

ALEKSANDRA M. MITOVSKI¹
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ¹
DRAGAN M. MANASIJEVIĆ¹
DUŠKO M. MINIĆ²
LJUBIŠA T. BALANOVIĆ¹
NADA D. ŠTRBAC¹

¹Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet, Bor

²Univerzitet u Prištini, Fakultet
tehničkih nauka, Kosovska
Mitrovica

NAUČNI RAD

UDK 669.44:669.443.3/4

DOI: 10.2298/HEMIND100115007M

TERMODINAMIČKA ANALIZA I ISPITIVANJE FAZNIH RAVNOTEŽA U Pb-Zn-Ag SISTEMU

Fizičko-hemijski procesi koji se odvijaju u postupku rafinacije u ekstraktivnoj metalurgiji olova povezuju se i sa trojnim Pb-Zn-Ag sistemom, čije je istraživanje neophodno kako sa praktičnog, tako i sa teorijskog aspekta ispitivanja fenomena koji se odvijaju pri odsrebrivanju olova. U radu su prikazani rezultati termodinamičke analize i ispitivanja faznih ravnoteža preseka Pb-Zn₈₀Ag₂₀ trojnog Pb-Zn-Ag sistema korišćenjem metoda termodinamičkog predviđanja i kalkulacije faznih dijagrama primenom PANDAT programskog paketa, kao i eksperimentalni rezultati ispitivanja metalografije metodom optičke mikroskopije, s ciljem boljeg poznavanja termodinamičkih, strukturnih karakteristika i faznog dijagrama ispitivanog sistema, kao i implementacije novih saznanja u postojeću metaluršku praksu proizvodnje, odnosno odsrebrivanja olova.

Jedna od značajnih faza u procesu rafinacije olova jeste i postupak odsrebrivanja olova. Navedeni postupak ima dugo istorijsko trajanje [1], ali se počeci savremenog načina odvajanja srebra od olova vezuju za 1842. godinu, kada je Karsten otkrio da se srebro može izdvojiti iz olova dodavanjem cinka [2]. Deset godina kasnije, Parkes je iskoristio tu činjenicu i razradio dobro poznatu tehnologiju u ekstraktivnoj metalurgiji olova [2], koja se zasniva na dodavanju metalnog cinka u olovni rastop, pri čemu se usled ograničene rastvorljivosti cinka u olovu (oko 0,6% na 673 K) i selektivne reakcije između cinka i srebra, na površini izdvaja srebrova pena. Od momenta pronalaska, Parkesov postupak odsrebrivanja olova pretrpeo je relativno malo izmena i uz određene modifikacije, do današnjih dana je zadržao primat u rafinacionom procesu proizvodnje olova.

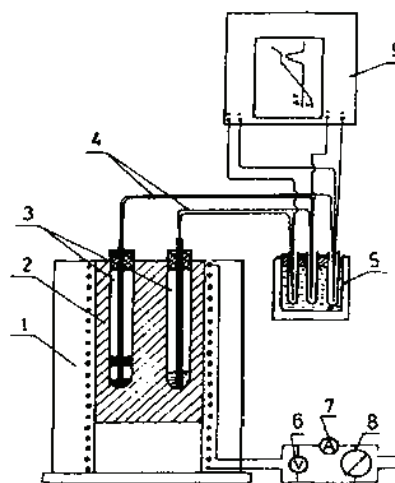
Proces odsrebrivanja olova vezuje se za ternarni sistem Pb-Zn-Ag, što je bio razlog mnogobrojnim istraživanjima, kako sa termodinamičke tačke gledišta, tako i u smislu ispitivanja i utvrđivanja faznog dijagrama stanja, imajući u vidu i teorijski, ali i praktični značaj poznavanja procesa koji se u navedenom sistemu odvijaju.

Termodinamikom Pb-Zn-Ag sistema [3] bavili su se mnogi istraživači, koristeći različite eksperimentalne i analitičke metode [4-12]. Fazni dijagram ovog sistema još uvek nije u potpunosti ispitan, mada ima starijih referenci koje razmatraju problematiku rafinacije – odsrebrivanja olova [2,13-15]. Iz tog razloga su u ovom radu, kao doprinos boljem poznavanju karakteristika Pb-Zn-Ag sistema, prikazani rezultati termodinamičke analize i dodatnog ispitivanja faznog dijagrama korišćenjem savremenih metoda i programskih paketa, kao i neki eksperimentalni rezultati karakterizacije ovih trojnih legura.

EKSPERIMENTALNI DEO

Metode

Eksperimentalna istraživanja u ovom radu obuhvataju ispitivanja termijskih i strukturnih karakteristika korišćenjem diferencijalno-termijske analize (u daljem tekstu DTA) i metalografskim ispitivanjima metodom optičke mikroskopije. Ispitivanje uzoraka metodom DTA izvedeno je na aparaturi prikazanoj na slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz DTA aparature (1 – peć, 2 – bakarni uložak, 3 – vatrostalne epruvete za uzorak i za referentni materijal, 4 – termoelement Ni-Cr, Constantan, 5 – termostat sa ledom, 6 – voltmetar, 7 – ampermetar, 8 – promenljivi transformator, 9 – pisač).

Figure 1. Schematic diagram of the DTA apparatus (1 – furnace, 2 – copper pad, 3 – refractory tubes for sample and reference material, 4 – thermocouple Ni-Cr, Constantan, 5 – thermostat with ice, 6 – voltmeter, 7 – ammeter, 8 – variable transformer, 9 – plotter).

Materijal

Eksperimentalna istraživanja su vršena sa čistim metalnim olovom, srebrom i cinkom p.a. čistoće, a uzorci su

Autor za prepisku: A.M. Mitovski, Tehnički fakultet, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: amitovski@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 15. januar 2010.

Rad prihvaćen: 18. februar 2010.

pripremani topljenjem u indukcionoj peći u inertnoj atmosferi azota, pri brzini zagrevanja 30 °C/min, a za referentni materijal korišćen je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pri pripremi uzoraka za metalografska ispitivanja, kao sredstvo za nagrižanje korišćen je rastvor 30 ml CH_3COOH + 10 ml 9% H_2O_2 . Ispitivanje je vršeno na optičkom mikroskopu EPY tip 2 pri uvećanju 500 \times . U tabeli 1 prikazane su osnovne fizičke karakteristike korišćenih metala.

Tabela 1. Fizičke osobine olova, cinka i srebra
Table 1. Physical properties of lead, zinc and silver

Osobina	Olovo	Cink	Srebro
Atomska masa, g/mol	207,2	65,39	107,87
T_{top} / K	600,6	692,5	1233,8
Gustina, g/cm ³	11,4	7,14	10,5

Uzorci

Za eksperimentalna istraživanja, pripremani su uzorci koji odgovaraju vertikalnom preseku Pb–Zn80Ag20 na faznom dijagramu Pb–Zn–Ag sistema. Podaci o sastavu ispitivanih legura dati su u tabeli 2

TEORIJSKE POSTAVKE

Fazni dijagram Pb–Zn–Ag sistem proračunat je CALPHAD metodom [16,17] primenom optimiziranih termodinamičkih parametara sastavnih binarnih sistema. Osnovni matematički metod korišćen za proračun fazne ravnoteže je ograničena minimizacija Gibbsove energije za datu temperaturu, pritisak i ukupni sastav. Ovakav pristup je uobičajen za sve trenutno dostupne programske pakete za modelovanje termodinamičkih karakteristika i faznih dijagrama višekomponentnih sistema.

Gibbsova molarna energija faze φ može se posmatrati kao:

$$G_m^\varphi = G_{\text{ref}}^\varphi + G_{\text{id}}^\varphi + G_{\text{mag}}^\varphi + G_{\text{p}}^\varphi \dots \quad (1)$$

gde je G_{ref}^φ suma molarnih Gibbsovih energija konstituenata sistema (elemenata, vrsta, jedinjenja, itd.) faze φ , relativno u odnosu na izabrano referentno stanje (obično referentno stanje stabilnog elementa):

$$G_{\text{ref}}^\varphi = \sum_{i=1}^n x_i^0 G_i^\varphi \quad (2)$$

Tabela 2. Sastav ispitivanih uzoraka
Table 2. Composition of the investigated samples

Legura	Maseni sastav, mas%			Molski sastav			m / g		
	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag
L1	98	1.6	0.4	0.944	0.049	0.007	1.1064	0.0169	0.0056
L2	80	16	4	0.578	0.366	0.056	0.8296	0.1659	0.0415
L3	60	32	8	0.339	0.574	0.087	0.5712	0.3046	0.0742
L4	40	48	12	0.186	0.707	0.107	0.3516	0.4219	0.1055
L5	20	64	16	0.079	0.799	0.121	0.1634	0.5229	0.1307

gde je x_i^0 molski udeo komponente i , a G_i^φ molarna Gibbsova energija komponente i , pri čemu je temperaturna zavisnost data kao:

$$G(T) = a + bT + cT \ln T + \sum_i d_i T^n \quad (3)$$

gde su a , b i c konstante, a T temperatura.

Takođe treba uzeti u obzir doprinos Gibbsove energije idealnog slučajnog mešanja n konstituenata kristalne rešetke, u oznaci G_{id}^φ :

$$G_{\text{id}}^\varphi = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i, \quad i=1, \dots, n \quad (4)$$

Član G_{E}^φ predstavlja dopunsku Gibbsovu energiju (tj. energiju „viška“) kojom se opisuje uticaj mešanja pri neidealnim uslovima na termodinamičke karakteristike rastvora [17]:

$$G_{\text{E}}^\varphi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j L_{ij} + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad (5)$$

gde se prvi član u izrazu (5) obično prikazuje preko Muggianu-ovog proširenja Redlich–Kisterovog formalizma [18,19], dok su interakcioni parametri, koji opisuju međusobne interakcije konstituenata, i , j i k , označeni sa L .

Članovi G_{mag}^φ i G_{p}^φ u izrazu (1) odnose se na doprinos magnetne energije i pritiska, redom.

Za konstrukciju faznog dijagrama korišćen je programski paket PANDAT [20].

REZULTATI I DISKUSIJA

Za proračun termodinamičkih karakteristika ternarnog sistema Pb–Zn–Ag prema opisanoj metodologiji, neophodni su polazni podaci o termodinamičkim karakteristikama sastavnih binarnih sistema. Podaci o prisutnim fazama u sistemu preuzeti su iz COST531 baze podataka [21–23] i dati u tabeli 3.

Na slici 2 predstavljen je fazni dijagram vertikalnog preseka Pb–Zn80Ag20 dobijen kalkulacijom po CALPHAD metodologiji, a korišćenjem PANDAT termodinamičkog softvera. Na slici 2 su predstavljeni i eksperimentalno dobijeni rezultati DTA ispitivanja odabranih legura, koje potvrđuju postojanje prekida u rastvorljivosti u celom koncentracionom opsegu. Može se uočiti

dobro slaganje između proračunatih i eksperimentalno dobijenih vrednosti.

Oblast prekida u rastvorljivosti u tečnom stanju zauzima najveći deo trojnog Pb–Zn–Ag sistema, uočava se i na faznom dijagramu ispitivanog preseka. Legure se unutar te oblasti raslojavaju na gornji sloj, bogat cinkom i srebrom – Zn–Ag_{liq}, i teži, olovni sloj – Pb_{liq}.

Termodinamičkom analizom, određena je i aktivnost olova na temperaturama u intervalu od 1000–1200 K, slika 3, sa uporednim prikazom literaturnih podataka.

S obzirom da se radi o sistemu sa izraženim prekidom u rastvorljivosti, koji je karakterističan za celi trojni

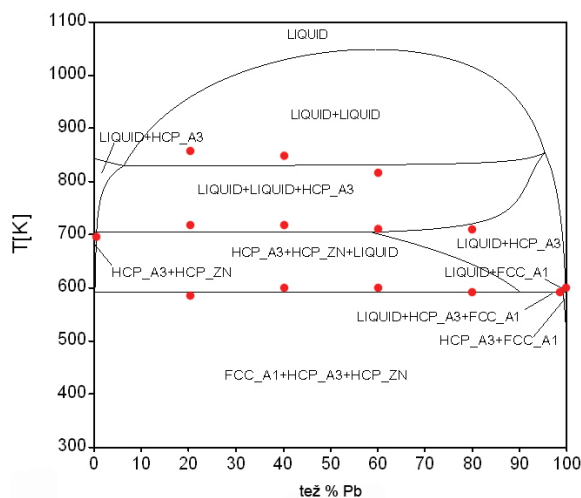
Pb–Zn–Ag sistem (slika 2), može se uočiti da i termodinamičke karakteristike prate ovakvo ponašanje sistema, što je izraženo pozitivnim odstupanjem od Raoult-ovog zakona, ukazujući na odsustvo afiniteta olova u odnosu na druge dve komponente u sistemu. To ujedno i predstavlja teorijsku osnovu za sam tehnološki proces odsrebrivanja olova, gde dodati cink vezuje srebro iz rastopa olova u srebrovu penu raslojavajući se od ostatka olovnog rastopa i omogućavajući na taj način efikasan proces rafinacije.

U tabeli 4 prikazane su proračunate vrednosti parcijalnih molarnih Gibbsovih energija G_{Pb}^m i G_{Pb}^{xs} za olovo na 1000, 1100 i 1200 K.

Tabela 3. Razmatrane faze binarnih sistema, njihovi kristalografski podaci i nazivi u COST 531 bazi

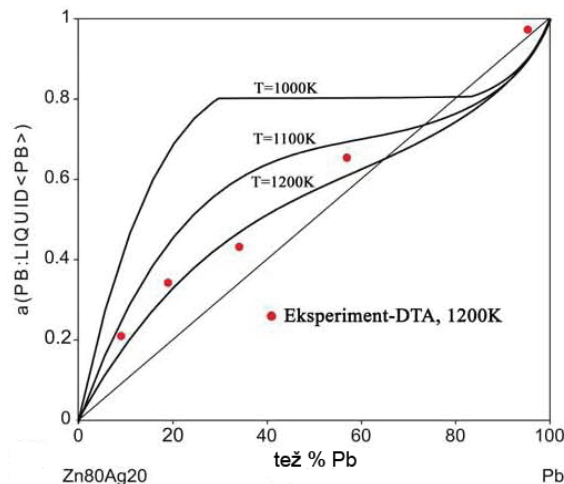
Table 3. Considered binary systems phases, crystallographic data and their names in the COST 531 database

Sistem	Faza	Prototip	Pirsonov simbol	Naziv u COST 531 bazi
Pb–Zn, Pb–Ag, Ag–Zn	Liquid	–	–	LIQUID
Ag–Pb, Pb–Zn	(Ag), (Pb)	Cu	cF4	FCC_A1
Ag–Zn, Pb–Zn	(Zn)	Mg	hP2	HCP_ZN
Ag–Zn	ϵ	Mg	hP2	HCP_A3
	β	W	cI2	BCC_A2
	ζ	AgZn(LT)	hP9	AGZN_ZETA
	γ	Cu ₅ Zn ₈	CI52	AGZN_BRASS



Slika 2. Fazni dijagram Pb–Zn80Ag20.

Figure 2. Phase diagram of Pb–Zn80Ag20.



Slika 3. Komparativni prikaz proračunatih i eksperimentalnih vrednosti aktivnosti olova na ispitivanim temperaturama.

Figure 3. Comparative overview of calculated and experimental values of lead activity at investigated temperatures.

Tabela 4. Vrednosti parcijalnih molarnih Gibbsovih energija (J/mol) na ispitivanim temperaturama

Table 4. Values of partial molar Gibbs energies (J/mol) at investigated temperatures

L	T / K					
	1000		1100		1200	
	G_{Pb}^m	G_{Pb}^{xs}	G_{Pb}^m	G_{Pb}^{xs}	G_{Pb}^m	G_{Pb}^{xs}
L1	–322	157	–469	58	–639	–64
L2	–1855	2702	–2558	2455	–3113	2357
L3	–1855	7138	–3314	6579	–4705	6087
L4	–1855	12129	–4139	11244	–6757	10024
L5	–3085	18018	–7222	15992	–11183	14142

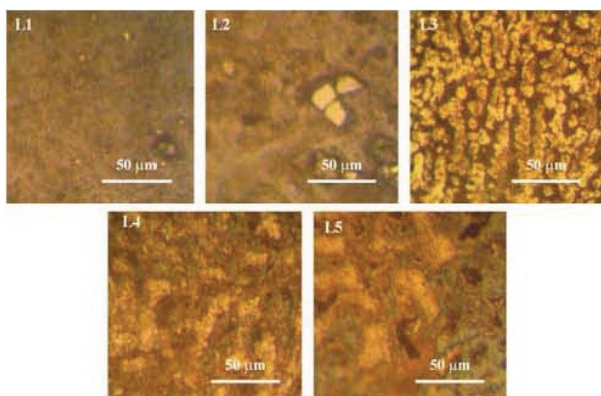
Legure navedenog preseka su dodatno metalografski ispitivane s ciljem karakterizacije strukturnih osobina (slika 4).

Rezultati optičke mikroskopije ispitivanog kvazibinnarnog preseka Pb–Zn80Ag20 pokazuju sledeće:

– uzorak L1 (98 mas% Pb): u strukturi se zapaža dvojni eutektikum ($Pb_{sol}+Zn-Ag_{sol}$) u osnovi primarnih kristala olova (Pb_{sol});

– uzorci L2–L5: struktura se sastoji iz dvojnog eutektikuma ($Pb_{sol}+Zn-Ag_{sol}$) i primarnih kristala $Zn-Ag_{sol}$.

Takođe, zapaža se određena nehomogenost u strukturi, kao posledica raslojavanja koje se javlja u ternarnom Pb–Zn–Ag sistemu, međutim rezultati metalografskih ispitivanja potvrđuju rezultate dobijene definisanjem faznog dijagrama stanja i pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima [24,25].



Slika 4. Rezultati optičke mikroskopije ispitivanih uzoraka.
Figure 4. Optical micrograph of the examined samples.

ZAKLJUČAK

Ternarni sistem Pb–Zn–Ag ima značaj u ekstraktivnoj metalurgiji olova gde su svojstva navedenog sistema koji teži raslojavanju praktično iskorišćena u postupku odsrebrivanja olova. Kao doprinos boljem poznavanju ponašanja ovog sistema, izvršena je komparativna termodinamička analiza i ispitivanje strukture ovog sistema primenom eksperimentalne metode kvantitativne diferencijalno-termijske analize, i termodinamičkih izračunavanja faznog dijagrama i karakterističnih termodinamičkih veličina. Dobijeni rezultati se međusobno relativno dobro slažu i u skladu su sa postojećim literaturnim podacima.

LITERATURA

- [1] K. Bler, Istorija srebra, Gorenjski tisk, Kranj, 1987, str. 9–37.
- [2] M.P. Smirnov, Rafiniranje svinca i prerabotka poluproduktov, Metallurgia, Moskva, 1977.
- [3] D. Živković, Upporedna termodinamička analiza ternarnog sistema Pb–Zn–Ag sa stanovišta odsrebrivanja sirovog olova, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet Bor, 1995.
- [4] O. Kubaschewski, E.L. Evans, C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, 1967.
- [5] V.M. Andreev, F.M. Loskutov, Izv. vuz. Cvetnaja metallurgija **2** (1961) 58.
- [6] D.T. Peterson, T. Kontrimas, J. Phys. Chem. **64** (1960) 362.
- [7] D. Živković, Ž. Živković, Y. Liu, J. Alloys Compd. **265** (1998) 176–184.
- [8] D. Živković, Ž. Živković, RMZ – Min. Metall. **Q41** (1994) 43–49.
- [9] D. Živković, Ž. Živković, RMZ – Min. Metall. **Q.41** (1994) 51–57.
- [10] Ž. Živković, D. Živković, J. Šestak, RMZ – Min. Metall. **Q.42** (1995) 237–244.
- [11] Ž. Živković, D. Živković, D. Pešić, J. Šestak, RMZ – Min. Metall. **Q.42** (1995) 245–249.
- [12] Ž. Živković, D. Živković, J. Šestak, RMZ – Min. Metall. **Q.42** (1995) 251–256.
- [13] E. Henglein, W. Koester, Z. Metallkd. **39** (1948) 391.
- [14] F. Johannsen, K.H. Lange-Eicholz, Erzmetall. **3** (1950) 397.
- [15] W. Seith, G. Helmold, Z. Metallkd. **42** (1951) 137.
- [16] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD (A Comprehensive Guide), Elsevier, London, 1998.
- [17] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- [18] O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem. **40** (1948) 345.
- [19] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, J. Chim. Phys. **72** (1975) 83.
- [20] <http://www.computherm.com/pandat.html>
- [21] A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, COST 531 – Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering, **1** (2008) 29.
- [22] A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, COST 531 – Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering, **1** (2008) 38.
- [23] A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, COST 531 – Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering, **1** (2008) 123.
- [24] A. Paulin, L. Lamut, Metall. **40** (1986) 892.
- [25] A. Paulin, Metall. **41** (1987) 902.

SUMMARY**THERMODYNAMIC ANALYSIS AND PHASE EQUILIBRIA INVESTIGATION IN Pb–Zn–Ag SYSTEM**

Aleksandra M. Mitovski¹, Dragana T. Živković¹, Dragan M. Manasijević¹, Duško M. Minić², Ljubiša T. Balanović¹, Nada D. Štrbac¹

¹University of Belgrade, Technical Faculty, Bor, Serbia

²University of Priština, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia

(Scientific paper)

Physico-chemical processes that take place during the refining process in the extractive metallurgy of lead are associated with the ternary Pb–Zn–Ag system, hence it is necessary to study it from both theoretical and practical aspects. Such an investigation is important from the production point of view, because of the phenomena that occur during desilvering of lead which is one of the important stages in the lead refining process. The connection between the process of lead desilvering and the ternary Pb–Zn–Ag system was the reason for numerous investigations, both from a thermodynamic point of view and in terms of testing and determining the phase diagram, bearing in mind the theoretical and practical importance of knowledge about the processes that take place in the investigated system. The paper presents the results of thermodynamic analysis and investigation of phase equilibria of the Pb–Zn–Ag ternary system using the method of thermodynamic predictions and phase diagrams calculations, respectively, and the experimental results of metallography obtained by optical microscopy. The phase diagram of the vertical section Pb–Zn80Ag20 is presented, obtained by CALPHAD calculation methodology, and using PANDAT thermodynamic software, compared to experimental results obtained by DTA analysis. The results show a pronounced break in solubility, which is characteristic for the entire ternary Pb–Zn–Ag system. Also, it can be noticed that the thermodynamic properties follow the behavior of this system, which is expressed through positive deviation of Raoult's law, pointing to the lack of lead affinity compared to the other two components in the system. The optical microscopy results of the investigated system show the following: 1) sample L1 (98 mass% Pb): the structure of the observed section shows a double eutectic point ($Pb_{sol}+Zn-Ag_{sol}$) which lies in the base of the primary crystals of lead (Pb_{sol}); 2) samples L2–L5: the structure consists of a dual eutectic ($Pb_{sol}+Zn-Ag_{sol}$) and primary crystals $Zn-Ag_{sol}$. Also, certain structural inhomogeneity can be noticed as a consequence of stratification that occurs in the ternary Pb–Zn–Ag system. However, the metallographic investigation confirm the results obtained by defining the phase diagram and mutually agree relatively well in accordance to existing literature data.

Ključne reči: Pb–Zn–Ag sistem • Odsrebrivanje olova • Termodinamičko predviđanje • Optička mikroskopija

Key words: Pb–Zn–Ag system • Desilvering of lead • Thermodynamic prediction • Optical microscopy