz w przypadku pęknięcia naczynia przy chłodzeniu (co zdarzało się dość często przy próbkach zawierających żelazo) próbka ulegała zniszczeniu.

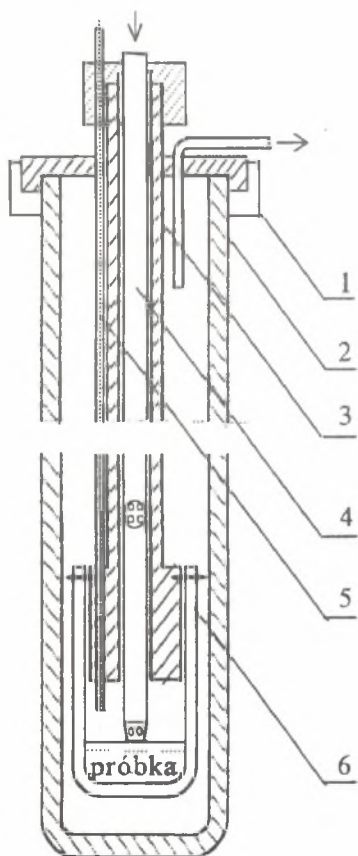
3.2. Pomiary aktywności ołowiu przy użyciu metody transportu

Metoda ta użyta została do badania aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb oraz Cu-Pb-Fe. Wyniki otrzymane dla układu Cu-Pb-Fe zostały opublikowane w pracy [93Ond], natomiast dla układu podwójnego Cu-Pb zostały zastosowane w obecnej pracy do opracowania charakterystyki układu podwójnego Cu-Pb. Użycie tej metody pozwoliło na uzyskanie danych dla temperatury 1723 K, co jest bardzo istotne dla wyznaczenia temperaturowej zależności współczynników aktywności składników. Metoda polega na nasycaniu przy zadanej temperaturze strumienia gazu obojętnego parami metalu. Jeżeli ilość moli gazu przepuszczonego ze stałą prędkością przez układ w czasie eksperymentu wynosi n_p , a ilość moli par metalu n_m , to przy ciśnieniu zewnętrznym P_0 zmierzoną wartość prężności par metalu P_m oblicza się z wzoru:

$$P_m = P_0 \cdot \frac{n_m}{n_m + n_g} \quad (30)$$

Na rysunku 3 przedstawiony został schemat aparatury. Urządzenie wzorowane jest na zastosowanym w pracy [85Roi]. W pionowym piecu oporowym z helikoidalnym elementem grzejnym "Crusilite" umieszczona była grubościenna rura z topionego Al_2O_3 , zamknięta u dołu.

Na szczelnie dopasowanej pokrywie metalowej zawieszony był tygiel z topionego Al_2O_3 , w którym umieszczona była próbka o masie 50–60 g przygotowana poprzez stopienie składników w ampule kwarcowej pod ciśnieniem rzędu 10^{-2} Pa i zamrożenie w ciekłym azocie.



Rys. 3. Schemat aparatury do pomiaru aktywności ołowiu w ciekłym roztworze metodą transportu:

- 1) pokrywa z uszczelnieniem,
- 2) rura korundowa,
- 3) rurka z przyklejonym korkiem z Al_2O_3 ,
- 4) doprowadzenie gazu z 4 kanalikami,
- 5) termopara w osłonie,
- 6) tygiel korundowy

Fig. 3. Diagram of apparatus for lead activity determination by means of transpiration method:

- 1) top cover with O-ring seal,
- 2) fused alumina tube,
- 3) tube with fixed Al_2O_3 stopper,
- 4) gas delivery tube with 4 ducts,
- 5) thermocouple in protection tube,
- 6) fused alumina crucible

Argon z dodatkiem 5% wodoru przepuszczano przez ciekły metal za pomocą zanurzonej w nim na głębokość ok. 1 cm rurki korundowej z czterema kanalikami. Prędkość przepływu gazu dobrano doświadczalnie tak, że uzyskano zakres, w którym wynik w granicach błęd pomiarowego był niezależny od tej prędkości. Warunek ten spełniony był dla prędkości przepływu 20–60 ml/min. Eksperyment rozpoczynano od doprowadzenia układu do równowagi termicznej przy zadanej temperaturze. Następnie uruchomiano przepływ gazu, monitorowany przez przepływomierz, i rejestrowano czas. Po zakończeniu eksperymentu przepływ zamykano, a aparaturę chłodzono poprzez powolne jej wyjmowanie z wyłączonego pieca, co trwało ok. 20 min. Prężność par ołowiu oznaczano z ubytku masy próbki.

3.3. Pomiary aktywności miedzi w ciekłych roztworach Cu-As z zastosowaniem ogniwa z ciekłym elektrolitem

Technika ta została zastosowana do pomiaru aktywności miedzi w ciekłych roztworach Cu-As, a wyniki opublikowano w pracy [95Wyp2]. Użyto ogniwa o schemacie:



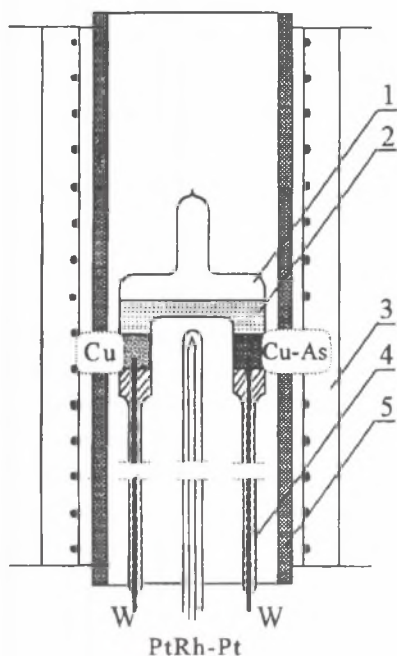
Siła elektromotoryczna ogniwa odnosi się do reakcji:



Aktywność miedzi dana jest zależnością:

$$\ln a_{\text{Cu}} = -\frac{n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}$$
 (32)

gdzie: F oznacza stałą Faradaya (96487.0 J/V), E jest równowagową siłą elektromotoryczną ogniwa, R oznacza stałą gazową (8.3143 J/mol K). Ilość elektronów n biorących udział w reakcji równa jest 1, wymaga to jednak prowadzenia ogniwa w taki sposób, aby w elektrolicie występowały tylko jony Cu^+ , nie zaś Cu^{+2} . Ogniwo jest więc zamknięte w naczyniu kwarcowym i zatopione pod próżnią. Schemat przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat ogniwa z ciekłym elektrolitem do wyznaczania aktywności miedzi:

- 1) pojemnik kwarcowy,
- 2) ciekły elektrolit,
- 3) piec elektryczny,
- 4) druty wolframowe, zatopione w kwarcu,
- 5) rura z topionego Al_2O_3

Fig. 4. Schematic diagram of cell with liquid electrolyte for copper activity determination:

- 1) silica glass container,
- 2) liquid electrolyte
- 3) electric furnace,
- 4) tungsten wires, sealed in silica glass,
- 5) fused alumina tube

Próbki stopu Cu-As przygotowane były przy użyciu techniki "isopiestic", opisanej w rozdziale 3.1. Ogniwo umieszczone było wewnątrz pionowego pieca oporowego, którego temperaturę powoli podnoszono do żądanej wartości. Po 1-godzinnym okresie ustalania się równowagi dokonywano kilku odczytów siły elektromotorycznej w odstępach 15 min za pomocą woltomierza cyfrowego V-544 Meratronic (prod. polskiej).

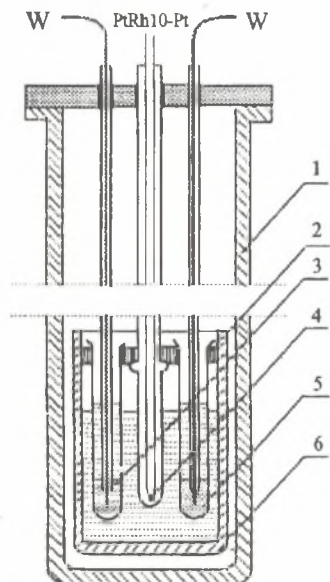
Pomiary wykonano dla pięciu stopów Cu-As o stężeniu arsenu od 10 do 22 % at., w przedziale temperatur 1223–1448 K. Poniżej temperatury topnienia miedzi: 1357 K aktywność wyznaczona była względem stałej miedzi. Wyniki te przeliczono przy użyciu zależności na zmianę energii swobodnej topnienia miedzi:

$$\Delta G_{\text{Cu}(s \rightarrow l)}^0 = 13050 - 9.62 \cdot T \quad [\text{J/mol}] \quad (33)$$

W ten sposób aktywności miedzi w ciekłym roztworze odniesione są do ciekłej miedzi.

3.4. Pomiary aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Pb-As przy użyciu ogniwa z ciekłym elektrolitem

Metoda ta została użyta do wyznaczania aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Pb-As, a wyniki opublikowano w pracy [90Ond]. Budowę ogniwa przedstawiono schematycznie na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat aparatury do pomiaru aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Pb-As:

- 1) zewnętrzne naczynie kwarcowe,
- 2) pokrywa alundowa,
- 3) elektroda odniesienia Pb,
- 4) termopara,
- 5) elektroda Pb-As,
- 6) tygiel z Al_2O_3

Fig. 5. Schematic diagram of apparatus for lead activity measurements in liquid Pb-As solutions:

- 1) outer container of fused silica,
- 2) alundum cover,
- 3) lead reference electrode,
- 4) thermocouple,
- 5) Pb-As electrode,
- 6) fused alumina crucible

Schemat ogniwa jest następujący:



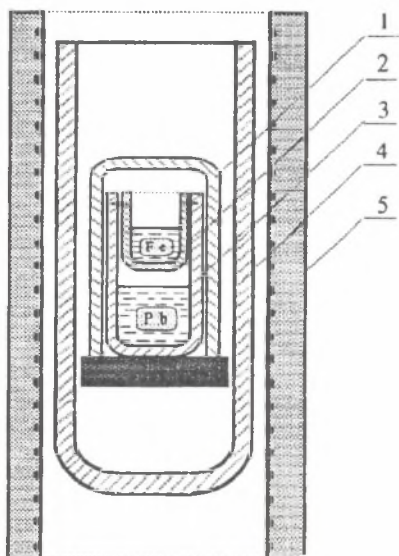
Ciekły elektrolit znajdował się w tyglu korundowym, a ten umieszczony był w szczelnie zamkniętym naczyniu z topionego SiO_2 , zaopatrzonym w pokrywę. Elektrody Pb i Pb-As znajdowały się w szklanych rurkach, zanurzonych w elektrolicie. Kontakt zapewniały otworki w rurkach (o średnicy 2 mm), które równocześnie miały za zadanie ograniczenie nadmiernej migracji jonów ołowiu. Stopy Pb-As przygotowano w zatopionych pod próżnią naczyniach kwarcowych przez powolne podgrzewanie do temperatury 850 K.

Kontakty elektryczne z elektrodami wykonano z drutu wolframowego, zatopionego w szkle dla ochrony przed korozyjnym działaniem stopionych soli. Temperatura we wnętrzu ogniwa była mierzona za pomocą termopary PtRh10-Pt z dokładnością do 1 K. Siła elektromotoryczna ogniwa mierzona była woltmierzem cyfrowym V-544 Meratronic (prod. polskiej).

W trakcie eksperymentu dla danego składu roztworu temperatura zmieniana była w obu kierunkach skokami po 5 K. Ustalenie równowagi trwało co najmniej 10 min.

3.5. Badanie rozpuszczalności ołowiu w ciekłym żelazie

Badania wykonano za pomocą urządzenia, przedstawionego na rysunku 6. Ołów w ilości 100 g znajdował się w dolnym tyglu z topionego Al_2O_3 . W jego górnej części zawieszony był



Rys. 6. Schemat aparatury do wyznaczania rozpuszczalności ołowiu w ciekłym żelazie:

- 1) tygiel zamykający układ,
- 2) tygiel z ciekłym Fe,
- 3) tygiel z ciekłym Pb,
- 4) rura zewnętrzna z Al_2O_3 ,
- 5) piec oporowy

Fig. 6. Diagram of the apparatus for lead solubility in liquid iron:

- 1) outer crucible,
- 2) crucible with liquid Fe,
- 3) crucible with liquid Pb,
- 4) outer tube of Al_2O_3 ,
- 5) electric resistance furnace

mniejszy tygiel z czystym żelazem o masie 20 g. Umieszczone one były na podstawce w zamkniętej u dołu rurze z topionego Al_2O_3 , zaopatrzonej w pokrywę z pierścieniem uszczelniającym. Całość płukano argonem zawierającym 5 % wodoru przez okres 24 h, a następnie tygle z Pb i Fe zamknięto usytuowanym odwrotnie kolejnym tygłem z Al_2O_3 . Nie zapewniał on szczelności, lecz znacznie ograniczał migrację par ołowiu przy temperaturze eksperymentu 1823 K.

Całość umieszczona była w zamkniętej u dołu rurze z topionego Al_2O_3 , który znajdował się wewnątrz pionowego pieca rurowego z elementem grzejnym Crusilite. Temperaturę mierzono za pomocą termopary PtRh30-PtRh6. Po osiągnięciu temperatury 1823 K (dla której ciśnienie par ołowiu wynosi 0.324 atm) układ pozostawiano na 6 godzin, a następnie powoli wyjmowano z pieca za pomocą wyciągarki. Stężenie ołowiu w całej masie próbki wyznaczono metodą absorbcji atomowej (w laboratorium firmy Outokumpu Oy w Pori, Finlandia).

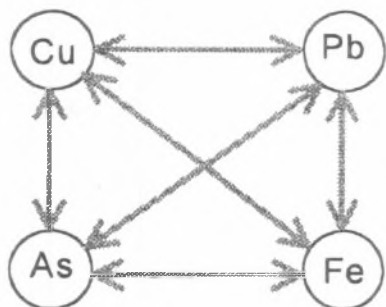
3.6. Materiały użyte w badaniach

W pracy użyto następujących materiałów:

- żelazo o czystości spektralnej firmy Johnson Matthey Chemicals,
- arsen o czystości 99.999% produkcji firmy Asarco, USA,
- ołów o czystości 99.999% produkcji Zakładów Doświadczalnych w Skawinie, przetopiony w atmosferze wodoru,
- miedź MOOB o czystości 99.99% produkcji firmy Hutmen, Wrocław,
- chlorek sodowy NaCl -cz.d.a. (99.5%) - POCh - Gliwice,
- chlorek potasowy KCl -cz.d.a. (99.5%) - POCh - Gliwice,
- chlorek miedziawy CuCl -cz.d.a. (99.5%) - Reachim - Rosja.

4. Charakterystyka termodynamiczna ciekłych roztworów dwuskładnikowych w układzie Cu-Pb-Fe-As

Metoda Krupkowskiego-Fitznera konstruowania równań opisujących współczynniki aktywności składników w roztworach wieloskładnikowych, naszkicowana w rozdziale 2, wymaga znajomości opisu współczynników aktywności we wszystkich roztworach dwuskładnikowych. Roztworów takich jest sześć, jak to ilustruje rysunek 7.



Rys. 7. Graficzny schemat układów podwójnych, występujących w układzie Cu-Pb-Fe-As

Fig. 7. Graphical representation of binary solutions present in Cu-Pb-Fe-As system

W celu uzyskania możliwie dokładnej charakterystyki termodynamicznej każdego z sześciu ciekłych roztworów autor wykorzystał własne wyniki doświadczalne, które w znacznej części zostały opublikowane, oraz dane literaturowe. Występujące w literaturze opisy aktywności składników w ciekłych roztworach podwójnych, o ile istnieją, nie mogą być w obecnej pracy wykorzystane, gdyż posługują się innym typem wyrażen matematycznych.

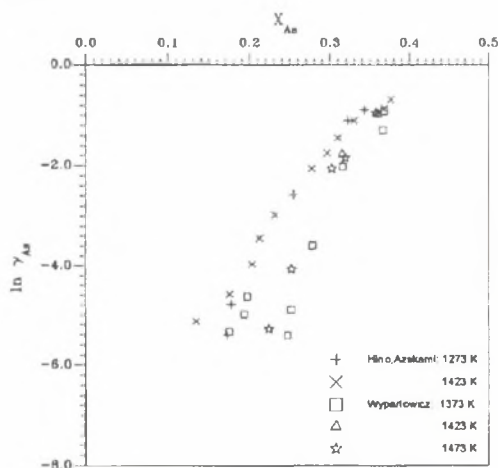
4.1. Ciekłe roztwory Cu-As

Badania termodynamiki ciekłych roztworów Cu-As napotykają duże trudności. Znaczna prężność arsenu jest powodem, że badanie jego roztworów o stężeniu As wyższym od ok. 40% at. jest praktycznie niemożliwe. Zastosowanie metody elektrochemicznej dostarcza, co prawda, danych o aktywności drugiego składnika, tj. miedzi, jednak w stosunkowo małym zakresie jej stężeń.

Autorzy japońscy wyznaczyli aktywność miedzi metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego [69Aza], jak również aktywność arsenu metodą równych ciśnień - "isopiestic" [81Hin], [86Hin] oraz metodą spektrometrii mas [85Hin1]. Ponadto Bode i in. [71Bod] oraz Jones i Philipp [79Jon] posłużyli się metodą transportu do pomiaru prężności arsenu. Wyniki badań termodynamiki ciekłych roztworów Cu-As wykonane przez autora zostały opublikowane w pracy [95Wyp2]. Wartości współczynnika aktywności arsenu w ciekłych roz-

tworach Cu-As zostały wyznaczone dla zakresu temperatur 1373–1473 K oraz stężeń arsenu 18–40 % at. przy użyciu metody "isopiestic", opisanej w rozdz. 3.1. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na rysunku 8, gdzie porównano je z uzyskanymi w pracy [81Hin].

Z kolei aktywność miedzi w ciekłym roztworze w przedziale 1223–1448 K została zmierzona dla zakresu stężeń arsenu 10–22 % at. metodą pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z ciekłym elektrolitem, opisanej w rozdz. 3.3. Wyniki pomiarów, reprezentujące zależność siły elektromotorycznej ogniwa od temperatury, przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 8. Wartości współczynnika aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-As, wyznaczone przez Hino i Azakami [81Hin], [86Hin] oraz Wypartowicz [95Wyp2]

Fig. 8. The values of activity coefficients of arsenic in liquid solutions Cu-As, determined by Hino and Azakami [81Hin], [86Hin] and Wypartowicz [95Wyp2]

Charakterystyka ciekłego roztworu Cu-As oparta jest na wynikach badań własnych autora. Uwzględniono tu również wyniki pracy [95Wyp1], gdzie wyznaczono doświadczalnie entalpię tworzenia ciekłego roztworu Cu-As dla składów $X_{As} = 0.25$ i $X_{As} = 0.375$. Dane na temat entalpii są bardzo istotne, ponieważ dają one dodatkowy związek pomiędzy stałymi a , c i m we wzorach Krupkowskiego-Fitznera (13) i (14), a mianowicie:

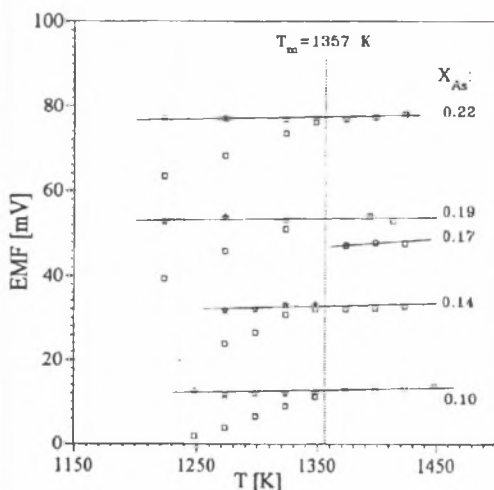
$$\begin{aligned} \Delta H^M = & R \cdot X_B \cdot [a(1 - X_B)^m + c(1 - X_B)^{m+1}] + \\ & + R \cdot (1 - X_B) \cdot a \cdot \left[(1 - X_B)^m - \frac{m}{m-1}(1 - X_B)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] + \\ & + R \cdot (1 - X_B) \cdot c \cdot \left[(1 - X_B)^{m+1} - \frac{m+1}{m}(1 - X_B)^m + \frac{1}{m} \right] \end{aligned} \quad (35)$$

W wyniku obliczeń uzyskano następujące zależności:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{As} = & \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) \cdot \left[(1 - X_{Cu})^{2.283} - 1.779(1 - X_{Cu})^{1.283} + 0.779 \right] + \\ & + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) \cdot \left[(1 - X_{Cu})^{3.283} - 1.438(1 - X_{Cu})^{2.283} + 0.438 \right] \end{aligned} \quad (36)$$

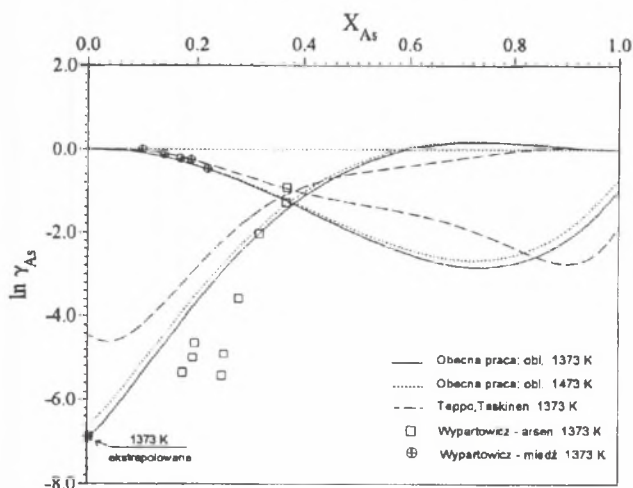
$$\ln \gamma_{Cu} = \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) \cdot (1 - X_{Cu})^{2.283} + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) \cdot (1 - X_{Cu})^{3.283} \quad (37)$$

Uzyskane przebiegi zależności $\ln \gamma = f(X_{As})$ dla miedzi i arsenu w ciekłym roztworze Cu-As dla temperatur 1373 K i 1473 K przedstawiono na rysunku 10, gdzie pokazano dla porównania opis uzyskany przez autorów [91Tep]. W obecnym opracowaniu współczynnik aktywności arsenu dla jego wysokich stężeń przybiera wartości większe od 1. Wynik taki uzyskać można również z przebiegu linii likwidus w tym obszarze przy wykorzystaniu zależności (28)



Rys. 9. Rezultaty pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa z ciekłym elektrolitem. Wyniki uzyskane poniżej temperatury topnienia miedzi przeliczono, by odnieść aktywności do ciekłej miedzi

Fig. 9. The results of E.M.F. measurements of the cell with liquid electrolyte. Data obtained below melting temperature of copper were recalculated to reference state: liquid copper



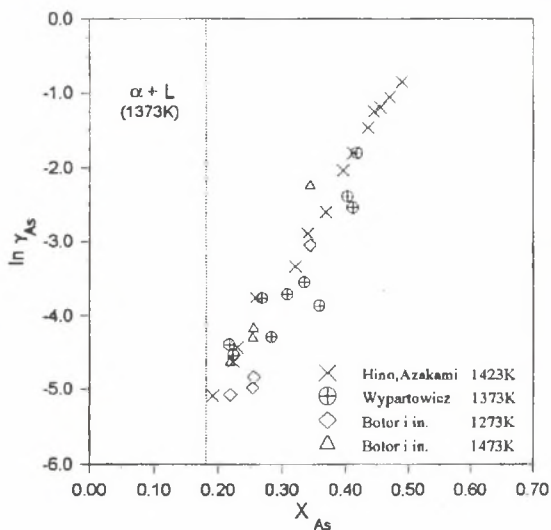
Rys. 10. Charakterystyka ciekłych roztworów Cu-As

Fig. 10. Characterization of liquid Cu-As solutions

na zmianę energii swobodnej topnienia arsenu. Opracowanie [91Tep] nie wykazuje tej własności, a ponadto sugeruje istnienie trudnego do wytłumaczenia minimum na krzywej $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$ przy niskich stężeniach arsenu.

4.2. Ciekłe roztwory Fe-As

Dane doświadczalne na temat termodynamiki ciekłych roztworów Fe-As są nieliczne. Hino i Azakami [80Hin], [86Hin] wykonali przy użyciu metody równowagowej "isopiestic" pomiary współczynnika aktywności arsenu w zakresie jego stężeń 0.19–0.49 przy temperaturze 1423 K. Kharlashin i in. [83Kha] wyznaczyli aktywność arsenu dla zakresu temperatur 1813–1913 K poprzez pomiar ubytku masy przy parowaniu z dużej kropli stopu, co można uznać za jedną z wersji metody Langmuira. Stężenie arsenu w badanym stopie było poniżej $X_{As} = 0.01$. Botor ze współpracownikami [91Bot] posłużyli się metodą Knudsen oraz spektrometrii mas z komórką Knudsen, wyznaczając aktywności arsenu w przedziale temperatur 1198–1580 K dla jego stężeń $X_{As} = 0.21$ –0.35 oraz w przedziale temperatur 1624–2013 K dla stężeń arsenu do $X_{As} = 0.1$. Autor posłużył się metodą "isopiestic" w wersji opisanej w rozdziale 3.1. Pełne wyniki opublikowano w pracy [95Wyp3]. Porównanie wyników uzyskanych przez autora z rezultatami prac [80Hin], [86Hin] oraz [91Bot] zostało przedstawione na rysunku 11. Widać zasadniczą zgodność uzyskanych wyników, z tym że autor uzyskał nieco niższe wartości $\ln \gamma_{As}$.

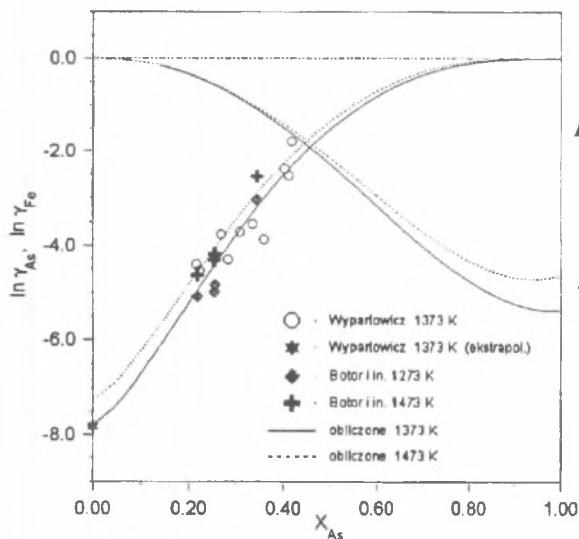


Rys. 11. Współczynniki aktywności arsenu w ciekłych roztworach Fe-As. Zaznaczono granicę obszaru dwufazowego dla temperatury 1373 K

Fig. 11. Activity coefficients of arsenic in liquid Fe-As solutions. The limit of two-phase region at 1373 K was marked

Wzory na współczynniki aktywności żelaza i arsenu w ciekłych roztworach Fe-As opracowano na podstawie danych doświadczalnych autora [95Wyp3] oraz Batora i in. [91Bot]. Ponadto uwzględniono wartość entalpii tworzenia roztworu (-17.8 kJ/mol) dla stężenia arsenu $X_{As} = 0.24$, uzyskaną metodą kalorymetryczną [95Wyp1]. Uzyskano następujące wyrażenia:

$$\ln \gamma_{As} = \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) \cdot \left[(1 - X_{Fe})^{2.431} - 1.699(1 - X_{Fe})^{1.431} + 0.699 \right] + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) \cdot \left[(1 - X_{Fe})^{3.431} - 1.411(1 - X_{Fe})^{2.431} + 0.411 \right] \quad (38)$$



Rys. 12. Opis współczynników aktywności żelaza i arsenu w ciekłych roztworach Fe-As przy pomocy wzorów (38) i (39)

Fig.12. Description of activity coefficients of iron and arsenic in liquid Fe-As solutions by means of equations (38) and (39)

$$\ln \gamma_{Fe} = \left(\frac{-15183,869}{T} - 8,337 \right) \cdot (1 - X_{Fe})^{2,431} + \left(\frac{745,306}{T} + 13,496 \right) \cdot (1 - X_{Fe})^{3,431} \quad (39)$$

Na rysunku 12 pokazano uzyskany przebieg zależności $\ln \gamma = f(X_{As})$ dla obu składników przy temperaturach 1373 K i 1473 K.

4.3. Ciekłe roztwory Cu-Pb

Aktywności składników ciekłych roztworów Cu-Pb badane były kilkoma metodami, a podstawowe informacje na ten temat zebrano w tabeli 3.

Wyniki własnych pomiarów aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb dla temperatury 1573 oraz 1723 K przy użyciu metody transportu opisaney w rozdz. 3.2 zostały przedstawione w tabeli 4.

Wyniki uzyskane w obecnej pracy przy użyciu metody transportu dla temperatur 1573 i 1723 K są istotne dla ustalenia prawidłowej zależności temperaturowej współczynników aktywności. Do optymalizacji wzięto ponadto pochodzące z pracy Timucina [80Tim] wartości współczynników aktywności ołowiu dla temperatur 1273 K i 1473 K, wartości współczynników aktywności ołowiu z pracy [66Yaz] dla temperatury 1273 i 1473 K oraz wartości entalpii mieszania z pracy [65Sch]. Dane z pracy [71Dee] sugerują nierealistycznie wysokie wartości aktywności miedzi, co może świadczyć o zajściu reakcji utleniania jonów Cu^+ do Cu^{2+} w cie-

Tabela 3

Źródła danych doświadczalnych na temat termodynamiki ciekłych roztworów Cu-Pb

Autorzy	Wielkość mierzona	Metoda	Zakres składów X_{Pb}	Zakres temp. [K]	Źródło
Schürmann, Kaune	ΔH^M	ilość. analiza termiczna	0–0.95	do 1480	[65Sch]
Yazawa, Azakami, Kawashima	a_{Pb}	transport	0.1–0.8	1273–1473	[66Yaz]
Timucin	a_{Pb}	punkt rosy	0.02–0.8	1273–1473	[80Tim]
Deev, Ribnikov, Goldobin, Smimov	a_{Cu}	SEM (ciekły elektrolit)	0.1–0.9	1373–1473	[71Dee]
Abdeev, Miller	a_{Pb}	transport	0.1–0.6	1273–1473	[58Abd]
obecna praca	a_{Pb}	transport	0.05–0.5	1573–1723	

Tabela 4

Wyniki pomiarów aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb

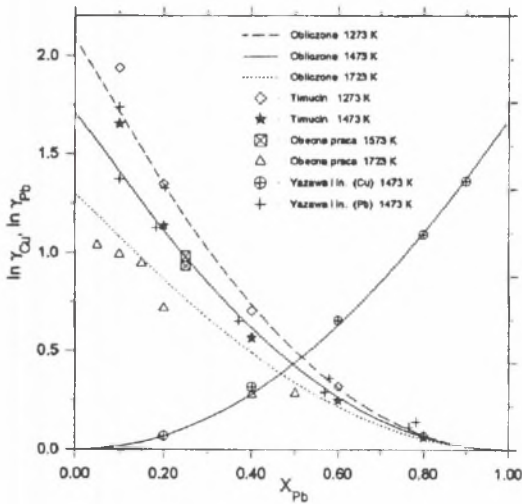
X_{Pb}	T [K]	τ [min]	v [ml/min]	Δm [g]	P [atm]	a_{Pb}	$\ln \gamma_{Pb}$
0.25	1573*	45.0	37.9	0.506	0.0311	0.6671	0.9815
0.25	1573	45.0	50.0	0.635	0.0296	0.6349	0.9320
0.05	1723**	120.6	50.0	1.295	0.0227	0.1462	1.0729
0.10	1723	120.0	50.0	2.418	0.0418	0.2692	0.9902
0.15	1723	121.1	50.0	3.538	0.0599	0.3858	0.9447
0.20	1723	100.0	23.3	1.903	0.0636	0.4096	0.7168
0.40	1723	122.0	50.0	5.044	0.0821	0.5288	0.2791
0.50	1723	118.4	50.0	6.307	0.1033	0.6653	0.2856

* dla 1573 K: $P_{Pb}^0 = 0.046621 \{ \text{atm} \}$ }
 ** dla 1723 K: $P_{Pb}^0 = 0.155263 \{ \text{atm} \}$ } wg [77Bar]

1 atm = 101.325 kPa

kłym elektrolicie. Należy sądzić, że badania takie należałoby prowadzić w zamkniętym układzie, jak to dla przypadku Cu-As opisano w rozdziale 3.3. Podobnie wyniki pracy [58Abd] charakteryzuje trudny do wytłumaczenia duży rozrzut i zbyt wysokie wartości aktywności ołowiu. Wykorzystane punkty doświadczalne (opisujące logarytm współczynnika aktywności ołowiu) zostały przedstawione na rysunku 13. Uzyskano następujące zależności:

$$\ln \gamma_{Pb} = \left(\frac{5063.880}{T} - 1.341 \right) \cdot \left[(1 - X_{Cu})^{2.098} - 1.911(1 - X_{Cu})^{1.098} + 0.911 \right] + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) \cdot \left[(1 - X_{Cu})^{3.098} - 1.477(1 - X_{Cu})^{2.098} + 0.477 \right] \quad (40)$$

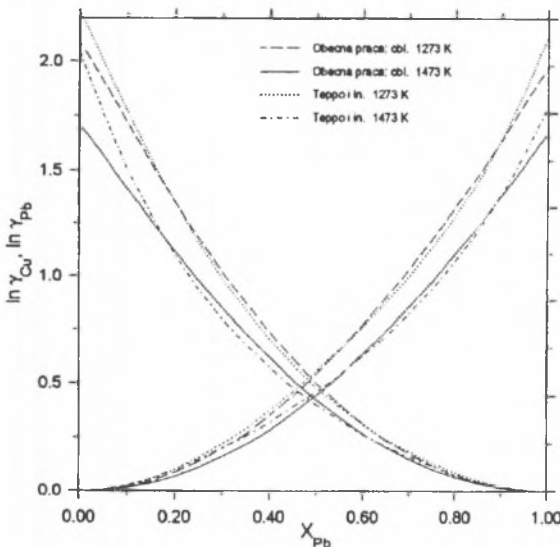


Rys.13. Opis współczynników aktywności w ciekłych roztworach Cu-Pb za pomocą równań (38) i (39) wraz z użytymi punktami doświadczalnymi

Fig.13. Description of activity coefficients in liquid Cu-Pb solutions from equations (38) i (39) with used experimental points

$$\ln \gamma_{\text{Cu}} = \left(\frac{5036.88}{T} - 1.342 \right) \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{2.098} + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{3.098} \quad (41)$$

Opis uzyskany za pomocą wzorów (40) i (41) został zobrazowany na rysunkach 13 i 14. Roztwory Cu-Pb wykazują wyraźne dodatnie odstępstwo od idealnego zachowania. Oba przedstawione opisy niewiele różnią się pomiędzy sobą. Praca [91Tep] daje nieco wyższe wartości $\ln \gamma$ dla obu składników, co jest prawdopodobnie wynikiem przypisania większej wagi danym doświadczalnym [80Tim].



Rys.14. Porównanie charakterystyki ciekłych roztworów Cu-Pb uzyskanych w obecnej pracy z opisem z pracy [91Tep]

Fig.14. Comparison of liquid Cu-Pb solution characteristics obtained in this work and description of [91Tep]

4.4. Ciekłe roztwory Cu-Fe

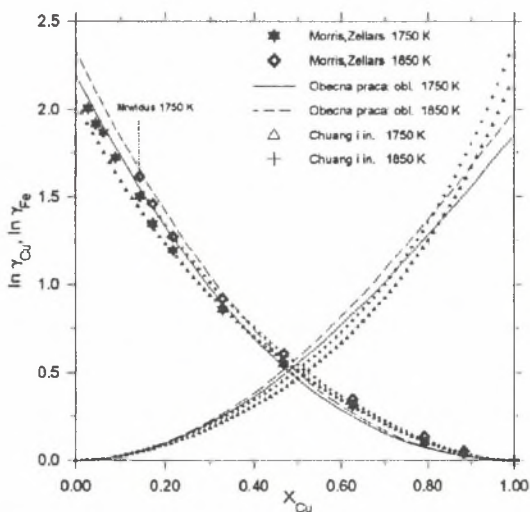
Właściwości tych roztworów opracowano na podstawie danych literaturowych. Najważniejsze prace doświadczalne na ten temat wymieniono w tabeli 5.

Tabela 5

Podstawowe prace doświadczalne nad termodynamiką fazy ciekłej w układzie Cu-Fe

Autorzy	Wielkość mierzona	Metoda	Zakres składów X_{Cu}	Zakres temp. [K]	Źródło
Morris, Zellars	a_{Cu}	transport	0.027–0.883	1740–1873	[56Mor]
Kulkarni	γ_{Fe}	SEM(stały elektrolit)	→ 1.0	1373–1473	[73 Kul]
Timberg, Toguri, Azakami	γ_{Cu}, γ_{Fe}	spektr. mas + Knudsen	0.15–0.741	1873	[81Tim]
Choudary, Serkin, Belton	γ_{Cu}, γ_{Fe}	spektr. mas + Knudsen	0.05–0.97	1873	[75Cho]
Tozaki, Iguchi, Ban-ya, Fuwa	ΔH^M	kalorymetr. izoterm.	0.1–0.8	1833–1863	[73Toz]
Oelsen, Schümann, Florin	ΔH^M	ilościowa anal. term.	0–1.0	1873	[61Oel]
Maruyama, Ban-ya	a_{Cu}	transport	0.045–0.902	1731–1956	[80Mar]

Opis współczynników aktywności w ciekłych roztworach został wykonany na podstawie danych na temat aktywności miedzi z pracy Morrisa-Zellarsa, granicznych wartości współczynnika aktywności żelaza w ciekłej miedzi z pracy Kulkarniego oraz entalpii tworzenia ciekłego roztworu z pracy Oelsena i in. Uzyskano następujące równania:



Rys. 15. Charakterystyka współczynników aktywności składników ciekłego roztworu Cu-Fe uzyskana w obecnej pracy w porównaniu z opisem [84Chu]

Fig. 15. Characterization of activity coefficients in liquid Cu-Fe solution obtained in the present work in comparison with [84Chu]

$$\ln \gamma_{Cu} = \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) \cdot \left[(1 - X_{Fe})^{2.012} - 1.988(1 - X_{Fe})^{1.012} + 0.988 \right] + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) \cdot \left[(1 - X_{Fe})^{3.012} - 1.497(1 - X_{Fe})^{2.012} + 0.497 \right] \quad (42)$$

$$\ln \gamma_{Fe} = \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) \cdot (1 - X_{Fe})^{2.012} + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) \cdot (1 - X_{Fe})^{3.012} \quad (43)$$

Obliczone przebiegi zależności $\ln \gamma = f(X_{Cu})$ dla obu składników przedstawiono na rysunku 15. Z porównania widać, że zgodność z opisem Chuanga i in. [84Chu] jest bardzo dobra.

4.5. Ciekłe roztwory Pb-As

Najważniejsze dane doświadczalne dotyczące ciekłych roztworów Pb-As zostały zebrane w tabeli 6.

Tabela 6

Dane doświadczalne na temat termodynamicznych własności ciekłych roztworów Pb-As

Autor	Badana wielkość	Metoda	Zakres składów X_{As}	Zakres temp. [K]	Źródło
Zaleska	a_{Pb}	SEM (ciekły elektr.)	0.1–0.7	750–940	[74Za]
Suleimanov	a_{Pb}	SEM (ciekły elektr.)	0.05–0.7	570–950	[74Sul]
Itagaki, Shimizu, Hino	a_{As}	równych ciśnień - "isopiestic"	0.1–0.5	737–855	[78Ita]
Predel, Emam	ΔH^M	kalorymetryczna	0–0.2	790	[73Pre]
Onderka, Wypartowicz	a_{Pb}	SEM (ciekły elektr.)	0.1–0.55	710–910	[90Ond]

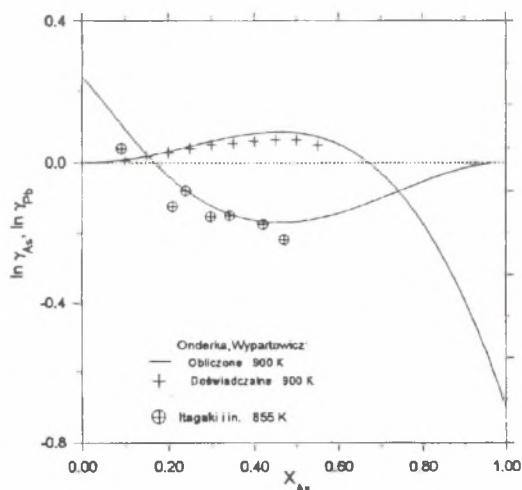
Wyrażenia na współczynniki aktywności w funkcji składu i temperatury dla całego zakresu stężeń podali Onderka i Wypartowicz [90Ond], opierając się na danych doświadczalnych własnych, określających aktywności ołowiu oraz na wynikach pracy [78Ita] dotyczących aktywności arsenu i wynikach badań kalorymetrycznych [73Pre]. Uzyskano następujące wyrażenia:

$$\ln \gamma_{As} = \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) \cdot \left[(1 - X_{Pb})^{2.167} - 1.857(1 - X_{Pb})^{1.167} + 0.857 \right] + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) \cdot \left[(1 - X_{Pb})^{3.167} - 1.461(1 - X_{Pb})^{2.167} + 0.461 \right] \quad (44)$$

$$\ln \gamma_{Pb} = \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) \cdot (1 - X_{Pb})^{2.167} + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) \cdot (1 - X_{Pb})^{3.167} \quad (45)$$

Monograficzne opracowanie układu Pb-As [90Gok] nie zawiera podobnego opisu współczynników aktywności składników ciekłych roztworów.

Graficzną ilustrację przebiegu zależności (44) i (45) przedstawia rysunek 16, wykonany dla temperatury 900 K, na którym pokazano również punkty doświadczalne z prac [78Ita] oraz [90Ond]. Ciekłe roztwory Pb-As charakteryzują się tym, że dla obu składników występuje zmiana znaku współczynnika aktywności.



Rys.16. Charakterystyka współczynników aktywności ciekłych roztworów Pb-As dla temperatury 900 K za pomocą równań (42) i (43)

Fig.16. Activity coefficients in Pb-As liquid solutions at temperature 900 K from equations (42) and (43)

4.6. Ciekłe roztwory Fe-Pb

Układ Fe-Pb charakteryzuje się bardzo dużym obszarem występowania dwóch faz ciekłych w równowadze przy temperaturach przekraczających znacznie punkt wrzenia ołowiu (2013 K). Oznacza to bardzo silne dodatnie odchylenie własności ciekłych roztworów od zachowania idealnego. Możliwe do doświadczalnego wyznaczenia są jedynie rozpuszczalności ołowiu w żelazie i żelaza w ołowiu. Dostępne źródła danych doświadczalnych zestawiono w tabeli 7.

Dokładność uzyskanych wyników zależy w pierwszym rzędzie od tego, czy istotnie osiągnięto stan równowagi, od dokładności analizy próbki i od dokładności pomiaru temperatury. W obecnej pracy zmierzono rozpuszczalność ołowiu w ciekłym żelazie, posługując się techniką opisaną w rozdziale 3.5. Uzyskano dla temperatury 1823 K dwie wartości: $X_{Pb} = 0.0012$ i 0.0016 , które pozostają w dobrej zgodności z wynikami pracy [60Mil], są natomiast wyższe od danych [71Mor]. Dane doświadczalne na temat rozpuszczalności przedstawiono na rysunkach 17 i 18.

Wartości rozpuszczalności ołowiu w ciekłym żelazie $X_{Pb(Fe)}$ pozwalają obliczyć jego współczynnik aktywności przy założeniu, że ołów w roztworze pozostaje w równowadze z czystym ciekłym ołowiem. Wynika stąd, że:

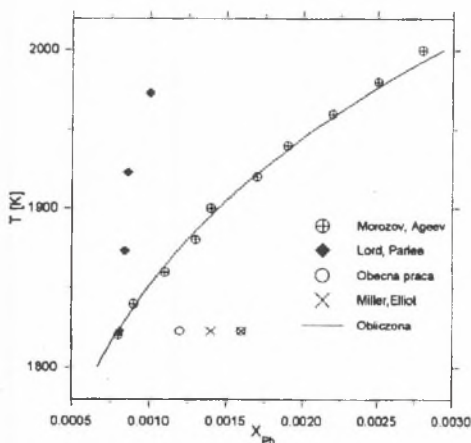
$$\ln \gamma_{Pb} = -\ln X_{Pb(Fe)} \quad (46)$$

Podobnie współczynnik aktywności żelaza w ciekłym ołowiu obliczono z wartości jego rozpuszczalności w ciekłym ołowiu $X_{Fe(Pb)}$ przy założeniu, że żelazo w ciekłym roztworze pozostaje w równowadze z czystym stałym żelazem. Aby odnieść aktywność żelaza do stanu ciekłego

Tabela 7

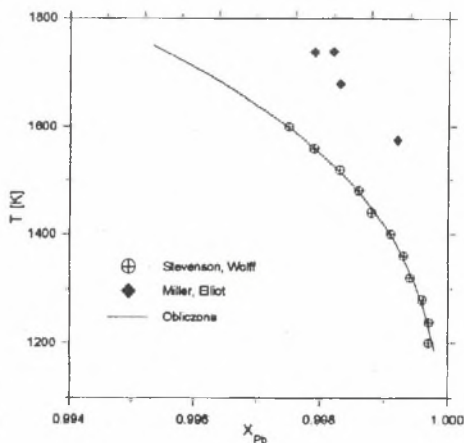
Dane doświadczalne na temat rozpuszczalności składników w fazie ciekłej układu Fe-Pb

Autorzy	Wielkość mierzona	Metoda	Zakres temp. [K]	Źródło
Miller, Elliot	X_{Pb} (równ.)	ciekły Fe–ciekły Pb	1,823	[60Mil]
Miller, Elliot	X_{Fe} (równ.)	stały Fe–ciekły Pb	1575–1738	[60Mil]
Lord, Parlee	X_{Pb} (równ.)	ciekły Fe–ciekły Pb ciekły Fe–gazowy Pb	1823–1973	[60Lor]
Stevenson, Wulff	X_{Pb} (równ.)	stały Fe–ciekły Pb	1030–1573	[61Ste]
Morozov, Ageev	X_{Pb} (równ.)	ciekły Fe–gazowy Pb	1823–1973	[71Mor]
obecna praca	X_{Pb} (równ.)	ciekły Fe–gazowy Pb	1823	



Rys. 17. Rozpuszczalność ołowiu w ciekłym żelazie

Fig. 17. Solubility of lead in liquid iron



Rys. 18. Rozpuszczalność żelaza w ciekłym ołowiu

Fig. 18. Solubility of iron in liquid lead

go jako standardu, należy uwzględnić zmianę energii swobodnej przy jego topnieniu $\Delta G_{\text{Fe}(s-l)}^{\circ}$:

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = -\frac{\Delta G_{\text{Fe}(s-l)}^{\circ}}{R \cdot T} - \ln X_{\text{Fe(Pb)}} \quad (47)$$

Zmiana energii swobodnej przy topnieniu żelaza dla temperatur poniżej 1808 K dana jest dwoma zależnościami:

$$\text{dla } T < 1667 \text{ K: } \Delta G_{\text{Fe}(s-l)}^{\circ} = 13800 - 7.632 \cdot T \quad (\text{J/mol}) \quad (48)$$

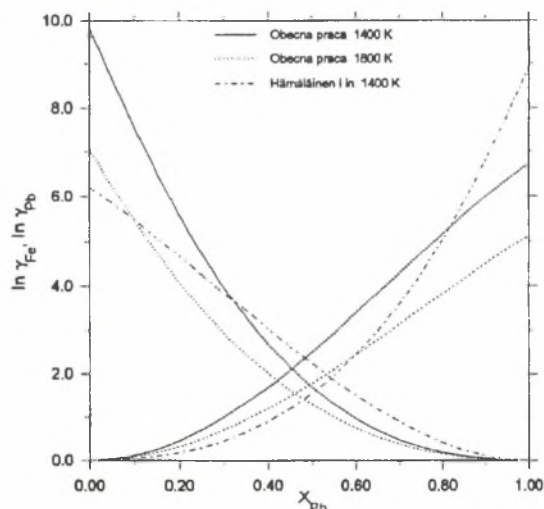
$$\text{dla } T > 1667 \text{ K: } \Delta G_{\text{Fe}(s-l)}^{\circ} = 14644 - 8.134 \cdot T \quad (\text{J/mol}) \quad (49)$$

Wzory na $\ln \gamma$ składników ciekłego roztworu Pb-Fe obliczono z danych doświadczalnych [71Mor] oraz [61Ste]. Wykorzystano również pochodzącą z modelu Miedemy [83Nie] wartość entalpii tworzenia ciekłego roztworu o składzie $X_{\text{Pb}}=0.5$, wynoszącą 29 140 J/mol. Uzyskano następujące zależności:

$$\ln \gamma_{\text{Pb}} = \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) \cdot \left[(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} - 1.968(1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} + 0.968 \right] + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) \cdot \left[(1 - X_{\text{Fe}})^{3.033} - 1.492(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} + 0.492 \right] \quad (50)$$

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{3.033} \quad (51)$$

Dopasowanie równań (50) i (51) do punktów doświadczalnych ocenić można na podstawie rysunkach 17 i 18, gdzie przedstawiono przebieg linii rozpuszczalności dla obu przypadków tj. $X_{\text{Pb(Fe)}}$ oraz $X_{\text{Fe(Pb)}}$, obliczone z wzorów (46) i (47). Zależności na logarytmy współ-



Rys.19. Charakterystyka ciekłych roztworów Pb-Fe dla temperatur 1400 i 1800 K

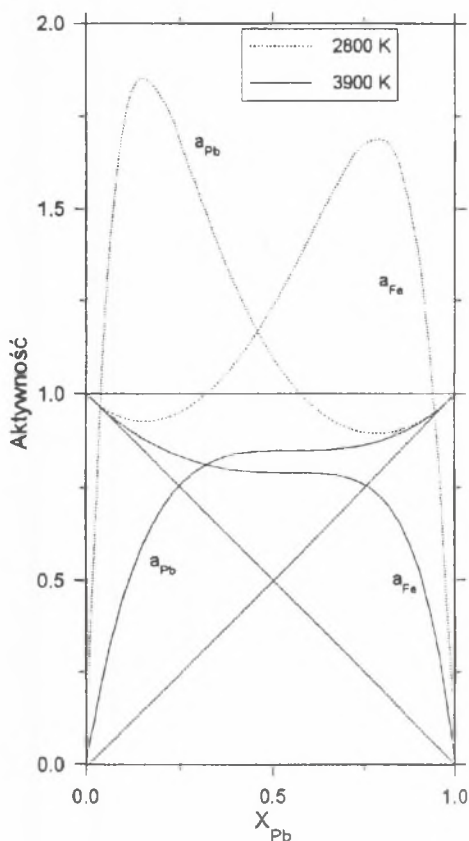
Fig.19. Characterization of Pb-Fe liquid solutions at 1400 and 1800 K

czynników aktywności składników ciekłego roztworu Fe-Pb, dane wzorami (48) i (49) przedstawione zostały na rysunku 19, gdzie dla porównania pokazano opis użyty w pracy [90Ham]. Dane doświadczalne sugerują asymetrię własności układu. Z rysunku 19 wynika, że według równań uzyskanych w obecnej pracy współczynnik aktywności ołowiu przybiera wyższe wartości graniczne, niż współczynnik aktywności żelaza. W pracy [90Ham] występuje odwrotne zjawisko. W celu wyjaśnienia tej rozbieżności należy rozważyć wartości $\ln \gamma_{Pb}$ i $\ln \gamma_{Fe}$, obliczone z danych doświadczalnych rozpuszczalności dla jednakowych stężeń żelaza i ołowiu. Pokazano je w tabeli 8.

Tabela 8

Wybrane dane doświadczalne dla układu Pb-Fe (wg [71Mor] i [61Ste])

X_{Pb}	$\ln \gamma_{Pb}$	T [K]	X_{Fe}	$\ln \gamma_{Fe}$	T [K]
0.0017	6.398	1920	0.0017	6.161	1520
0.0025	5.993	1980	0.0025	5.858	1600



Rys. 20. Aktywności składników w ciekłych roztworach Pb-Fe dla temperatur 2800 K i 3900 K obliczone z wzorów (48) i (49)

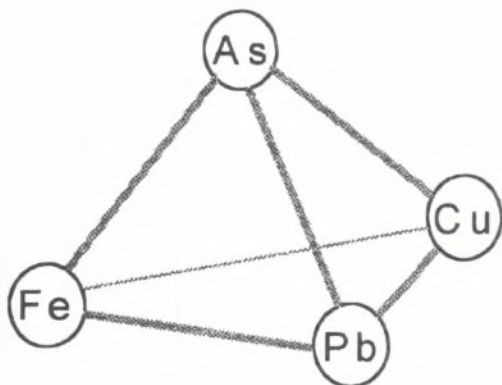
Fig. 20. Activities of components in liquid solutions Pb-Fe at the temperatures 2800 K and 3900 K calculated from (48) and (49)

Z porównania danych tabeli 8 wynika, że dla tych samych wartości stężeń uzyskuje się dla ołowiu wyższe wartości logarytmu współczynnika aktywności, niż dla żelaza. Jeżeli uwzględnić zmianę $\ln \gamma$ z temperaturą, różnica okazałaby się jeszcze większa. Wynika stąd, że wzory (48) i (49) lepiej oddają własności roztworów. Obliczone z nich przebiegi aktywności składników dla temperatury 2800 K (dla niższych temperatur wysokie wartości aktywności obniżają czytelność rysunku) i 3900 K (obliczona temperatura wierzchołka kopuły niemieszalności) przedstawiono na rysunku 20. Dla temperatury 2800 K otrzymuje się wartości aktywności przekraczające jeden dla znacznego obszaru składów, w którym występuje rozwarstwienie. Wartości aktywności mają jednak sens fizyczny tylko w takim zakresie składów, gdzie istnieje tylko jeden roztwór ciekły, tj. dla bardzo małych i bardzo dużych stężeń ołowiu.

Z rysunku 20 wynika, że dla temperatur poniżej 3900 K otrzymuje się tę samą wartość aktywności składników dla trzech różnych stężeń. Konsekwencje tego pojawiają się przy obliczaniu granic obszaru niemieszalności w układach 3- i 4-składnikowych z warunku równości aktywności składników w obu cieczach w równowadze, w postaci rozwiązań pozornych.

5. Weryfikacja doświadczalna wzorów Krupkowskiego-Fitznera dla ciekłych roztworów trójskładnikowych w układzie Cu-Pb-Fe-As

W układzie Cu-Pb-Fe-As występują cztery roztwory trójskładnikowe. Sytuacja ta została schematycznie przedstawiona na rysunku 21. Każda ze ścian czworościanu reprezentuje jeden z roztworów trójskładnikowych. Wzory opisujące współczynniki aktywności składników w tych roztworach, opracowane na podstawie parametrów uzyskanych w rozdziale 4, zostały przedstawione w Aneksie (rozdz. 12.1).



Rys. 21. Schematyczna prezentacja układów trójskładnikowych występujących w układzie Cu-Pb-Fe-As

Fig. 21. Schematic representation of ternary systems present in the system Cu-Pb-Fe-As

Doświadczalna weryfikacja tych wzorów dla wybranych przekrojów pseudopodwójnych układów Cu-Fe-As i Cu-Pb-As została zrealizowana przy użyciu metody równych ciśnień. Do weryfikacji w układzie Cu-Pb-Fe wykorzystano wyniki aktywności ołowiu, uzyskane metodą transportu. Dla roztworów ciekłych Pb-Fe-As nie istnieje możliwość wykonania eksperymentu, który dostarczyłby danych o aktywności któregośkolwiek ze składników.

5.1. Ciekłe roztwory Cu-Fe-As

Na podstawie zależności na współczynniki aktywności roztworów podwójnych Cu-As, Fe-As i Cu-Fe wyprowadzonych w rozdziałach odpowiednio: 4.1, 4.2 i 4.4 zbudowano zależności na współczynniki aktywności składników w ciekłych roztworach Cu-Fe-As (umieszczone w Aneksie, rozdz. 12.1.1). Weryfikacja doświadczalna została przeprowadzona metodą równych ciśnień - "isopiestic", opisaną w rozdziale 3.1. Eksperymenty wykonano dla trzech przekrojów trójkąta składów Gibbsa o stosunku stężeń miedzi i żelaza: $X_{Cu}:X_{Fe} = 1:3, 1:1$ oraz 3:1 dla temperatury 1373 K. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

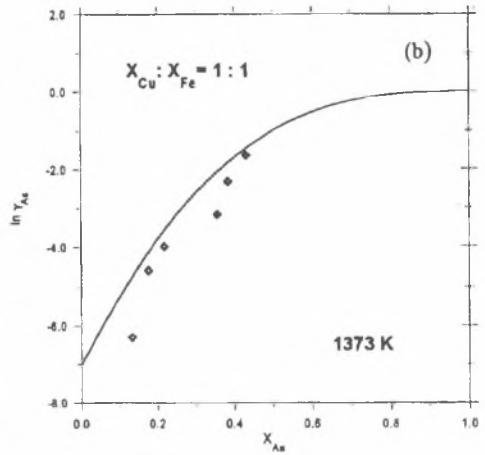
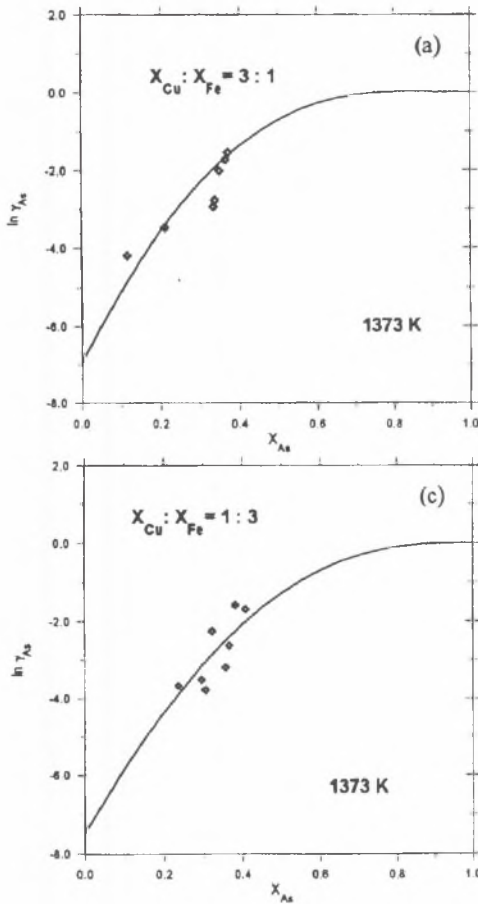
Tabela 9

Wyniki pomiarów współczynników aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Fe-As

Nr	$X_{Cu}:X_{Fe}$	T_1 [K]	τ [h]	X_{As}	a_{As}	$\ln \gamma_{As}$
1	3:1	565	72	0.116	$1.761 \cdot 10^{-3}$	-4.188
2	3:1	615	72	0.211	$6.516 \cdot 10^{-3}$	-3.478
3	3:1	660	48	0.333	$1.761 \cdot 10^{-2}$	-2.940
4	3:1	669	48	0.338	$2.110 \cdot 10^{-2}$	-2.774
5	3:1	713	24	0.349	$4.690 \cdot 10^{-2}$	-2.007
6	3:1	734	24	0.365	$6.523 \cdot 10^{-2}$	-1.722
7	3:1	748	24	0.372	$7.971 \cdot 10^{-2}$	-1.540
8	1:1	505	96	0.134	$2.482 \cdot 10^{-4}$	-6.291
9	1:1	566	72	0.177	$1.812 \cdot 10^{-3}$	-4.582
10	1:1	596	72	0.219	$4.075 \cdot 10^{-3}$	-3.984
11	1:1	659	48	0.357	$1.492 \cdot 10^{-2}$	-3.175
12	1:1	701	24	0.385	$3.825 \cdot 10^{-2}$	-2.309
13	1:1	752	24	0.432	$8.418 \cdot 10^{-2}$	-1.636
14	1:3	612	72	0.236	$6.063 \cdot 10^{-3}$	-3.662
15	1:3	636	48	0.295	$8.826 \cdot 10^{-3}$	-3.509
16	1:3	618	48	0.305	$6.997 \cdot 10^{-3}$	-3.775
17	1:3	694	48	0.322	$3.380 \cdot 10^{-2}$	-2.254
18	1:3	651	48	0.357	$1.461 \cdot 10^{-2}$	-3.196
19	1:3	681	48	0.366	$2.660 \cdot 10^{-2}$	-2.622
20	1:3	744	24	0.408	$7.539 \cdot 10^{-2}$	-1.689
21	1:3	747	24	0.382	$7.862 \cdot 10^{-2}$	-1.581

Zgodnie z przyjętą w całej pracy zasadą, aktywności arsenu odniesione są do czystego ciekłego składnika przy danej temperaturze.

Rysunki przedstawiają porównanie wartości $\ln \gamma_{As}$ wyznaczonych z eksperymentu z przebiegiem $\ln \gamma_{As}$, obliczonym z wzorów Krupkowskiego-Fitznera. Jak wynika z rysunków 22 a, b, c, uzyskane wzory na współczynniki aktywności arsenu dają zadowalającą zgodność z wynikami eksperymentu. Charakter przebiegu aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Fe-As dla temperatury 1373 K ilustruje rysunek 23.

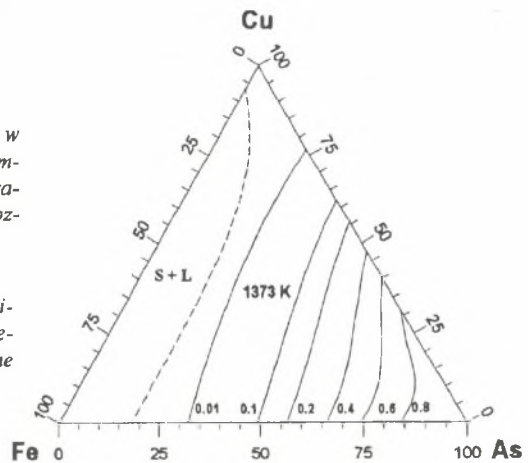


Rys. 22. Wyniki weryfikacji doświadczalnej wzorów Krupkowskiego-Fitznera dla ciekłych roztworów Cu-Fe-As. (punkty - wyniki dośw., linie - obliczone)

Fig. 22. Results of experimental verification of Krupkowski-Fitzner dependencies for liquid Cu-Fe-As solutions (points - experimental results, lines - calculated)

Rys. 23. Przebieg linii izoaktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Fe-As dla temperatury 1373 K. Liniją przerywaną zaznaczono granicę obszaru ciekłego roztworu

Fig. 23. The course of arsenic isoactivities in liquid solutions Cu-Fe-As at the temperature 1373 K. Dashed line marks the limit of liquid solution



5.2. Ciekłe roztwory Cu-Pb-As

Na podstawie zależności na współczynniki aktywności roztworów podwójnych Cu-As, Cu-Pb i Pb-As wyprowadzonych w rozdziałach odpowiednio: 4.1, 4.3 i 4.5 zbudowano zależności na współczynniki aktywności składników w ciekłych roztworach Cu-Pb-As (umieszczone w Aneksie, rozdz. 12.1.4). Weryfikacja doświadczalna została przeprowadzona metodą równych ciśnień, opisaną w rozdziale 3.1. Eksperymenty przeprowadzono dla dwóch przekrojów trójkąta składów Gibbsa o stosunku stężeń miedzi i ołowiu: $X_{Cu}:X_{Pb} = 10:1$ dla temperatury 1373 K oraz $X_{Cu}:X_{Pb} = 4:1$ dla temperatury 1273 K. Przeprowadzenie pomiarów przy wyższych stężeniach ołowiu jest niemożliwe z powodu jego znacznej prężności, wynoszącej dla czystego metalu $1.8 \cdot 10^{-3}$ atm przy temperaturze 1273 K, a $6.5 \cdot 10^{-3}$ atm przy temperaturze 1373 K. Aby utrudnić transport ołowiu, stosowano mniejszą średnicę rurek łączących w naczyniu pomiarowym dwa pojemniki: ze stałym arsenem i z ciekłym roztworem. Ponadto prowadzenie pomiarów przy wyższych ciśnieniach arsenu zapobiega transportowi ołowiu. Wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10

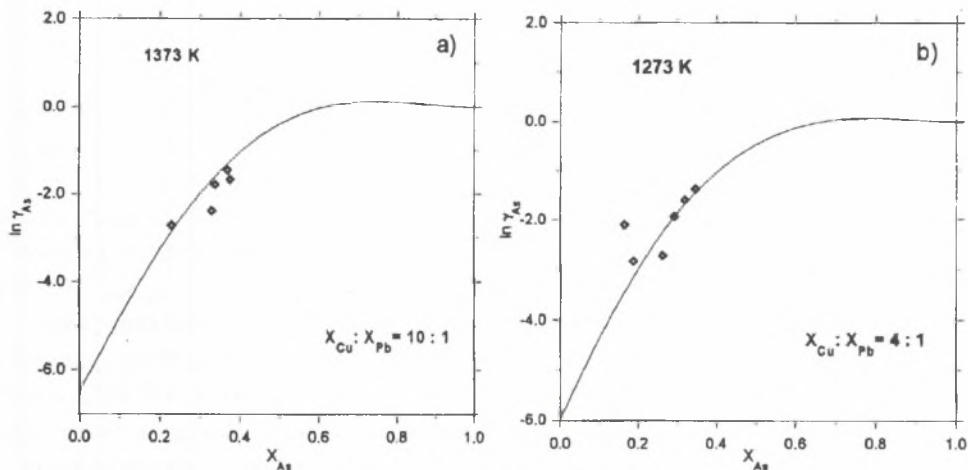
Wyniki pomiarów współczynników aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Pb-As

Nr	$X_{Cu}:X_{Pb}$	T_1 [K]	T_2 [K]	τ [h]	X_{As}	a_{As}	$\ln \gamma_{As}$	$\ln \gamma_{As}(1373)$
1	10:1	652	1373	72	0.229	$1.492 \cdot 10^{-2}$	-2.731	-2.731
2	10:1	719	1368	48	0.329	$5.265 \cdot 10^{-2}$	-2.406	-2.397
3	10:1	723	1368	48	0.337	$5.610 \cdot 10^{-2}$	-1.793	-1.786
4	10:1	752	1368	48	0.368	$8.549 \cdot 10^{-2}$	-1.460	-1.455
5	10:1	697	1264	48	0.375	$5.454 \cdot 10^{-2}$	-1.821	-1.676
6	4:1	646	1273	72	0.166	$2.021 \cdot 10^{-2}$	-2.106	
7	4:1	619	1273	72	0.188	$1.108 \cdot 10^{-2}$	-2.831	
8	4:1	639	1273	72	0.263	$1.740 \cdot 10^{-2}$	-2.716	
9	4:1	684	1273	48	0.293	$4.223 \cdot 10^{-2}$	-1.937	
10	4:1	710	1273	48	0.320	$6.460 \cdot 10^{-2}$	-1.600	
11	4:1	732	1273	48	0.347	$8.789 \cdot 10^{-2}$	-1.373	

Wyniki dla składów roztworu spełniających warunek: $X_{Cu}:X_{Pb} = 10:1$ uzyskano przy różniących się wartościach temperatury T_2 . Wyniki te odniesiono do temperatury 1373 K posługując się relacją:

$$\ln \gamma_{As}(T) \cdot T = \text{const.} \quad (52)$$

Użycie tej relacji jest usprawiedliwione, biorąc pod uwagę niewielki zakres temperatur.



Rys. 24. Weryfikacja doświadczalna wzorów na współczynnik aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Pb-As. Punkty - wyniki eksperymentu metodą równych ciśnień, linie - wynik obliczeń

Fig. 24. Experimental verification of equations for activity coefficient of arsenic in liquid solutions Cu-Pb-As. Points - the results of isopiestic experiments, lines - the results of calculations

Uzyskane w toku badań metodą równowagową wartości $\ln \gamma_{As}$ zestawiono z obliczonymi z równań Krupkowskiego-Fitznera zależnościami $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$. Wyniki tego zestawienia pokazano na rysunkach 24 a, b.

Z porównania przedstawionego na rysunkach 24 a, b widać, że wyniki eksperymentu dość dobrze zgadzają się z wartościami obliczonymi metodą Krupkowskiego-Fitznera.

5.3. Ciekłe roztwory Cu-Pb-Fe

Dane doświadczalne na temat termodynamiki ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe są skąpe. Moser ze współpracownikami [85Mos] wyznaczyli doświadczalnie fragment powierzchni likwidus dla stopów zawierających do 9% at. żelaza i do 10% at. ołowiu. Pomianek i in. [79Pom], [86Pom] wyznaczyli za pomocą równowagowej metody pomiaru prężności par ołowiu jego aktywność w roztworach rozcieńczonych. Autor ze współpracownikami [93Ond] wykonał przy użyciu metody transportu pomiary aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb-Fe dla temperatury 1723 K. W układzie tym występuje duży zakres rozwarstwienia, stąd też aktywności ołowiu można zmierzyć jedynie dla stopów bogatych w miedź. Dane doświadczalne wykorzystane w obecnej pracy do weryfikacji wzorów na współczynniki aktyw-

ności zestawione metodą Krupkowskiego-Fitznera dotyczą trzech przekrojów trójkąta Gibbsa o stosunku $X_{Fe}:X_{Pb} = 1:3, 1:1$ oraz $3:1$. Zebrano je w tabeli 11.

Tabela 11

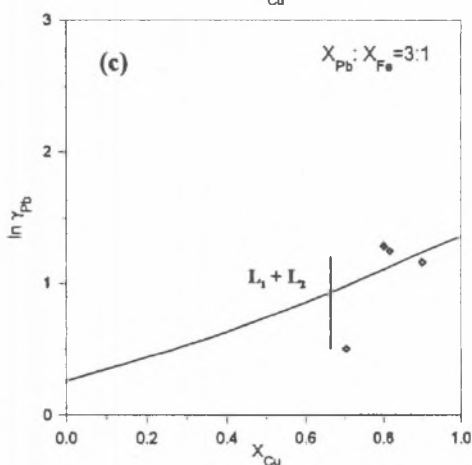
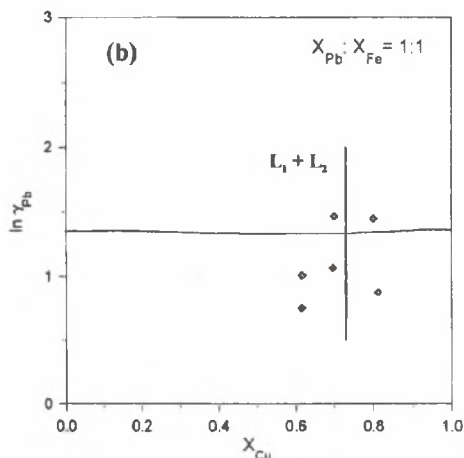
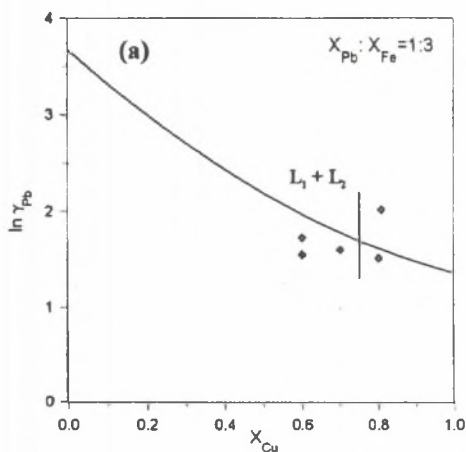
Wyniki pomiarów współczynników aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb-Fe

Nr	$X_{Fe}:X_{Pb}$	X_{Pb}	X_{Cu}	a_{Pb}	$\ln \gamma_{Pb}$
1	1:3	0.138	0.816	0.480	1.247
2	1:3	0.221	0.704	0.365	0.503
3	1:3	0.075	0.900	0.239	1.159
4	1:3	0.150	0.800	0.533	1.268
5	1:3	0.300	0.600	0.361	0.185
6	1:1	0.097	0.812	0.233	0.876
7	1:1	0.100	0.800	0.424	1.445
8	1:1	0.206	0.617	0.563	1.008
9	1:1	0.150	0.700	0.648	1.463
10	1:1	0.173	0.696	0.502	1.065
11	1:1	0.206	0.617	0.436	0.752
12	3:1	0.047	0.808	0.354	2.015
13	3:1	0.050	0.800	0.228	1.517
14	3:1	0.075	0.700	0.371	1.599
15	3:1	0.025	0.900	0.123	2.286

Na rysunkach 25 a, b, c przedstawiono obliczone według wzorów przedstawionych w Aneksie (rozdz. 12.1.2) zależności współczynnika aktywności ołowiu od jego stężenia w ciekłym roztworze dla trzech przekrojów trójkąta Gibbsa. Zaznaczono również obliczone (obliczenia opisane są w rozdziale 7.2) granice obszaru rozwarstwienia.

Porównując doświadczalnie uzyskane wartości współczynników aktywności ołowiu z obliczonymi należy stwierdzić, że rozrzut punktów doświadczalnych jest większy niż dla przypadku arsenu w jego ciekłych roztworach. Przyczyn tego dopatrywać można w wysokiej temperaturze eksperymentu, możliwości wtórnej kondensacji ołowiu w komorze nasycania procesach zachodzących podczas stosunkowo długiego czasu chłodzenia aparatury wykonanej z Al_2O_3 . Można jednak stwierdzić, że uzyskano zasadniczą zgodność pomiędzy wynikami obliczeń i eksperymentu.

Pewne wyobrażenie o jakości uzyskanego w pracy opisu współczynnika aktywności ołowiu może dać porównanie z danymi doświadczalnymi z pracy [79Pom]. Uzyskana tam wartość współczynnika oddziaływania ϵ_{Pb}^{Fe} dla temperatury 1473 K wynosi 1.25, a dla temperatury



Rys. 25. Wartości współczynników aktywności ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb-Fe (krzywe pochodzą z obliczeń, punkty z eksperymentu metodą transportu). Zaznaczono granicę obszaru jednofazowego

Fig. 25. The values of lead activity coefficients in liquid solutions Cu-Pb-Fe (the curves were obtained from calculations, the points represent experimental results from transport technique). The limit of one-phase region was marked

1673 K – 1.20. Wzory wyprowadzone w obecnej pracy dają odpowiednio: $\epsilon_{Pb}^{Fe} = 1.25$ dla 1473 K i 1.13 dla 1673 K. Zgodność jest więc bardzo dobra.

5.4. Ciekłe roztwory Pb-Fe-As

Obszar występowania ciekłych roztworów w układzie Pb-Fe-As jest ograniczony do składów o wysokim stężeniu arsenu. Od strony układu podwójnego Pb-Fe występuje praktycznie całkowita niemieszalność, a maksymalne stężenie arsenu w obszarze dwufazowym przy temperaturze 1500 K osiąga prawie 80% at., jak to wynika z późniejszych obliczeń w rozdziale 7.

Z uwagi na wysoką prężność arsenu przy tych temperaturach nie istnieje możliwość doświadczalnego wyznaczenia aktywności któregośkolwiek ze składników.

Tym niemniej metoda Krupkowskiego-Fitznera pozwala na zbudowanie wyrażeń opisujących logarytmy współczynników aktywności składników tych roztworów. Zostały one podane w Aneksie (rozdz. 12.1.3).

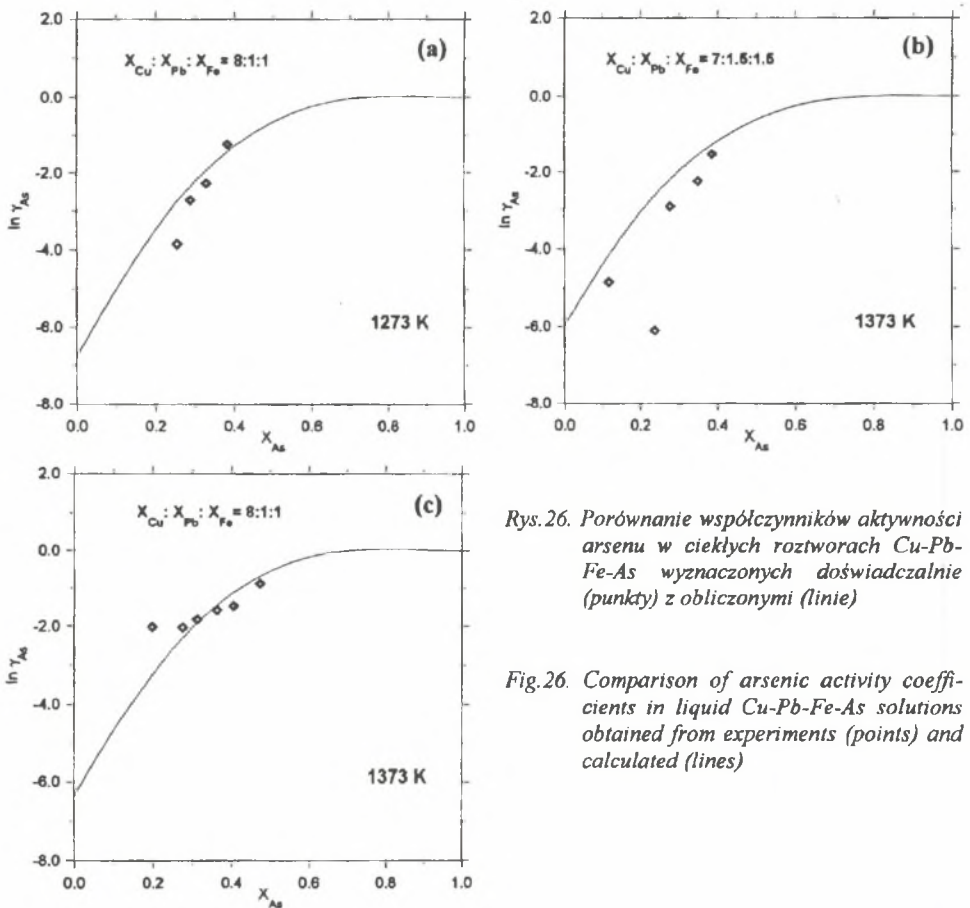
6. Weryfikacja doświadczalna wzorów Krupkowskiego-Fitznera dla ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe-As

Wzory opisujące logarytmy współczynników aktywności składników w ciekłych roztworach czteroskładnikowych Cu-Pb-Fe-As zostały przedstawione w Aneksie (rozdz. 12.2). Ich weryfikacja doświadczalna jest możliwa jedynie dla arsenu i polega na porównaniu uzyskanych metodą równowagową wartości współczynnika aktywności z wartościami obliczonymi. Doświadczenia wykonano dla temperatury 1273 K przy zadanym stosunku $X_{Cu}:X_{Pb}:X_{Fe} = 8:1:1$ oraz dla temperatury 1373 K przy zadanym stosunku $X_{Cu}:X_{Pb}:X_{Fe}$ równym 8:1:1 i 7:1.5:1.5. Wyniki uzyskane metodą równych ciśnień, opisaną w rozdziale 3.1, zostały przedstawione w tabeli 12.

Tabela 12

Wyniki badania współczynników aktywności arsenu dla ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe-As

Nr	$X_{Cu}:X_{Pb}:X_{Fe}$	T_1 [K]	T_2 [K]	τ [h]	X_{As}	a_{Pb}	$\ln \gamma_{As}$
1	8:1:1	595	1273	72	0.088	$6.162 \cdot 10^{-3}$	-2.659
2		590		72	0.254	$5.417 \cdot 10^{-3}$	-3.848
3		643		48	0.288	$1.896 \cdot 10^{-2}$	-2.721
4		680		48	0.328	$3.932 \cdot 10^{-2}$	-2.274
5		751		24	0.382	$1.107 \cdot 10^{-1}$	-1.238
6	8:1:1	680	1373	48	0.197	$2.610 \cdot 10^{-2}$	-2.021
7		697		48	0.274	$3.566 \cdot 10^{-2}$	-2.039
8		717		24	0.311	$5.007 \cdot 10^{-2}$	-1.826
9		743		24	0.362	$7.434 \cdot 10^{-2}$	-1.583
10		759		24	0.404	$9.232 \cdot 10^{-2}$	-1.476
11		831		24	0.473	$1.962 \cdot 10^{-1}$	-0.880
12	7:1.5:1.5	543	1373	72	0.116	$9.108 \cdot 10^{-4}$	-4.847
13		526		72	0.236	$5.240 \cdot 10^{-4}$	-6.110
14		652		48	0.277	$1.492 \cdot 10^{-2}$	-2.921
15		699		48	0.350	$3.694 \cdot 10^{-2}$	-2.249
16		751		24	0.386	$8.305 \cdot 10^{-2}$	-1.536



Rys.26. Porównanie współczynników aktywności arsenu w ciekłych roztworach Cu-Pb-Fe-As wyznaczonych doświadczalnie (punkty) z obliczonymi (linie)

Fig.26. Comparison of arsenic activity coefficients in liquid Cu-Pb-Fe-As solutions obtained from experiments (points) and calculated (lines)

Porównanie obliczonych przebiegów zależności $\ln \gamma_{As} = f(X_{As})$ dla ciekłych roztworów Cu-Pb-Fe-As dla temperatur 1273 K i 1373 K z wynikami pomiarów metodą równych ciśnień przedstawiono na rysunku 26. Zgodność dla przypadków a) i c) jest dobra, natomiast dla przypadku b), gdzie zawartość ołowiu w roztworze jest największa, uzyskano nieco gorszą zgodność.

7. Wyznaczanie obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej w układzie Cu-Pb-Fe-As

7.1. Metoda obliczeń

Współistnienie dwóch faz ciekłych w stanie równowagi w układzie Cu-Pb-Fe-As wynika z własności układu podwójnego Pb-Fe, który charakteryzuje się bardzo szerokim zakresem rozwarstwienia. Temperatura krytyczna niemieszalności w układzie Pb-Fe została w obecnej pracy wyznaczona jako równa 3900 K. W obydwu układach trójskładnikowych Cu-Pb-Fe i Pb-Fe-As występują znaczne obszary rozwarstwienia. W układzie czteroskładnikowym, wyobrazonym geometrycznie dla stałej temperatury w postaci czworościanu foremnego, granica rozwarstwienia reprezentowana jest geometrycznie przez powierzchnię.

Reguła faz Gibbsa stanowi, że ilość stopni swobody f przy p fazach pozostających w równowadze w układzie n -składnikowym wynosi:

$$f = n - p + 2 \quad (53)$$

Dla układu trójskładnikowego w przypadku dwóch faz ciekłych daje to trzy stopnie swobody. Natomiast dla układu czteroskładnikowego przy dwóch fazach ciekłych otrzymuje się cztery stopnie swobody. Przy zadanych wartościach ciśnienia i temperatury pozostaje odpowiednio jeden lub dwa stopnie swobody odpowiadające stężeniom składników.

W związku z tym obliczenia przebiegu granicy rozwarstwienia wymagają nałożenia dodatkowych warunków dla ilości składników większej od dwóch. Dla składnika i i dwóch faz pozostających w równowadze mamy:

$$\bar{G}_{i(L1)} = \bar{G}_{i(L2)} \quad (54)$$

z czego wynika równość aktywności składnika w obu fazach ciekłych:

$$a_{i(L1)} = a_{i(L2)} \quad (55)$$

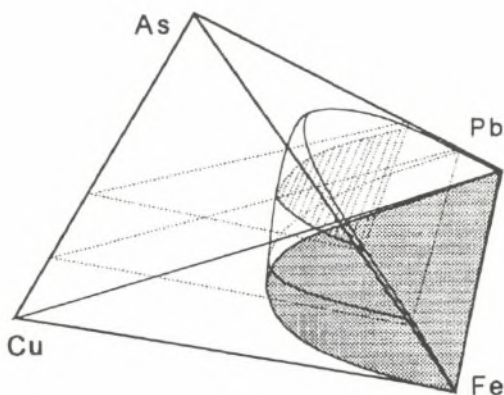
Wprowadzając teraz wyrażenia na współczynniki aktywności składników układu trójskładnikowego otrzymuje się układ trzech równań, w których przy ustalonej temperaturze występują cztery niewiadome: $X_{1(L1)}$, $X_{2(L1)}$, $X_{3(L1)}$ i $X_{2(L2)}$. Pozostałe dwa stężenia: $X_{3(L1)}$ i $X_{3(L2)}$ można wyrazić korzystając z warunku:

$$X_{1(L1)} + X_{2(L1)} + X_{3(L1)} = 1 \quad (56)$$

Przyjęcie wartości jednego ze stężeń (jeden stopień swobody) pozwala obliczyć poprzez rozwiązanie układu równań wartości pozostałych trzech, a więc uzyskać składy dwóch faz

ciekłych pozostających w równowadze. Na trójkącie składów Gibbsa składy te reprezentowane są przez parę punktów, a odcinek je łączący jest tzw. konodą.

Dla układu czteroskładnikowego należy zestawić układ czterech równań o sześciu niewiadomych. Przyjmując wartości stężeń dwóch składników w jednej z faz ciekłych (dwa stopnie swobody), jako rozwiązanie układu równań otrzymuje się wartości czterech pozostałych stężeń. Rozpatrując geometryczne wyobrażenie badanego układu czteroskładnikowego w postaci czworościanu foremnego (rys. 27), można zauważyć, że wybór stężenia składnika **As** w cieczy



Rys.27. Schemat prezentacji granic obszaru rozwarstwienia w układzie czteroskładnikowym

Fig.27. Scheme of representation of liquid immiscibility region in quaternary system

$L_1 (X_{As(L1)})$ jest równoznaczny z wyborem przekroju czworościanu płaszczyzną równoległą do ściany **Cu-Pb-Fe**.

Wyznaczenie powierzchni granicznej obszaru rozwarstwienia poprzez rozwiązanie układu trzech lub czterech równań o skomplikowanej postaci, zawierających niewiadome w różnych potęgach, możliwe jest jedynie przy użyciu procedury minimalizacyjnej. W obecnej pracy posłużono się procedurą "Minerr" programu Mathcad 5+, która poszukuje równocześnie minimum zadanych funkcji błędów metodą Newtona-Raphsona. Jako funkcję błędów dla każdego ze składników układu wprowadzono wyrażenie:

$$(a_{i(L1)} - a_{i(L2)})^2 \quad (57)$$

Do uzyskania rozwiązania niezbędny jest również punkt startowy, tj. początkowe wartości wszystkich niewiadomych w układzie równań, od których program rozpoczyna procedurę minimalizacyjną. Jako rozwiązanie otrzymuje się współrzędne dwóch punktów na płaszczyźnie (dla układu trójskładnikowego) oraz w przestrzeni 3-wymiarowej (dla układu czteroskładnikowego), które opisują skład dwóch faz będących w równowadze. Aby uzyskać obraz powierzchni granicznej obszaru rozwarstwienia, należy obliczyć wiele takich par punktów. Dla układu czteroskładnikowego praktyczne okazało się przedstawianie rozwiązań na płaszczyźnie prze-

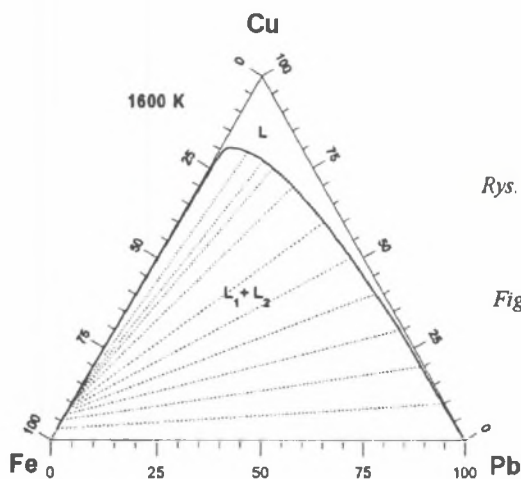
kroku przy ustalonym stężeniu jednego ze składników (co zilustrowano na rys. 27). Przy obliczeniach należy liczyć się z dwoma efektami. W wielu przypadkach program nie znajduje rozwiązania przy wybranych niewiadomych. Zazwyczaj udaje się jednak dobrać taki zestaw niewiadomych i punktów startowych, przy którym uzyskuje się rozwiązanie. Przykład wyników obliczeń dla układu czteroskładnikowego został zademonstrowany w tabeli 13. Tłustym drukiem wyróżniono zadane w danym etapie wartości stężeń składników, tzn. w wierszu pierwszym : $X_{As(L1)} = 0.05$ i $X_{Fe(L1)} = 0.25$, w wierszu drugim : $X_{As(L1)} = 0.05$ i $X_{Pb(L1)} = 0.08$ itp. Drugim efektem jest uzyskiwanie rozwiązań różniących się nieco między sobą dla różnych dróg, np. przy zadanych $X_{As(L1)}$ i $X_{Cu(L1)}$ oraz $X_{As(L1)}$ i $X_{Pb(L1)}$. Kryterium poprawności w takim przypadku jest, po pierwsze, zgodność uzyskanego rozwiązania (czyli zestawu współrzędnych: $X_{As(L1)}$, $X_{Cu(L1)}$, $X_{Pb(L1)}$, $X_{Fe(L1)}$) z rozwiązaniami uzyskanymi w najbliższym otoczeniu, a po drugie identyczna zgodność dla: $X_{As(L2)}$, $X_{Cu(L2)}$, $X_{Pb(L2)}$, $X_{Fe(L2)}$.

7.2. Rozwarstwienie w układzie trójskładnikowym Cu-Pb-Fe

Próby określenia obszaru niemieszalności w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe została podjęta w pracy [93Ond]. Obliczenia na podstawie danych doświadczalnych dotyczących aktywności ołowiu w ciekłych roztworach zostały wykonane przy użyciu programu ThermoCalc.

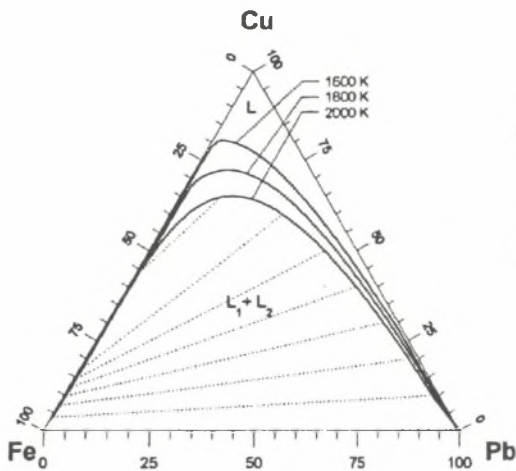
W obecnej pracy obliczenia zostały wykonane dla temperatur 1600, 1800 i 2000 K. Ich wyniki przedstawiono na rysunku 28 i 29.

Z rysunku 28 wynika, że od strony wysokich stężeń miedzi wierzchołek kopuły obszaru rozwarstwienia przesunięty jest w lewo, tj. w stronę większych stężeń żelaza. Konody mają



Rys. 28. Obliczony obszar rozwarstwienia w fazie ciekłej w układzie Cu-Pb-Fe przy temperaturze 1600 K

Fig. 28. Calculated region of immiscibility in liquid phase in the system Cu-Pb-Fe at the temperature 1600 K

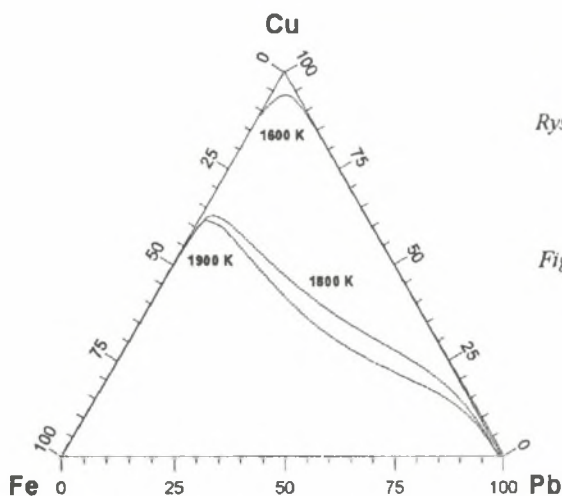


Rys. 29. Ewolucja obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe z temperaturą

Fig 29. Evolution of liquid immiscibility region with temperature for Cu-Pb-Fe system

tendencję do ogniskowania się w gałęzi odpowiadającej stopom bogatym w żelazo. Rysunek 29 obrazuje ewolucję obszaru rozwarstwienia z temperaturą. Konody pokazane na rys. 29 zostały wyznaczone dla temperatury 2000 K.

Wyniki analogicznych obliczeń [93Ond] wykonanych przy użyciu programu ThermoCalc zostały zaprezentowane na rysunku 30. Porównanie wykazuje, że według obliczeń wykonanych w obecnej pracy obszar rozwarstwienia nie zmniejsza się tak silnie ze wzrostem temperatury, jak to sugeruje praca [93Ond]. Ponadto usytuowanie granicy obszaru rozwarstwienia dla 1600 K na rys. 30 nie jest realistyczne. Dowodów na słuszność tego poglądu dostarcza praktyka przemysłowa, co zostanie omówione w dalszym ciągu pracy.



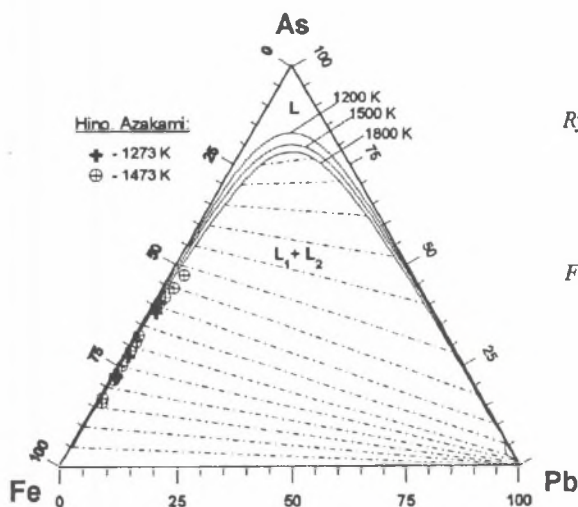
Rys. 30. Wpływ temperatury na wielkość obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe wg [93Ond]

Fig.30. Temperature dependence of liquid immiscibility region in Cu-Pb-Fe system according to [93Ond]

Charakterystyczny dla niższych temperatur rzędu 1600 K przebieg granicy rozwarstwienia, która zbliża się bardzo znacznie do boku trójkąta odpowiadającego układowi Cu-Fe, występuje zarówno w pracy [93Ond], jak i w obecnej pracy. Obliczone stężenia ołowiu dla tej gałęzi krzywej przyjmują niewielkie, lecz skończone wartości. Oznacza to, że wprawdzie w układzie Cu-Fe rozwarstwienie w fazie ciekłej nie występuje, ale pojawi się ono już przy niewielkim dodatku ołowiu rzędu 0.1% at. przy temperaturze 1600 K.

7.3. Rozwarstwienie w układzie trójskładnikowym Pb-Fe-As

Próba wyznaczenia granicy obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Pb-Fe-As została podjęta w pracy Hino i Azakami [78Hin] przy wykorzystaniu techniki zamrażania próbek ze stanu równowagi osiągniętego dla temperatury 1273 K i 1473 K. Uzyskane wyniki zostały pokazane na rysunku 31 w zestawieniu z obliczonymi w obecnej pracy przebiegami granicy obszaru rozwarstwienia dla temperatur 1200, 1500 i 1800 K.



Rys. 31. Granica obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Pb-Fe-As obliczona w obecnej pracy. Punkty oznaczają wyniki pracy [78Hin]

Fig. 31. The liquid immiscibility range in the system Pb-Fe-As calculated in the present work. The points represent experimental data [78Hin]

Zakres występowania ciekłych roztworów w układzie Pb-Fe-As jest niewielki i obejmuje skład, dla których ciśnienie arsenu znacznie przekracza przy temperaturach rzędu 1200 K wartość 1 atm. Nie istnieje praktycznie możliwość przeprowadzenia eksperymentu, który dałby w wyniku aktywność któregoś z składników. Zastosowanie metody Krupkowskiego-Fitznera umożliwiło uzyskanie opisu aktywności składników ciekłego roztworu, a w dalszej kolejności obliczenie granicy obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej.

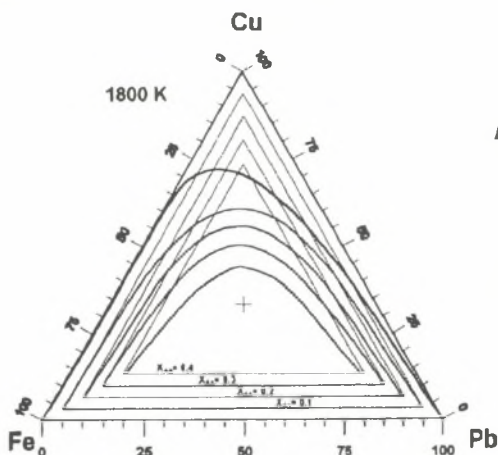
Rysunek 31 dobrze ilustruje, jakie wyniki na temat rozwarstwienia można uzyskać na drodze doświadczalnej. Występują dwa czynniki, które mocno ograniczają możliwości techniki eksperymentalnej: wysoka prężność arsenu oraz trudności w dobrym rozdzielaniu faz przy stosunkowo małych próbkach i skutecznym zamrożeniu próbki, w której jedna z faz jest niskotopliwa. Wynika stąd znaczenie metody obliczeniowej, która daje rezultaty dla całego zakresu składów i temperatur.

Przebieg granic obszaru rozwarstwienia w układzie Pb-Fe-As jest nieco inny, niż w układzie Cu-Pb-Fe, nie wykazuje mianowicie tak wyraźnej asymetrii. Również, jak to wynika z rysunku 31, przebieg konod jest odmienny. W równowadze ze sobą pozostają fazy, z których bogata w żelazo zawiera więcej arsenu, niż bogata w ołów.

7.4. Rozwarstwienie w układzie czteroskładnikowym Cu-Pb-Fe-As

W układzie czteroskładnikowym, przy przestrzennej reprezentacji przedstawionej schematycznie na rysunku 27, granica obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej jest powierzchnią. W celu jej zobrazowania na płaszczyźnie użyto rzutów przekrojów otrzymanych dla ustalonych wartości stężeń arsenu (rys. 32) i miedzi (rys. 33). Obliczenia zaprezentowane na rysunkach 32 i 33 dotyczą temperatury 1800 K.

Istotną różnicą między własnościami krzywej granicy rozwarstwienia dla $X_{As} = 0$ i takich samych krzywych dla $X_{As} > 0$ jest to, że na tej pierwszej znajdują się oba punkty reprezentujące składy dwóch faz w równowadze. Dla przypadku $X_{As} > 0$ na wybranej krzywej stanowiącej przekrój powierzchni granicznej rozwarstwienia znajduje się tylko jeden z dwóch takich punktów, natomiast drugi usytuowany jest na innym przekroju. Tak więc na rysunkach takich



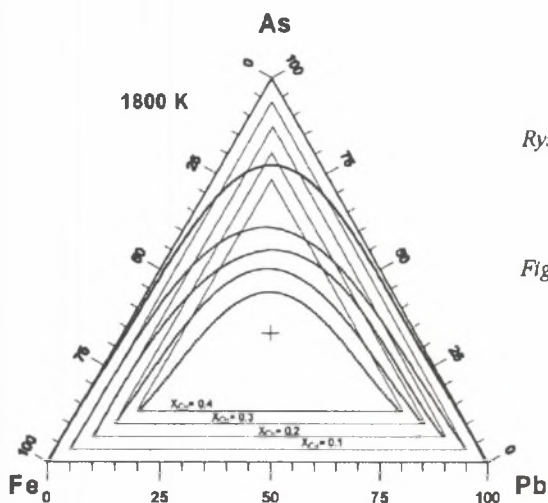
Rys. 32. Granica obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As. Przekroje przy ustalonych wartościach X_{As} obliczono dla 1800 K

Fig. 32. Liquid immiscibility region in Cu-Pb-Fe-As system. Sections at chosen X_{As} values were calculated for 1800 K

jak 32 i 33, nie można zaprezentować położenia konod.

Na rysunku 32 zaobserwować można, że dla przedziału stężeń arsenu $X_{As}=0$ do 0.1 powierzchnia graniczna rozwarstwienia jest nieco bardziej nachylona w stosunku do płaszczyzny podstawy Cu-Pb-Fe, niż dla wyższych stężeń arsenu. Podobne zachowanie występuje w przypadku przekrojów równoległych do płaszczyzny As-Pb-Fe. Uzyskany dotychczas materiał nie pozwala stwierdzić z całkowitą pewnością, czy efekt ten spowodowany jest istotnie własnościami układu, czy też wynika z właściwości równań użytych do obliczeń. Formalnie wzory na aktywności składników w układzie trójskładnikowym i czteroskładnikowym są identyczne, jedynie stężenie jednego ze składników przyjmuje się za równe zeru.

Na rysunku 33 przedstawiono rzuty przekrojów otrzymanych przy zadanych stałych stężeniach miedzi X_{Cu} przy tej samej temperaturze 1800 K. Z porównania obu rysunków wynika, że powierzchnia graniczna rozwarstwienia jest z pewnym przybliżeniem osiowo-symetryczna względem boku Pb-Fe.



Rys. 33. Granica obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As. Przekroje przy ustalonych wartościach X_{Cu} obliczono dla 1800 K

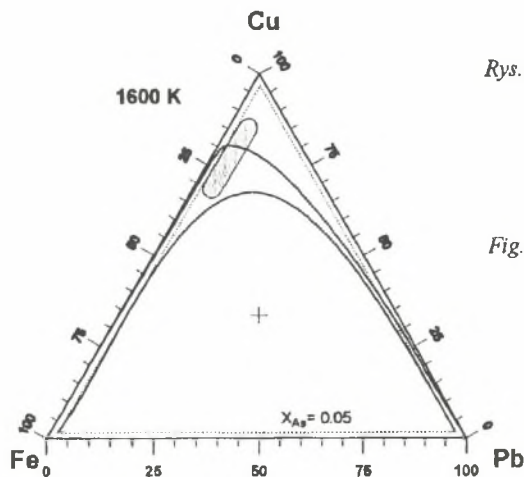
Fig. 33. Liquid immiscibility region in Cu-Pb-Fe-As system. Sections at chosen X_{Cu} values were calculated for 1800 K

Obliczenia takie, jak przedstawione w obecnej pracy, pozostaną najprawdopodobniej praktycznie wyłącznym źródłem wiedzy na temat powierzchni granicznej rozwarstwienia w układzie Cu-Pb-Fe-As. Podjęte próby doświadczalnego wyznaczenia tej powierzchni [67Jac] dostarczyły kilku par składów pozostających w równowadze, z których, pomijając zagadnienie ich wiarygodności, trudno wyobrazić sobie przebieg powierzchni.

8. Wpływ zjawiska rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As na zachowanie produktu redukcji żużla z procesu zawieszinowego w piecu elektrycznym

W trakcie procesu otrzymywania miedzi żużel z procesu zawieszinowego redukowany jest w piecu elektrycznym. Otrzymuje się metal, którego typowy skład w procentach atomowych wyrazić można: Cu: 67–88, Pb: 3, Fe: 6–24, As: 2.5–5.5. Posiada on temperaturę 1520–1600 K. Pytanie bardzo istotne z punktu widzenia prowadzenia procesu brzmi: czy stop ten jest jednolitą fazą ciekłą i czy przy niewielkiej zmianie składu i temperatury może w nim nastąpić podział na dwie fazy ciekłe. Gdy podział taki nastąpi, faza ciekła bogata w ołów i o większej gęstości ma tendencję do penetrowania w głąb trzonu pieca, czemu dodatkowo sprzyja jej niska temperatura krzepnięcia. Zużycie trzonu wzrasta wtedy gwałtownie.

Aby spróbować odpowiedzieć na tak postawione pytanie, należy rozważyć przebieg powierzchni granicznej obszaru rozwarstwienia. Przy użyciu przedstawionej uprzednio metody obliczono taką granicę dla temperatury 1600 K dla przekroju odpowiadającego stężeniu arsenu $X_{As} = 0.05$. Została ona przedstawiona na rysunku 34 wraz z linią graniczną rozwarstwienia dla układu Cu-Pb-Fe (pokazaną wraz z przebiegiem konod na rysunku 28).



Rys.34. Granice obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As dla $X_{As} = 0.0$ i 0.05 przy temperaturze 1600 K. Zaznaczono skład stopów występujących w omawianym procesie

Fig.34. Liquid immiscibility range in the system Cu-Pb-Fe-As for $X_{As} = 0.0$ and 0.05 at 1600 K. The compositions of alloys occurring in discussed process are marked

Z rysunku 34 wynika, że dla temperatury 1600 K stopy otrzymane w wyniku procesu o średnim składzie przedstawionym na rysunku są jeszcze jednorodne. Wystarczy jednak stosunkowo niewielkie obniżenie temperatury lub zmiana składu (zmniejszenie stężenia arsenu), aby

punkt reprezentujący skład stopu znalazł się na powierzchni granicznej rozwarstwienia. Wówczas pojawi się pierwsza porcja drugiej fazy, pozostającej w równowadze z pierwszą. Jej skład można wywnioskować z tabeli 13, zestawionej na podstawie wyników obliczeń, wykonanych w obecnej pracy.

Tabela 13

Obliczone składy dwóch faz ciekłych w układzie Cu-Pb-Fe-As, pozostających w równowadze przy temperaturze 1600 K (w % at.)

	$X_{Cu}(L1)$	$X_{Pb}(L1)$	$X_{Fe}(L1)$	$X_{As}(L1)$	$X_{Cu}(L2)$	$X_{Pb}(L2)$	$X_{Fe}(L2)$	$X_{As}(L2)$
1	62.33	7.67	25	5	43.44	53.22	2.81	0.53
2	62.69	8	24.31	5	42.07	54.79	2.65	0.48
3	64.50	10	20.5	5	38.18	59.16	2.26	0.40
4	64.71	10.29	20	5	37.93	59.44	2.24	0.40
5	65.50	11.50	18	5	37.05	60.41	2.14	0.39
6	65.78	12	17.22	5	36.80	60.69	2.11	0.40
7	66.18	12.82	16	5	36.56	60.96	2.08	0.40
8	66.67	14	14.33	5	36.43	61.12	2.03	0.42

Z tabeli tej wynika, że stop zawierający do 10% at. ołowiu i 5% at. arsenu będzie w równowadze ze stopem, zawierającym ok. 40% at. Cu, ok. 55% at. Pb, do 3% at. Fe i ok. 0.5% at. As. Widać więc, że powstająca faza będzie znacznie wzbogacona w ołów, a zatem jej temperatura likwidusu będzie niska. Zaskakująca jest natomiast niska zawartość arsenu w tej fazie. Arsen zatem wykazuje tendencje do kumulowania się w ciekłym metalu, który jest następnie poddawany procesowi usuwania domieszek w konwertorze.

9. Podsumowanie pracy

Doświadczalne wyznaczenie aktywności składników ciekłych roztworów z układu Cu-Pb-Fe-As napotyka znaczne trudności, o czym świadczy fakt, że z sześciu układów podwójnych tylko dwa, tj. Cu-Pb i Cu-Fe, można było przed podjęciem obecnej pracy uznać za wystarczająco dobrze zbadane i opisane, a dla układów trójskładnikowych istniały jedynie fragmentaryczne dane. W cyklu prac podjęto zadanie uzupełnienia istniejących danych doświadczalnych i w tym celu wykorzystano dwie metody pomiaru prężności par: "isopiestic" w odniesieniu do arsenu oraz transportu w gazie obojętnym w odniesieniu do ołowiu oraz dwie metody pomiaru siły elektromotorycznej ogniw w odniesieniu do miedzi w roztworach Cu-As i ołowiu w roztworach Pb-As. Uzyskane wyniki opracowano za pomocą wzorów Krupkowskiego-Fitznera, które potwierdziły pełną przydatność dla przypadku, w którym dane doświadczalne są w znacznym stopniu niekompletne. Wyrażenia dwuczłonowe okazały się tu skuteczniejsze, niż szeregi o dowolnej dobieranej liczbie członów, które z kolei wykazują wyższość w przypadku bogatego materiału doświadczalnego. Forma matematyczna tych wzorów, charakteryzująca się parametrem m w wykładniku i dlatego uważana niekiedy za niewygodną w użyciu, nie narządza poważniejszych problemów w przypadku zastosowania ich do opisu fazy ciekłej przy użyciu do obliczeń mikrokomputera typu IBM PC. Zaletą tej metody okazało się również proste, nie wymagające dodatkowych danych ani transformacji stężeń rozszerzenie wzorów na roztwory potrójne i roztwór czteroskładnikowy. Otrzymane wzory na aktywności składników w roztworach wieloskładnikowych poddano częściowej weryfikacji doświadczalnej w możliwym do zrealizowania zakresie, tzn. wyznaczono aktywność arsenu w ciekłych roztworach dla wybranych przekrojów trójkąta składów w układach Cu-Fe-As, Cu-Pb-As i Cu-Pb-Fe-As oraz aktywność ołowiu w ciekłych roztworach Cu-Pb-Fe. Wynik weryfikacji należy uznać za pozytywny.

Tak więc w pracy wykonano pełną charakterystykę termodynamiczną ciekłych roztworów w układzie Cu-Pb-Fe-As, podając wyrażenia matematyczne dla współczynników aktywności składników w następujących ciekłych roztworach:

- dwuskładnikowych:

Cu-As i Fe-As - o silnym ujemnym odstępstwie od zachowania idealnego,

Pb-As - o zachowaniu zbliżonym do idealnego, ze zmianą znaku odchylenia,

Cu-Pb i Cu-Fe - o dodatnim odstępstwie od zachowania idealnego,

Pb-Fe - o bardzo silnym dodatnim odstępstwie, co wyraża się rozwarstwieniem o punkcie krytycznym 3900 K,

- trójskładnikowych:

Cu-Fe-As - o silnym ujemnym odstępstwie od zachowania idealnego,

- Cu-Pb-As - o nieco słabszym ujemnym odstępstwie,
- Cu-Pb-Fe i Pb-Fe-As - o odstępstwie dodatnim i znacznym obszarze rozwarstwienia,
- czteroskładnikowego Cu-Pb-Fe-As - o mieszanym charakterze odchylenia od idealnego za chowania, ze znacznym zakresem rozwarstwienia.

Wzory dla roztworów trójskładnikowych z wyjątkiem Cu-Pb-Fe i czteroskładnikowego nie były dotąd znane i są pierwszym tego typu opracowaniem.

Na podstawie opisu aktywności składników obliczono kształt granicy obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej w układach: Cu-Pb-Fe, Pb-Fe-As i Cu-Pb-Fe-As. Przyjęta metoda pozwoliła na określenie współrzędnych par punktów opisujących składy dwóch faz ciekłych, pozostających w równowadze. Jest to wystarczające do zobrazowania rozwarstwienia w układach trójskładnikowych. Dla układów czteroskładnikowych prezentacja wyników na płaszczyźnie wymagała posłużenia się przekrojami czworościanu foremnego, reprezentującego składy faz w przestrzeni trójwymiarowej przy zadanej temperaturze. W ogólnym przypadku na płaszczyźnie dowolnego przekroju leży tylko jeden punkt z pary reprezentującej składy dwóch faz w równowadze w układzie czteroskładnikowym.

Scharakteryzowano w ten sposób kształt powierzchni granicznej rozwarstwienia w układzie czteroskładnikowym i jej ewolucję temperaturową. Stwierdzono, że jest ona w przybliżeniu osiowo-symetryczna względem krawędzi odpowiadającej układowi podwójnemu Pb-Fe. Dane na ten temat nie były dotychczas publikowane.

Znajomość przebiegu powierzchni granicznej rozwarstwienia w fazie ciekłej układu Cu-Pb-Fe-As i możliwość wyznaczenia różnego typu jej przekrojów pozwoliły na wyciągnięcie wniosków odnośnie do zachowania się stopu, który można z dobrym przybliżeniem traktować jako czteroskładnikowy, otrzymanego w procesie redukcji żużla z procesu zawieszinowego w hutnictwie miedzi. Potwierdzono w pracy możliwość zaistnienia rozwarstwienia dla tego stopu w przypadku obniżenia temperatury lub niewielkiej zmiany składu w kierunku mniejszej zawartości arsenu. Obliczono również składy dwóch faz, które w tym przypadku pozostają ze sobą w równowadze. Praca stanowi pierwszy przypadek zastosowania wzorów Krupkowskiego-Fitznera na tak dużą skalę dla układu czteroskładnikowego i do rozwiązania złożonego problemu termodynamiki roztworów.

10. Spis oznaczeń

- A,B,C,D - parametry w równaniach na stałe równowagi reakcji pomiędzy gazowymi cząsteczkami arsenu oraz reakcji sublimacji arsenu
- a_i - aktywność składnika roztworu (typu Raoult'a)
- a,b,c,d - parametry w równaniach Krupkowskiego i Krupkowskiego-Fitznera
- ${}^k a_{AB}, {}^k b_{AB}$ - współczynniki w liniowych funkcjach temperatury ${}^k L_{AB}$ we wzorach Redlicha-Kistera
- γ_i - współczynniki aktywności składnika w roztworze
- E - siła elektromotoryczna ogniwa
- ϵ_i^j - współczynnik oddziaływania składnika j na logarytm współczynnika aktywności składnika i
- F - stała Faradaya
- f - liczba stopni swobody układu
- G - molowa energia swobodna Gibbsa
- ${}^E G_m$ - molowa nadmiarowa energia swobodna Gibbsa dla roztworu
- $\Delta G_{i(s-1)}^0$ - zmiana energii swobodnej topnienia mola substancji
- H - entalpia
- ΔH_m - entalpia tworzenia mola roztworu
- ${}^k L_{AB}$ - funkcje temperatury we wzorach Redlicha-Kistera
- i,j,k - indeksy składników roztworu
- K - stała równowagi reakcji
- k - indeksy dla członów szeregu potęgowego, wyrażeń z wielomianami Legendre'a lub szeregu Redlicha-Kistera
- m - wykładnik potęgowy w równaniach Krupkowskiego i Krupkowskiego-Fitznera
- n - ilość składników w układzie
- n_g - ilość moli gazu
- n_m - ilość moli metalu
- P - ciśnienie
- P_k - wielomian Legendre'a

- P^0 - ciśnienie składnika gazowego w równowadze z fazą skondensowaną przy danej temperaturze
- P_{total} - ciśnienie całkowite w układzie wieloskładnikowym
- p - ilość faz w układzie
- R - stała gazowa
- SEM - siła elektromotoryczna ogniwa
- T - temperatura absolutna
- τ - czas
- X_i - ułamek molowy składnika w roztworze
- $\omega(T)$ - czynnik zależny od temperatury w równaniach Krupkowskiego

List of symbols

- A, B, C, D - parameters in equations for equilibrium constants of reactions between gaseous arsenic species and arsenic sublimation
- a_i - Raoultian activity of component "i" in solution
- a, b, c, d - parameters in Krupkowski and Krupkowski-Fitzner equations
- ${}^k a_{AB}, {}^k b_{AB}$ - coefficients in temperature dependent terms ${}^k L_{AB}$ in Redlich-Kister equations
- γ_i - activity coefficient of component in solution
- E - electromotive force of the cell
- ϵ_i^j - the parameter of interaction of component j on the logarithm of activity coefficient of component i
- F - Faraday's constant
- f - number of degrees of freedom in the system
- G - molar Gibbs free energy
- ${}^E G_m$ - excess molar Gibbs free energy of solution
- $\Delta G_{i(s-l)}^0$ - molar Gibbs free energy of melting
- H - enthalpy
- ΔH_m - molar enthalpy of mixing
- ${}^k L_{AB}$ - temperature dependent terms in Redlich-Kister equations

i, j, k	- indices of components in solutions
K	- equilibrium constant of reaction
k	- indices in power series, equations with Legendre's polynomials and Redlich-Kister series
m	- exponents in Krupkowski and Krupkowski-Fitzner equations
n	- number of components in the system
n_g	- number of moles of gas
n_m	- number of moles of metal
P	- pressure
P_k	- Legendre's polynomials
P^0	- pressure of component in equilibrium with condensed phase at given temperature
P_{total}	- total pressure in multicomponent system
p	- number of phases in the system
R	- gas constant
SEM	- electromotive force of the cell
T	- absolute temperature
τ	- time
X_i	- molar fraction of component in solution
$\omega(T)$	- temperature dependent term in Krupkowski equations

11. Literatura

- [48Red] - O.Redlich, A.T.Kister, *Ind.Eng.Chem.*, 40 (1948) 345.
- [50Kru] - A.Krupkowski, *Bull.Acad.Pol.Sci.,Ser.Sci.Techn.*, 1 (1950) 15.
- [56Mor] - J.P.Morris, G.R.Zellars, *Trans. AIME - J.Metals*, 206 (1956) 1086-1090.
- [58Abd] - M.A.Abdeev, O.G.Miller, 3(1958) 921-923.
- [60Bon] - E.Bonnier, R.Caboz, *CR Hebd. Seances Acad. Sci.*, 250 (1960) 527.
- [60Koh] - F.Kohler, *Monatsh.Chem.*, 91 (1960) 738.
- [60Lor] - A.E.Lord, N.A.Parlee, *TMS-AIME*, 218 (1960) 644-646.
- [60Mil] - K.O.Miller, J.F.Elliot, *TMS-AIME*, 218 (1960) 900-910.
- [61Oel] - W.Oelsen, E.Schurmann, C.Florin, *Arch.Eisenhuttenw.*, 32 (1961) 719-728.
- [61Ste] - D.A.Stevenson, J.Wulff, *TMS-AIME*, 221 (1961) 271-275.
- [63Kim] - G.V.Kim, M.A.Abdeev, *Zh.Neorg.Khim.* 8 (1963) 1408 - 1411.
- [65Sch1] - E.Schurmann, A.Kaune, *Z.Metallkde*, 56 (1965) 453.
- [65Sch2] - E.Schurmann, A.Kaune, *Z.Metallkde*, 56 (1965) 575.
- [65Too] - G.W.Toop, *Trans. AIME*, 233 (1965) 850.
- [66Yaz] - A.Yazawa, T.Azakami, T.Kawashima, *J.Min.Met.Inst.Japan*, 82 (1966) 519.
- [67Col] - C.Colinet, D.E.S., *Fac.Sci., Univ. Grenoble, France*, 1967.
- [67Jac] - J.Jacobs, R.Maes, R.de Strycker, *TMS AIME* 239 (1967) 1166.
- [69Aza] - T.Azakami, A.Yazawa, *J.Min.Met.Inst.Japan*, 85 (1969) 97 - 102.
- [69Pel] - Pelton, S.N.Flengas, *Can.J.Chem.*, 47 (1969) 2283.
- [75Mug] - Y.M.Muggianu, M.Gambino, J.P.Bros, *J.Chim.Phys.*, 72 (1975) 83.
- [71Bod] - J.Bode, J.Gerlach, F.Pawleck, *Erzmetall*, 24 (1971) 480.
- [71Mor] - A.N.Morozov, Yu.A.Ageev, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Metall*, 4 (1971) 78-81.
- [73Hul] - R.Hultgren, P.Desai, D.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley, D.Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, Ohio, 1973.
- [73Kul] - A.D.Kulkarni, *Met.Trans.* 4 (1973) 1713-1721.
- [73Pre] - B.Predel, A.Emam, *Z.Metallkde*, 64 (1973) 647-652.
- [73Toz] - Y.Tozaki, Y.Iguchi, S.Ban-ya, T.Fuwa: in *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, Proc. of the Int.Symp.on Met.Chem., Applications in Ferrous Met., held in Sheffield

- 1971, Iron and Steel Inst., London 1973, pp.130-132.
- [74Sul] - D.M.Suleimanov, A.N.Mamedov, A.A.Kuliev, *Izv. V.U.Z., Khim., Khim. Tekhnol.*, 17 (1974) 365-367.
- [74Zal] - E.Zaleska, *Roczn. Chem.*, 48 (1974) 195-200.
- [75Cho] - U.V.Choudary, J.A.Serkin, G.R.Belton, *Met.Trans.B*, 6B (1975) 399-403.
- [75Mug] - Y.M.Muggianu, M.Gambino, J.P.Bros, *J.Chim.Phys.*, 72 (1975) 83.
- [77Bar] - I.Barin, O.Knacke, O.Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin-New York 1973, Supplement 1977.
- [77Jac] - K.T.Jacob, K.Fitzner, *Thermochimica Acta*, 18 (1977) 197.
- [78Hin] - M.Hino, T.Azakami, *J.Min.Met.Inst.Japan*, 94 (1978) 871.
- [78Ita] - K.Itagaki, T.Shimizu, M.Hino, *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho*, 34 (1978) 45-52.
- [79Ans] - I.Ansara, *Int.Metals Reviews*, 238 (1979) 20.
- [79Jon] - D.G.Jones, D.H.Philipp, *Trans. Inst. Min. Metall.*, C 88 (1979) 7.
- [79Pom] - T.Pomianek, J.Golonka, *Metals Technology* (Nov. 1979) 433.
- [79Wyp] - J.Wypartowicz, L.Zabdyr, K.Fitzner, *Arch.Hutn.*, 24 (1979) 473 - 488.
- [80Mar] - N.Maruyama, S.Ban-ya, *J.Japan Inst. Metals*, 44 (1980) 1422-1431.
- [80Tim] - M.Timucin, *Met Trans.B*, 11B (1980) 503.
- [81Hin] - M.Hino, T.Azakami, *J.Min.Met.Inst.Japan*, 97 (1981) 1269.
- [81Fit] - K.Fitzner, *CALPHAD*, 5 (1981) 239.
- [81Tim] - L.Timberg, J.M.Toguri, T.Azakami, *Met. Trans. B.*, 12B (1981) 275-279.
- [82Kub] - O.Kubaschewski, *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, New York, 87-88.
- [83Fit] - K.Fitzner, *Arch.Hutn.*, 28 (1983) 457.
- [83Nie] - A.Niessen, F.deBoer, R.Boom, P.deChatel, W.Mattens, A.Miedema, *Calphad*, 7 (1983) 51.
- [84Cha] - D.J.Chakrabarti, D.E.Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5 (1984) 503.
- [84Chu] - Y.Y.Chuang, R.Schmid, Y.A.Chang, *Met. Trans. A.*, 15A (1984) 1921-1930.
- [85Hin1] - M.Hino, T.Azakami, *J.Min.Met.Inst.Japan*, 101 (1985) 543.
- [85Hin2] - M.Hino, J.Toguri, M.Nagamori, 24th Annual Conference of Metallurgists CIM, Vancouver, BC, 1985, p. 253.

- [85Mos] - Z.Moser, M.Kucharski, H.Ipser, W.Zakulski, W.Gąsior, K.Rzyman, *Z.Metallkde*, 76 (1985) 28.
- [85Roi] - A.Roine, H.Jalkanen, *Met.Trans.*, 16B (1985) 129.
- [86Hin] - M.Hino, T.Azakami, *Met.Rev. MMIJ*, 3 (1986) 61.
- [86Pom] - T.Pomianek, M.Rychlewski, *Z.Metallkde.*, 77 (1986) 112.
- [88Sub] - P.R.Subramanian, D.E.Laughlin, *Bull.Alloy Phase Diagrams*, 9 (1988) 605.
- [89Gok] - N.Gokcen, *Bull.Alloy Phase Diagrams*, 10 (1989) 11 - 22.
- [90Häm] - M.Hämäläinen, R.Luoma, P.Taskinen, Report TKK-V-B55, Helsinki University of Technology, Otaniemi 1990.
- [90Mas] - Binary Alloys Phase Diagrams, Ed.T.Massalski, ASM International, 1990.
- [90Ond] - B.Onderka, J.Wypartowicz, *Z.Metallkde*, 81 (1990) 345 - 348.
- [91Bot] - J.Botor, A.Zajączkowski, L.Dziewidek, G.H.Siderov, *Z.Metallkde*, 82 (1991) 304.
- [91Bur] - B.Burton: *J.Phase Equilibria*, 12 (1991) 200 - 202.
- [91Tep] - O.Teppo, J.Niemela, P.Taskinen, *Thermochimica Acta*, 185 (1991) 155 - 169.
- [92Wyp] - J.Wypartowicz, *Archives of Metallurgy*, 37 (1992) 15 - 23.
- [93Ond] - B.Onderka, J.Wypartowicz, M.Hämäläinen, *CALPHAD*, 17 (1993) 1-16.
- [95Wyp1] - J.Wypartowicz, K.Fitzner, O.J.Kleppa, *J.Alloys and Compounds*, 217 (1995) 1-4.
- [95Wyp2] - J.Wypartowicz, *J.Alloys and Compounds* (w druku).
- [95Wyp3] - J.Wypartowicz, *Arch. Met.* 40 (1995) 177.

12. Aneks

12.1. Wzory na współczynniki aktywności składników w ciekłych roztworach trójskładnikowych

12.1.1. Układ Cu-Fe-As

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\text{Cu}} = & \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) X_{\text{As}}(1 - X_{\text{Cu}})^{1.283} + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) X_{\text{As}}(1 - X_{\text{Cu}})^{2.283} \\
 & + \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} - 1.988(1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} + \\
 & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.012} \cdot (1 - X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cu}}) + 0.988] \\
 & + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{3.012} - 1.497(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} + \\
 & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} \cdot (1 - X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cu}}) + 0.497] \\
 & - \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) X_{\text{As}}X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{0.431} - \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) X_{\text{As}}X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.431} \\
 \\
 \ln \gamma_{\text{Fe}} = & \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} \\
 & - \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) X_{\text{As}}X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Cu}})^{0.283} - \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) X_{\text{As}}X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Cu}})^{1.283} \\
 & + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) X_{\text{As}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.431} + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) X_{\text{As}}(1 - X_{\text{Fe}})^{2.431} \\
 \\
 \ln \gamma_{\text{As}} = & \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) [(1 - X_{\text{Cu}})^{2.283} - 1.779(1 - X_{\text{Cu}})^{1.283} + \\
 & \quad + X_{\text{Cu}} \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{0.283} \cdot (1 - X_{\text{As}} - X_{\text{Cu}}) + 0.779] \\
 & + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) [(1 - X_{\text{Cu}})^{3.283} - 1.438(1 - X_{\text{Cu}})^{2.283} + \\
 & \quad + X_{\text{Cu}} \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{1.283} \cdot (1 - X_{\text{As}} - X_{\text{Cu}}) + 0.438] \\
 & - \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) X_{\text{Cu}}X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{0.012} - \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) X_{\text{Cu}}X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} \\
 & + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{2.431} - 1.699(1 - X_{\text{Fe}})^{1.431} + \\
 & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.431} \cdot (1 - X_{\text{As}} - X_{\text{Fe}}) + 0.699] \\
 & + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{3.431} - 1.411(1 - X_{\text{Fe}})^{2.431} + \\
 & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.431} \cdot (1 - X_{\text{As}} - X_{\text{Fe}}) + 0.411]
 \end{aligned}$$

12.1.2. Uklad Cu-Pb-Fe

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Cu}} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) X_{\text{Pb}}(1 - X_{\text{Cu}})^{1.098} + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) X_{\text{Pb}}(1 - X_{\text{Cu}})^{2.098} \\ & - \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) X_{\text{Pb}} \cdot X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{0.033} - \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) X_{\text{Pb}} \cdot X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} \\ & + \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} - 1.988(1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.012} \cdot (1 - X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cu}}) + 0.988] \\ & + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{3.012} - 1.497(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} \cdot (1 - X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cu}}) + 0.497] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Pb}} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) [(1 - X_{\text{Cu}})^{2.098} - 1.911(1 - X_{\text{Cu}})^{1.098} + \\ & \quad + X_{\text{Cu}} \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{0.098} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Cu}}) + 0.911] \\ & + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) [(1 - X_{\text{Cu}})^{3.098} - 1.477(1 - X_{\text{Cu}})^{2.098} + \\ & \quad + X_{\text{Cu}} \cdot (1 - X_{\text{Cu}})^{1.098} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Cu}}) + 0.477] \\ & - \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) X_{\text{Cu}} \cdot X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.012} - \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) X_{\text{Cu}} \cdot X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} \\ & + \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} - 1.968(1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.033} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Fe}}) + 0.968] \\ & + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{3.033} - 1.492(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Fe}}) + 0.492] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Fe}} = & \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.012} + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Fe}})^{2.012} \\ & - \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) X_{\text{Pb}}X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Cu}})^{0.098} - \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) X_{\text{Pb}}X_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Cu}})^{1.098} \\ & + \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) X_{\text{Pb}}(1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) X_{\text{Pb}}(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} \end{aligned}$$

12.1.3. Uklad Pb-Fe-As

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Pb}} = & \left(\frac{26431.492}{T} - 5.1495 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} - 1.968(1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{0.033} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Fe}}) + 0.968] \\ & + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) [(1 - X_{\text{Fe}})^{3.033} - 1.492(1 - X_{\text{Fe}})^{2.033} + \\ & \quad + X_{\text{Fe}} \cdot (1 - X_{\text{Fe}})^{1.033} \cdot (1 - X_{\text{Pb}} - X_{\text{Fe}}) + 0.492] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) X_{As}(1 - X_{Pb})^{1.167} + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) X_{As}(1 - X_{Pb})^{2.167} \\
& - \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) X_{As}X_{Fe}(1 - X_{Fe})^{0.431} - \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) X_{As}X_{Fe}(1 - X_{Fe})^{1.431} \\
\ln \gamma_{Fe} = & \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) X_{Pb}(1 - X_{Fe})^{1.033} + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) X_{Pb}(1 - X_{Fe})^{2.033} \\
& + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) X_{As}(1 - X_{Fe})^{1.431} + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) X_{As}(1 - X_{Fe})^{2.431} \\
& - \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) X_{As}X_{Pb}(1 - X_{Pb})^{0.167} - \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) X_{As}X_{Pb}(1 - X_{Pb})^{1.167} \\
\ln \gamma_{As} = & \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) [(1 - X_{Pb})^{2.167} - 1.857(1 - X_{Pb})^{1.167} + \\
& \quad + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{0.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.857] \\
& + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) [(1 - X_{Pb})^{3.167} - 1.461(1 - X_{Pb})^{2.167} \\
& \quad + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{1.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.461] \\
& + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) [(1 - X_{Fe})^{2.431} - 1.699(1 - X_{Fe})^{1.431} + \\
& \quad + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{0.431} \cdot (1 - X_{As} - X_{Fe}) + 0.699] \\
& + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) [(1 - X_{Fe})^{3.431} - 1.411(1 - X_{Fe})^{2.431} + \\
& \quad + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{1.431} \cdot (1 - X_{As} - X_{Fe}) + 0.411] \\
& - \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) X_{Pb}X_{Fe}(1 - X_{Fe})^{0.033} - \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) X_{Pb}X_{Fe}(1 - X_{Fe})^{1.033}
\end{aligned}$$

12.1.4. Uklad Cu-Pb-As

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{Cu} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) X_{Pb}(1 - X_{Cu})^{1.098} + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) X_{Pb}(1 - X_{Cu})^{2.098} \\
& - \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) X_{As}X_{Pb}(1 - X_{Pb})^{0.167} - \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) X_{As}X_{Pb}(1 - X_{Pb})^{1.167} \\
& + \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) X_{As}(1 - X_{Cu})^{1.283} + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) X_{As}(1 - X_{Cu})^{2.283} \\
\ln \gamma_{Pb} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) [(1 - X_{Cu})^{2.098} - 1.911(1 - X_{Cu})^{1.098} + \\
& \quad + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{0.098} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Cu}) + 0.911] \\
& + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) [(1 - X_{Cu})^{3.098} - 1.477(1 - X_{Cu})^{2.098} + \\
& \quad + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{1.098} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Cu}) + 0.477] \\
& - \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) X_{As}X_{Cu}(1 - X_{Cu})^{0.283} - \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) X_{As}X_{Cu}(1 - X_{Cu})^{1.283} \\
& + \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) X_{As}(1 - X_{Pb})^{1.167} + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) X_{As}(1 - X_{Pb})^{2.167}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{As} = & \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) [(1 - X_{Cu})^{2.283} - 1.779(1 - X_{Cu})^{1.283} + \\
& + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{0.283} \cdot (1 - X_{As} - X_{Cu}) + 0.779] \\
& + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) [(1 - X_{Cu})^{3.283} - 1.438(1 - X_{Cu})^{2.283} + \\
& + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{1.283} \cdot (1 - X_{As} - X_{Cu}) + 0.438] \\
& + \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) [(1 - X_{Pb})^{2.167} - 1.857(1 - X_{Pb})^{1.167} + \\
& + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{0.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.857] \\
& + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) [(1 - X_{Pb})^{3.167} - 1.461(1 - X_{Pb})^{2.167} + \\
& + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{1.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.461] \\
& - \left(\frac{5063.880}{T} - 1.342 \right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{0.098} - \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{1.098}
\end{aligned}$$

12.2. Wzory na współczynniki aktywności składników ciekłego roztworu Cu-Pb-Fe-As

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{Cu} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.341 \right) X_{Pb} (1 - X_{Cu})^{1.098} + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) X_{Pb} (1 - X_{Cu})^{2.098} \\
& - \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) X_{Pb} \cdot X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.033} - \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) X_{Pb} \cdot X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.033} \\
& + \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361 \right) [(1 - X_{Fe})^{2.012} - 1.988(1 - X_{Fe})^{1.012} + \\
& + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{0.012} \cdot (1 - X_{Fe} - X_{Cu}) + 0.988] \\
& + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965 \right) [(1 - X_{Fe})^{3.012} - 1.497(1 - X_{Fe})^{2.012} + \\
& + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{1.012} \cdot (1 - X_{Fe} - X_{Cu}) + 0.497] \\
& - \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256 \right) X_{As} X_{Pb} (1 - X_{Pb})^{0.167} - \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024 \right) X_{As} X_{Pb} (1 - X_{Pb})^{1.167} \\
& - \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337 \right) X_{As} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.431} - \left(\frac{745.306}{T} + 13.496 \right) X_{As} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.431} \\
& + \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874 \right) X_{As} (1 - X_{Cu})^{1.283} + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055 \right) X_{As} (1 - X_{Cu})^{2.283} \\
\ln \gamma_{Pb} = & \left(\frac{5063.880}{T} - 1.341 \right) [(1 - X_{Cu})^{2.098} - 1.911(1 - X_{Cu})^{1.098} + \\
& + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{0.098} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Cu}) + 0.911] \\
& + \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078 \right) [(1 - X_{Cu})^{3.098} - 1.477(1 - X_{Cu})^{2.098} + \\
& + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{1.098} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Cu}) + 0.477] \\
& + \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149 \right) [(1 - X_{Fe})^{2.033} - 1.968(1 - X_{Fe})^{1.033} + \\
& + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{0.033} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Fe}) + 0.968] \\
& + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675 \right) [(1 - X_{Fe})^{3.033} - 1.492(1 - X_{Fe})^{2.033} + \\
& + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{1.033} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Fe}) + 0.492]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874\right) X_{As} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{0.283} - \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055\right) X_{As} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{1.283} \\
& -\left(\frac{4146.950}{T} + 0.361\right) X_{Cu} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.012} - \left(\frac{396.173}{T} - 0.965\right) X_{Cu} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.012} \\
& -\left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337\right) X_{As} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.431} - \left(\frac{745.306}{T} + 13.496\right) X_{As} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.431} \\
& + \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256\right) X_{As} (1 - X_{Pb})^{1.167} + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024\right) X_{As} (1 - X_{Pb})^{2.167}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{Fe} = & \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361\right) X_{Cu} (1 - X_{Fe})^{1.012} + \left(\frac{396.173}{T} - 0.965\right) X_{Cu} (1 - X_{Fe})^{2.012} \\
& - \left(\frac{5063.880}{T} - 1.341\right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{0.098} - \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078\right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{1.098} \\
& + \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149\right) X_{Pb} (1 - X_{Fe})^{1.033} + \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675\right) X_{Pb} (1 - X_{Fe})^{2.033} \\
& - \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874\right) X_{As} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{0.283} - \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055\right) X_{As} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{1.283} \\
& + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337\right) X_{As} (1 - X_{Fe})^{1.431} + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496\right) X_{As} (1 - X_{Fe})^{2.431} \\
& - \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256\right) X_{As} X_{Pb} (1 - X_{Pb})^{0.167} - \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024\right) X_{As} X_{Pb} (1 - X_{Pb})^{1.167}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{As} = & \left(\frac{-9675.958}{T} - 11.874\right) [(1 - X_{Cu})^{2.283} - 1.779(1 - X_{Cu})^{1.283} + \\
& \quad + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{0.283} \cdot (1 - X_{As} - X_{Cu}) + 0.779] \\
& + \left(\frac{3931.611}{T} + 15.055\right) [(1 - X_{Cu})^{3.283} - 1.438(1 - X_{Cu})^{2.283} + \\
& \quad + X_{Cu} \cdot (1 - X_{Cu})^{1.283} \cdot (1 - X_{As} - X_{Cu}) + 0.438] \\
& - \left(\frac{5063.880}{T} - 1.341\right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{0.098} - \left(\frac{-2211.175}{T} + 1.078\right) X_{Pb} X_{Cu} (1 - X_{Cu})^{1.098} \\
& + \left(\frac{1529.250}{T} - 0.256\right) [(1 - X_{Pb})^{2.167} - 1.857(1 - X_{Pb})^{1.167} + \\
& \quad + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{0.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.857] \\
& + \left(\frac{-1000.953}{T} - 1.024\right) [(1 - X_{Pb})^{3.167} - 1.461(1 - X_{Pb})^{2.167} \\
& \quad + X_{Pb} \cdot (1 - X_{Pb})^{1.167} \cdot (1 - X_{As} - X_{Pb}) + 0.461] \\
& - \left(\frac{4146.950}{T} + 0.361\right) X_{Cu} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.012} - \left(\frac{396.173}{T} - 0.965\right) X_{Cu} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.012} \\
& + \left(\frac{-15183.869}{T} - 8.337\right) [(1 - X_{Fe})^{2.431} - 1.699(1 - X_{Fe})^{1.431} + \\
& \quad + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{0.431} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Fe}) + 0.699] \\
& + \left(\frac{745.306}{T} + 13.496\right) [(1 - X_{Fe})^{3.431} - 1.411(1 - X_{Fe})^{2.431} + \\
& \quad + X_{Fe} \cdot (1 - X_{Fe})^{1.431} \cdot (1 - X_{Pb} - X_{Fe}) + 0.411] \\
& - \left(\frac{26431.492}{T} - 5.149\right) X_{Pb} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{0.033} - \left(\frac{-16357.443}{T} + 4.675\right) X_{Pb} X_{Fe} (1 - X_{Fe})^{1.033}
\end{aligned}$$

Interpretacja własności termodynamicznych ciekłych roztworów w układzie Cu-Pb-Fe-As.

Streszczenie

Opracowano charakterystykę termodynamiczną ciekłych roztworów z układu Cu-Pb-Fe-As. Dla wszystkich sześciu roztworów dwuskładnikowych wyznaczono parametry w dwuczłonowych wzorach Krupkowskiego-Fitznera, wyrażających współczynniki aktywności w funkcji składu i temperatury. Wykorzystano tu, oprócz danych z literatury, wyniki badań własnych przy użyciu metod: równych ciśnień - "isopiestic", transportu w strumieniu gazu obojętnego oraz pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego w układzie otwartym i zamkniętym.

Parametry we wzorach Krupkowskiego-Fitznera dla układów dwuskładnikowych zostały użyte do zbudowania analogicznych wzorów dla czterech roztworów trójskładnikowych oraz czteroskładnikowego. Uzyskane wyrażenia poddano doświadczalnej weryfikacji, wyznaczając aktywność arsenu dla wybranych przekrojów pseudopodwójnych w układach Cu-Fe-As, Cu-Pb-As oraz Cu-Pb-Fe-As i aktywność ołowiu w układzie Cu-Pb-Fe. Stwierdzono zadowalającą zgodność między wynikami eksperymentów a opisem analitycznym, który następnie został wykorzystany do obliczenia granic obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej. Na podstawie warunku równości aktywności składnika w obu fazach pozostających w równowadze zestawiono układ czterech równań (dla czterech składników), którego rozwiązania dla zadanej temperatury stanowią składy dwóch faz ciekłych, pozostających w równowadze. Wyznaczono w ten sposób granice obszaru rozwarstwienia dla układów Cu-Pb-Fe, Pb-Fe-As oraz dla dwóch rodzajów przekrojów układu Cu-Pb-Fe-As (przy ustalonym stężeniu arsenu i ustalonym stężeniu miedzi).

Obszar rozwarstwienia kształtuje się pod dominującym wpływem własności układu Pb-Fe, którego temperaturę krytyczną kopuły niemieszalności wyznaczono jako 3900 K. Stwierdzono, że w układzie Pb-Fe-As obszar rozwarstwienia jest nieco większy niż w układzie Cu-Pb-Fe dla analogicznej temperatury.

Wyniki pracy dowodzą, że metoda Krupkowskiego-Fitznera pozwala na uzyskanie wiarygodnego opisu roztworów podwójnych na podstawie niepełnych danych doświadczalnych oraz na proste rozszerzenie dla roztworów wieloskładnikowych. Wyznaczone charakterystyki termodynamiczne ciekłych roztworów oraz granice obszaru rozwarstwienia mogą służyć jako podstawa teoretyczna do ulepszenia procesu produkcji miedzi w piecu zawieszinowym z dalszą przeróbką żużla w piecu elektrycznym.

Interpretation of thermodynamic properties of liquid solutions in Cu-Pb-Fe-As system

Summary

Thermodynamic characterization of liquid solutions in the system Cu-Pb-Fe-As was worked out. The two-term Krupkowski-Fitzner equations for activity coefficients as a function of temperature and compositions were deduced for all six binary liquid solutions from the literature data as well as author's experimental results obtained with the use of isopiestic technique, transport in the flow of inert gas and the measurements of the electromotive force of the cells with liquid electrolyte in closed and open system.

The parameters in Krupkowski-Fitzner equations for binary solutions were then employed in construction of analogous expressions for four ternary and one quaternary solutions. These equations were verified by comparison of calculated values with experimentally determined arsenic activities for chosen quasi-binary sections in Cu-Fe-As, Cu-Pb-As and Cu-Pb-Fe-As as well as lead activities in Cu-Pb-Fe solutions.

Satisfactory agreement was obtained between experimental results and analytical description. This description was consequently employed in calculation of boundaries of immiscibility region in liquid solution. From the condition of equality of components activities in both phases in equilibrium the set of four equations (one for each component) was built up. The solutions of these equations yield the compositions of two liquid phases in equilibrium. Thus the boundaries of liquid immiscibility region in Cu-Pb-Fe, Pb-Fe-As and for two sets of sections of Cu-Pb-Fe-As (at constant arsenic concentrations and at constant copper concentrations) were calculated.

The immiscibility region is formed under predominant influence of the properties of Pb-Fe system, for which the critical temperature was determined in the present work as 3900 K. It was found, that in the Pb-Fe-As system the immiscibility region is considerably bigger, than in the Cu-Pb-Fe system at the same temperature.

It was proved in the present work, that Krupkowski-Fitzner method yields reliable description of binary solutions basing on incomplete experimental data as well as it can be easily extended to multicomponent solutions. The obtained thermodynamic characterization of liquid solutions and the boundaries of two-phase region may be used as theoretical basis for improvements in copper production in flash smelter with subsequent slag reduction in electric furnace.

Thermodynamische Interpretation der Eigenschaften von flüssigen Lösungen des Systems Cu-Pb-Fe-As

Zusammenfassung

Eine thermodynamische Charakteristik von flüssigen Lösungen des Systems Cu-Pb-Fe-As wurde gegeben. Die Parameter für alle sechs binäre Lösungen in zweigliedrigen Krupkowski-Fitzner Formeln, welche die Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur ausdrücken, wurden bestimmt. Ausser von Literaturangaben wurden auch die Ergebnisse von folgenden eigenen Messungen benutzt: isopiestic Methode, Transport in inert Gas Durchfluss, sowie Messungen von EMK von Konzentrationsketten in geöffnetem und geschlossenem System.

Die Parameter von den Krupkowski-Fitzner Formeln für binäre Systemen wurden benutzt zur Konstruierung von analogischen Formeln für vier ternären und eine quaternäre Lösung. Diese Formeln wurden experimental verifiziert mittels Bestimmung der Arsen-Aktivität für ausgewählten pseudobinären Durchschnitten in Systemen Cu-Fe-As, Cu-Pb-As und Cu-Pb-Fe-As sowie Blei-Aktivität im System Cu-Pb-Fe. Eine gute Übereinstimmung von den experimentalen Ergebnissen mit den analytischen Beschreibung wurde gefunden. Diese Beschreibung wurde weiter zur Berechnung von der Mischungslücke in der flüssigen Phase benutzt. Auf Grund der Gleichheit von der Aktivitäten der Komponenten in beiden in Gleichgewicht verbleibenden Phasen, wurde ein System von vier Gleichungen bestimmt. Die Lösungen von diesen Gleichungen geben für eine bestimmte Temperatur die Zusammensetzung von zwei in Gleichgewicht verbleibenden flüssigen Phasen. Auf dieser Weise wurden Mischungslücken für die Systeme Cu-Pb-Fe, Pb-Fe-As und für zwei Durchschnitte des Systems Cu-Pb-Fe-As (bei festgelegten Konzentrationen von Arsen oder Kupfer), kalkuliert.

Die Mischungslücke bildet sich unter dem dominierenden Einfluss von Pb-Fe System Eigenschaften, dessen kritische Temperatur der Entmischungskuppel als 3900 K bestimmt wurde. In dem System Pb-Fe-As ist die Mischungslücke etwas grösser als bei analogischer Temperatur für das System Cu-Pb-Fe.

Unsere Ergebnisse beweisen dass die Krupkowski-Fitzner Methode eine zuverlässige Beschreibung von binären Lösungen auf Grund von teilweise experimentalen Ergebnissen, sowie eine einfache Erweiterung auf multikomponenten Lösungen gestattet. Die erhaltenen thermodynamischen Charakteristiken von flüssigen Lösungen sowie deren Mischungslücken werden von Nutzen als teoretische Grundlagen zur Verbesserung des Prozesses der Herstellung von Kupfer in Schwebefen mit folgenden Reduktion der Schlacke in elektrischen Ofen.