

LESZEK BLACHA*

BLEIENTFERNUNG AUS KUPFERLEGIERUNGEN IM PROZESS DER VAKUUMRAFFINATION

ELIMINACJA OŁOWIU ZE STOPÓW MIEDZI W PROCESIE RAFINACJI PRÓŻNIOWEJ

Aktuell werden Vakuumverfahren bei der Erzeugung von Sauerstofffreien Kupfer eingesetzt, das als Ausgangsmaterial in der Elektronik und Elektrotechnik dient. In der Kupfervakuumraffination eine grundlegende Bedeutung hat die Entfernung von Blei. Intensität der Verunreinigungsentfernung erlaubt eine Anwendung von anderen Einsatzmaterialien als Kathodenkupfer für die Erzeugung von Kupfer hoher Reinheit.

Das Kupfervakuumraffinationsverfahren beruht auf der Verdampfung der flüchtigen Komponente des flüssigen Metalls und ist hauptsächlich durch den Massentransport in der Gas- und in der flüssigen Phase determiniert. Die Temperatur und die Druckänderungen in dem Messsystem sowie die hydrodynamischen Bedingungen können bedeutend die kinetische Kontrolle des Prozesses beeinflussen. Ausser dem, die chemische Zusammensetzung der Legierung, besonders Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen, kann die Kontrolle des Verdampfungsprozesses ändern. Feststellung, welcher von diesen Faktoren den grössten Einfluss auf die Verdampfungskinetik hat, verlangt eine Bestimmung der Art der Prozesskontrolle mit Faktoren die die Kontrolle beeinflussen. Alle Voraussetzungen die die kinetische Kontrolle des Verdampfungsprozesses betreffen, fordern genaue Untersuchungen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Vakuumraffinationssuntersuchungen von Kupferlegierungen im Druckbereich 8 bis 1333 Pa und Temperturbereich 1373 bis 1523K durchgeführt. Die untersuchten Legierungen haben bis 2% Gew. Blei, bis 0,5% Gew. Sauerstoff enthalten. Untersuchungen wurden mit Hilfe des Vakuumsofens IS5/III der Firma Leybold Heraeus durchgeführt. Die Ergebnisse dienten der Ermittlung des experimentellen Massendurchgangsfaktor k , also den grundlegenden kinetischen Faktor, der die untersuchte Prozesse charakterisiert. Gleichzeitig wurden die Werte der Durchdringungsfaktoren in der flüssigen Phase β_c sowie die Geschwindigkeitskonstante k der Verdampfung ermittelt. Das hat die Abschätzung der Widerstände in einzelnen Etappen des Prozesses erlaubt. Es wurde auch gleichzeitig die thermodynamische Analyse der Dreikomponentenlösungen Cu-Pb-O mit besonderer Berücksichtigung der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über den Lösungen durchgeführt.

Die durchgeführten Untersuchungen haben nachgewiesen, das der Prozess der Bleientfernung aus Cu-Pb Legierungen im analysierten Temperatur- und Druckbereich eine Diffusionskontrolle beweist. Bei Druck über 80 Pa wurde der untersuchte Prozess durch den Massentransport in der Gasphase determiniert. Im Bereich von 80 bis 10 Pa kann man eine grosse Abhängigkeit des Massendurchgangsfaktors vom Druck feststellen. Das bedeutet, das in diesem Druckbereich eine

* KATEDRA METALURGII, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, 40-019 KATOWICE, UL. KRASIŃSKIEGO 8

Änderung der Prozesskontrolle auftritt und der Widerstand des Massentransport in der Gasphase summiert sich mit dem Widerstand in der flüssigen Phase.

Bestätigung für das ist die Änderung der Aktivierungsenergie in dem Druckbereich. Eine weitere Drucksenkung führt zu einer Verkleinerung des Widerstandes der Masseneindringung in der Gasphase aber zu einer Vergrößerung in der flüssigen Phase. In diesem Druckbereich Werte der Aktivierungsenergie sind nah den Werten der Aktivierungsenergie der Bleidiffusion im flüssigen Kupfer.

Die Analyse der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über den flüssigen Cu-Pb-O (bis 2% Gew. Pb und 0,5% Gew. O) Legierungen, zeigte, das aus der thermodynamischen Sicht, Steigerung der Sauerstoffkonzentration im flüssigen Kupfer eine Möglichkeit der Intensivierung der Bleientfernung schafft. Das ist mit der Tatsache verbunden, das die Sauerstoffsteigerung in der flüssigen Legierung zu einer Steigerung der PbO Partialspannung führt, bei einer geringen Änderung der Pb Partialspannung. Das heisst, das die Bleientfernung in diesem Fall nicht nur über die Verdampfung von metallischen Blei stattfinden kann, aber auch am Weg der chemischen Reaktionen, wobei gasförmiges PbO gebildet wird. Die Ergebnisanalyse eigener Untersuchungen hat nicht den Einfluss der Sauerstoffanwesenheit im flüssigen Kupfer auf die Bleientfernung bestätigt.

W ramach pracy przeprowadzono badania rafinacji próżniowej stopów miedzi w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1373-1523 K. Analizowane stopy zawierały do 2% mas. ołowiu i antymonu a także do 0.5% mas. tlenu. Badania prowadzono przy wykorzystaniu próżniowego pieca IS5/III firmy Leybold Heraeus. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia doświadczalnego współczynnika przenikania masy k , a więc podstawowego parametru kinetycznego charakteryzującego badane procesy. Jednocześnie wyznaczono wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej β_c , jak i stałą szybkości parowania k_p . Pozwoliło to na oszacowanie oporów poszczególnych etapów cząstkowych badanego procesu. Dokonano także analizy termodynamicznej roztworu trójskładnikowego Cu-Pb-O ze szczególnym uwzględnieniem składu równowagowego fazy gazowej nad tym roztworem.

Przeprowadzone badania wykazały, iż proces usuwania ołowiu ze stopów Cu-Pb w analizowanym zakresie temperatur i ciśnienia posiada kontrolę dyfuzyjną. Przy ciśnieniach powyżej 80 Pa badany proces determinowany jest transportem masy w fazie gazowej. W zakresie ciśnień od 80 do 10 Pa obserwuje się silną zależność współczynnika przenikania masy od ciśnienia. Oznacza to, że w tym zakresie ciśnień następuje zmiana kontroli procesu, a opory transportu masy w fazie gazowej nakładają się na opory w fazie ciekłej. Potwierdzeniem tego jest zmiana wartości energii aktywacji procesu obserwowana dla tego zakresu ciśnień. Dalsze obniżenie ciśnienia w sposób wyraźny zmniejsza udział oporu wnikania masy w fazie gazowej, przy wzroście oporu wnikania w fazie ciekłej. W tym zakresie ciśnień wartości energii aktywacji procesu zbliżone są do wartości energii aktywacji dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi.

Analiza równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu-Pb-O (do 2% mas. ołowiu i 0.5% mas. tlenu), wykazała że z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwości intensyfikacji procesu usunięcia z niej ołowiu. Wiąże się to z faktem, iż wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje znaczne zwiększenie wartości prężności cząstkowej tlenku PbO, przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności ołowiu. Oznacza to, że proces usunięcia ołowiu może być realizowany w tym przypadku nie tylko na drodze odparowania ołowiu metalicznego ale także na drodze odparowania tlenku PbO. Analiza wyników własnych badań nie wykazała jednakże wpływu zawartości tlenu w ciekłej miedzi na stopień usunięcia z niej ołowiu.

1. Einleitung

Im Prozess der Kupfervakuumraffination eine hauptsächliche Bedeutung hat die Entfernung von Antimon, Blei und Arsen. Intensivierung dieses Prozesses kann bei Erzeugung von Kupfer hoher Reinheit erlauben, andere Einsatzmaterialien als Katodenkupfer verwenden wie zum Beispiel Sauerstoffreieskupfer oder Blisterkupfer.

Die ersten Literaturangaben über diese Probleme stammen aus den Jahren 1960-1970 [1-10]. Allgemein kann man feststellen, dass in den Angaben nur Ergebnisse der Konzentrationsänderung der entfernten Beimischungen vorgestellt wurden. Oft fehlt an Informationen über die chemische Zusammensetzung der Legierungen, Zeitdauer des Prozesses oder auch über die Art der Vakuumaggregate sowie Tiegel. Das erlaubt keine genaue Analyse der Ergebnisse durchzuführen.

Die ersten Angaben über die Kinetik der Bleientfernung aus flüssigem Kupfer im Raffinationsprozess bei gesenktem Druck stammen von Ohno aus dem Jahr 1976 [11]. Er hat die Geschwindigkeit der Bleientfernung aus synthetischen Kupferlegierungen bei gleichzeitigen Schwefeleinfluss auf diesen Prozess untersucht. Auf der Basis der Ergebnisse wurden die experimentelle Massendurchdringungsfaktoren ermittelt. Ohno hat auch die Masseneindringungsfaktoren in der flüssigen und in der Gasphase abgeschätzt, was die Bestimmung der Etappe die den untersuchten Prozess determiniert erlaubt hat. Nach diesem Autor, der Prozess der Bleientfernung aus Cu-Pb Legierungen charakterisiert sich mit einer gemischten Kontrolle und ist durch den Massentransport in der Gasphase sowie durch die Verdampfungsgeschwindigkeit determiniert. Der selbe Autor hat im Jahr 1977 [12] Ergebnisse über den Einfluss der Legierungsmischung auf die Geschwindigkeit der Verunreinigungsentfernung vorgestellt. Es wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Mischgeschwindigkeit geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Verunreinigungsentfernung aus Kupfer hat.

In weiteren Literaturangaben von Ozberk und Guthrie [13-14] wurde erwiesen, dass der Prozess der Bleiverdampfung aus Kupfer hauptsächlich durch den Massentransport in der Gasphase kontrolliert ist. Jedoch die Drucksenkung im System zu ca. 8 Pa und Temperaturerhöhung über 1623 K führen zu einer Änderung der Kontrolle des Prozesses. Unter den Bedingungen, wurde der Verdampfungsprozess durch den Massentransport in der flüssigen sowie Gasphase kontrolliert.

Die Literaturanalyse über die Möglichkeit der Bleientfernung aus flüssigen Kupfer zeigt, dass nur Ohno und Ozberk mit Guthrie eine Probe der kinetischen Analyse durchgeführt haben. Man muss jedoch andeuten, dass diese Autoren haben die Untersuchungen im sehr kleinen Druck und Temperaturbereich analysiert. Darüber hinaus, Ohno und Ozberk, bei der Ermittlung des Masseneindringungsfaktors in der induktiv gemischten flüssigen Phase, haben angenommen, dass die Metallgeschwindigkeit bei der Oberfläche konstant ist, was nicht der Wahrheit entspricht.

8	[10]	Blisterkupfer	Sauerstoff 0,034÷0,62 Blei 0,2÷0,29	Elektrischer Widerstan- ofen	0,6–6	1200	2273	133–267	27–64	**
9	[3]	Katoden-kupfer	*	*	25	1800	1423–1573	< 0,013	50	**
10	[15, 16]	Blisterkupfer Katoden-kupfer, Anoden-kupfer (Angereicher t mit Pb)	Sauerstoff 0,12–0,14 Blei 0,027–0,33	Induktionsofen	34	7200	1423–1523	8–40	< 95	1,5–4,5

* - *Es fehlen Angaben in der Literatur*

** - *Es wurde nicht analysiert*

In der Literatur fehlen auch thermodynamische Angaben über Sauerstoffeinfluss im Kupfer auf die Geschwindigkeit der Verunreinigungsverdampfung. In der Tabelle 1 wurden Parameter und Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen der Bleiverdampfung aus flüssigen Kupfer im Prozess der Vakuumraffination vorgestellt.

2. Untersuchungsmateriale

Die Untersuchungen wurden auf synthetischen Cu-Pb und Cu-Pb-O Legierungen durchgeführt. Diese Legierungen hat man durch das Schmelzen von Kupfer und Legierungszutaten im Induktionsofen unter einer Argonatmosphäre erzeugt. Die Sauerstoffhöhung in der Schmelze erfolgte durch Zugabe von Kupferoxid I (Cu_2O). In der Tabelle 2 wurde die chemische Zusammensetzung der Proben vorgestellt.

TABELLE 2

Chemische Zusammensetzung der Proben

Nr.	Legierungsart	Zusammensetzung % Gew.							
		Pb	S	O ₂	Ni	As	Sb	Fe	Cu
1	Cu-Pb Legierung	bis 2,0							Rest
2	Cu-Pb-O Legierung	bis 2,0		bis 0,5					Rest

3. Apparatur und Methodik der Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden im Induktionsofen IS/III der Firma Leybold Heraeus (Leistung 100 kW, Frequenz 4 Hz) durchgeführt. Die Vakuumkammer des Ofens (Durchmesser 1m, Höhe 0,95m) aus rostfreiem Stahl hatte ein Kühlsystem. Die Schmelzspule erlaubte einen Tiegel von Volumen 0,05 m³ anzuwenden. In die Vakuumkammer, über eine Auslaufschürre hat man die Zugaben eingeführt. Ausser dem, war die Kammer mit einer Schleuse für Probenahme, ein Thermoelement und ein Observationsfenster ausgerüstet. Für Temperaturmessung wurde ein Thermoelement Pt-PtRh10 angewendet. Das Ofenvakuumsystem war mit einer Rotationspumpe, einer Diffusionspumpe und einer Roots-pumpe ausgerüstet. Die Druckmessung hat über einen Thermovac T201-Messer (760-10 Tr) stattgefunden.

Alle Schmelzungen wurden in SiC- Tiegel (gebunden mit Siliziumnitrid) und in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ Tiegel durchgeführt. Die $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ Tiegel hat man in Proben eingesetzt, in deren der Einfluss des Sauerstoffes auf die Bleiverdampfungsgeschwindigkeit aus Cu-Pb Legierungen untersucht wurde. Eine Legierungsprobe bestimmter Masse wurde in einen Tiegel eingeführt und in einer Argonatmosphäre geschmolzen. Später schaltete man das Vakuumsystem an. Die Rotationspumpe hat die ganze Zeit gearbeitet, die Roots-pumpe nur periodisch. In bestimmten Zeitabschnitten wurden Proben entnommen. Die Schmelzzeit betrug 1800 s. Blei in den Proben wurde mittels einem Spektrometer Perkin-Elmer

analysiert, der Sauerstoff-mittels Reduktion mit Kohle in einer Argonatmosphäre und späterer Detektion des CO in Infrarot (Apparat LECO).

4. Bereich der Untersuchungen und Parameter

Alle Untersuchungen wurden in zwei Serien durchgeführt. Die erste umrahmte die Bleiverdampfungs geschwindigkeit aus flüssigen Cu-Pb Legierungen. Diese Serie wurde mit dem Symbol CuPb bezeichnet. Die zweite Serie hatte als Ziel, den Sauerstoffeinfluss in der Cu-Pb-O Legierung auf die Bleientfernung beschreiben. Diese Serie wurde mit dem Symbol CuPbO bezeichnet. In allen Serien hat man ähnliche Bezeichnungen der Untersuchungen angenommen dh. Symbol der Serie, die Temperatur (K), der Druck sowie der Blei – und Sauerstoffgehalt (% Gew.) in der Legierung am Anfang der Untersuchung. ZB. das Symbol CuPb1373-133-0,19 bedeutet, das die Untersuchung wurde bei 1373 K, 133 Pa und bei einem 0,19% Pb – Gehalt am Anfang durchgeführt.

TABELLE 3

Zusammenstellung der Parameter

Nr	Serie	Temperatur, K	Druck, Pa	Chem. Zusammensetzung am Anfang, % Gew.	Probenmasse, g	$F/V_m, *, m^{-1}$
1	CuPb	1373 – 1523	8 – 1333	bis 2% Pb	5000	12.34 + 12.56
2	CuPbO	1373 – 1523	8 – 1333	bis 2% Pb, bis 0,5% O	5000	12.34 + 12.56

F – Verdampfungs oberfläche

V – Volumen des Bades

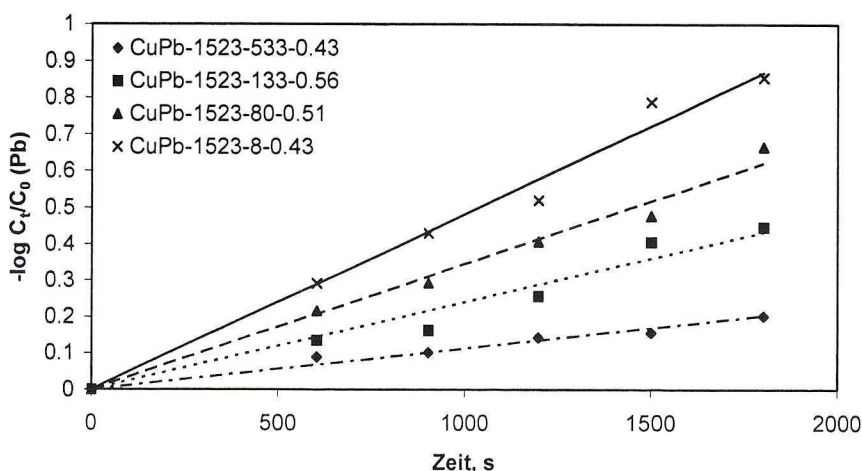


Abb. 1. Bleikonzentrationsänderungen in flüssigen Cu-Pb Legierungen im Vakuumschmelzen bei 1523 K

Die Zusammenstellung aller Parameter ist in der Tabelle 3 vorgestellt. Als Verdampfungsoberfläche wurde die Tiegeldurchschnittsoberfläche angenommen (0,1m).

Auf dem Abb. 1 wurden beispielweise Bleikonzentrationsänderungen in CuPb Legierungen von der Zeitabhängigkeit gezeigt.

5. Ergebnisse

5.1. Ermittlung des Massendurchdringungsfaktors

Entfernung eines metallischen Komponenten aus flüssiger Legierung im Prozess der Verdampfung in einem Vakuumraffinierungsverfahren findet über 3 Etappe (Abb.2) statt:

- Transport des Komponenten i aus dem Volumen der flüssigen Phase zu Phasenoberflächengrenze.
- Verdampfung des Komponenten i aus der Phasenoberflächengrenze in die Gasphase (physikalische Umwandlung auf der Oberflächengrenze, in diesem Fall-Übergang aus der flüssigen in die Gasphase).
- Transport des gasförmigen Komponenten i von der Zwischenphasenoberfläche in die Gasphase.

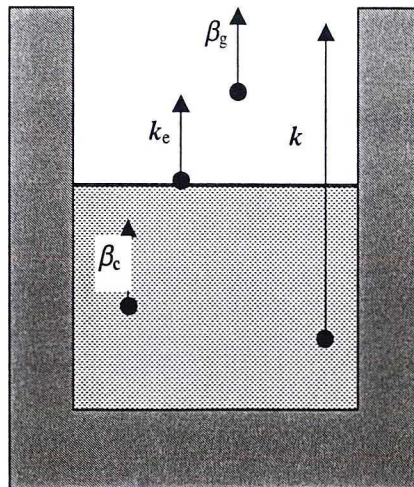


Abb. 2. Schema der Metallverdampfung aus einer Legierung. Massendurchdringungsfaktor k , Masseneindringungsfaktor in der flüssigen Phase β_c , Gasphase β_g und Konstante k_c der Verflüchtigungsgeschwindigkeit

Eine physikalische Umwandlung an der Zwischenphasenoberfläche-Flüssigkeit-Gas, kann man folgend vorstellen:



wo: $[Me]_l$ – Komponente in der flüssigen Phase,
 $(Me)_g$ – Komponente in der Gasphase.

Den Massentransportfaktor bei dem Übergang aus der flüssigen in die Gasphase wird folgend vorgestellt:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{k_e} + \frac{n}{\beta_g}, \quad (2)$$

wo: β_c und β_g – Massentransportfaktoren entsprechend in der flüssigen und in der Gasphase,
 k_e – Konstante der Verflüchtungsgeschwindigkeit,
 n – Konzentrationsumrechnungsfaktor.

Die Verunreinigungsentfernung bei dem Induktionsvakuumschmelzen ist allgemein als Reaktion der ersten Reihe angenommen [7-10]. Aus diesem Grunde, die gemeinsame Geschwindigkeit dieses Prozesses beschreibt die Gleichung:

$$\frac{dC_i}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot C_i \quad (3)$$

in integralen Form:

$$\int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i} = -k \cdot \frac{F}{V} \int_0^t dt \quad (4)$$

nach der Integration:

$$2,303 \log \frac{C_i^t}{C_i^0} = -k \frac{F}{V} (t - t_0), \quad (5)$$

wo: k – Massendurchdringungsfaktor des Verdampfungsprozesses oder der gesamte Massentransportfaktor, m/s,
 C_i^0 und C_i^t – Komponentenkonzentration im Bad am Anfang und nach der Zeit t , %Gew.
 F – Oberfläche des Bades, m²,
 V – Volumen des flüssigen Metalls, m³,
 $(t-t_0)$ – Zeitdauer des Prozesses, s.

Der Massendurchdringungsfaktor für die Bleientfernung aus flüssigen Kupfer wurde aus der Gleichung (5) bezeichnet, in der man den Richtungswinkel vom dem Diagramm der Konzentrationsänderung des Verdampften Komponente ($\log C_i^t/C_i^0$) gegenüber der Zeit entnahm. Die Werte des Massendurchdringungsfaktor für den untersuchten Verdampfungsprozess aus der Gleichung (5) berechnet, sind in der Tabelle 5 vorgestellt.

5.2. Ermittlung des Masseneindringungsfaktors in der flüssigen Phase

Machlin [19] hat ein Model bearbeitet, dass die Ermittlung des Masseneindringungsfaktors für ein metallisches Bad mit Induktionsmischung erlaubt. Das Prinzip des Models beruht auf der Grunlage, dass das Bad verschiebt sich tangential wie ein steifes Medium entlang der Oberfläche Bad-Gas oder Tiegel und das Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu der Oberfläche fast Null ist. Das Bad erhebt sich zum Zentrum des Tiegels, flüsst radial zu Tiegelwand und weiter entlang der Tiegelwand nach unten. In Übereinstimmung mit diesem Model, den Masseneindringungsfaktor bezeichnet folgende Abhängigkeit:

$$\beta_c = \left(\frac{8D_{AB} \cdot v_m}{\pi \cdot r_m} \right)^{0,5}, \quad (6)$$

wo: v – Geschwindigkeit der Strömung an der Metalloberfläche, m/s^{-1} ,
 r – Radius des Metallbades, m .

Die Geschwindigkeit v_m ist nach Machlin von elektrischen Parameter und der Grösse des Ofens gering abhängig. Für Aggregate bis zu 1 T beträgt sie ca. $0,1 m/s^{-1}$ [19]. Eine Modifikation des Machlins Models gab Harris in seiner Arbeit [17]. Sie hat folgende Form:

$$\beta_c = 1,11 \cdot 10^{-7} \cdot \left[\frac{F}{V} \cdot f \right]^{1/4} \cdot T \cdot r_m^{1/2} \cdot \exp \left(- \frac{2515}{T} \right), \quad (7)$$

wo: f – Frequenz des Induktionsofen, Hz,
 F – Oberfläche des Bades, m^2 ,
 V – Volumen des Bades, m^3 .

Sie berücksichtigt u.a. Einfluss der elektrischen Parameter des Induktionsofen auf die Metallströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche. Die Abhängigkeit (7) hat Harris, durch die Berücksichtigung in der Machlins-Gleichung, der Formel für die Geschwindigkeit des Metalls mit Induktionmischung in Form:

$$v_m = v_0 \cdot \left(T^4 \cdot \frac{F}{V} \cdot f \right)^{1/2} \cdot r^2 \quad (8)$$

erhalten,

wo: v_0 – Konstante, $m^{-1/2}K^{-2}s^{-1/2}$.

Wegen der Tatsache, dass die Feststellung Machlins von dem gringen Einfluss der elektrischen und geometrischen Parameter des Induktionsofen auf die Geschwindigkeit v_m wurde nicht bestätigt [20-25], für die Ermittlung des Masseneindringungsfaktor β_c wurde Abhängigkeit (7) verwendet, nach einer Modifikation, die mit der Grösse des Diffusionsfaktors D_{AB} verbunden ist:

$$\beta_c = 2,55 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{F}{V} \cdot f \right)^{1/4} \cdot T \cdot r_m^{1/2} \cdot D_{AB}^{1/2}. \quad (9)$$

Die in den Berechnungen verwendeten Werte der Bleidiffusionsfaktoren im flüssigen Kupfer sind in der Tabelle 4 vorgestellt.

Werte des Masseneindringungsfaktor in der flüssigen Phase des untersuchten Verdampfungsprozesses die auf der Basis der Gleichung (10) berechnet wurden, sind in den Tabellen 5 und 6 vorgestellt.

TABELLE 4

Faktoren der Selbstdiffusion von Kupfer und Blei sowie Bleidiffusionsfaktoren in flüssigen Kupfer

Temperatur, K	$D_{\text{Cu}} \cdot 10^8,$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Pb}} \cdot 10^8,$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Pb-Cu}} \cdot 10^8,$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
1373	0.413	1.816	1.815
1423	0.475	1.927	1.914
1473	0.552	2.023	2.021
1523	0.596	2.137	2.126

5.3. Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante

Zu der Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante wurde die Abhängigkeit aus den Untersuchungen von Knudsen, Langmuir und Hertz [26] angewendet:

$$k_e = \frac{\alpha \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_p}{\rho_p \sqrt{2\pi} \cdot R \cdot T \cdot M_i}, \quad (10)$$

wo: p – Gleichgewichtsdruck des Komponenten i über dem reinen Metall, Pa,

γ – Aktivierungsfaktor des Komponenten i in der Lösung,

M – Metallmolmasse des Hauptkomponenten, g Mol⁻¹,

ρ_p – Dichte des Hauptkomponenten, g/m⁻³,

X_i – Molbruch des Komponente i in der Lösung,

α – Verdampfungskonstante.

Um den Faktor k aus der Gleichung (11) berechnen, wurde angenommen, dass $\alpha = 1$ [26]. Die Werte der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante die aus der Gleichung (10) berechnet wurden, sind in der Tabelle 5 vorgestellt.

Massendurchdringungs- und Eindringungsfaktoren des Blei in der flüssigen Phase und Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante des Blei (Serie CuPb)

Nr.	Symbol	Massendurchdringungsfaktor, $k \cdot 10^6$, m s^{-1}	Masseneindringungsfaktor in der flüssigen Phase, $\beta_c \cdot 10^6$, m s^{-1}	Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante $k_v \cdot 10^6$, m s^{-1}
1	2	3	4	5
1	CuPb-1373-1333-0.36	3.82	157	259.6
2	CuPb-1373-1333-1.19	3.61	157	257.6
3	CuPb-1373-1333-0.34	3.39	157	259.7
4	CuPb-1373-1333-1.11	3.74	157	257.8
5	CuPb-1373-1333-1.51	3.58	157	256.8
6	CuPb-1373-533-0.32	11.72	157	259.7
7	CuPb-1371-533-0.56	11.35	157	259.1
8	CuPb-1373-533-1.12	11.46	157	257.8
9	CuPb-1373-133-0.40	16.23	157	259.5
10	CuPb-1371-133-0.58	16.3	157	259.1
11	CuPb-1373-133-0.28	16.96	157	259.8
12	CuPb-1371-80-0.41	27.32	157	259.5
13	CuPb-1371-80-0.59	27.14	157	259.1
14	CuPb-1371-80-1.14	25.85	157	257.7
15	CuPb-1371-27-0.33	52.62	157	259.7
16	CuPb-1373-27-0.63	41.44	157	259.0
17	CuPb-1371-27-1.23	42.72	157	257.5
18	CuPb-1371-8-0.024	50.97	157	260.4
19	CuPb-1373-8-0.085	54.27	157	260.3
20	CuPb-1423-1333-0.90	6.98	167	437.4
21	CuPb-1423-1333-1.21	7.16	167	435.7
22	CuPb-1423-533-0.41	15.91	167	440.0
23	CuPb-1423-533-0.59	15.21	167	439.0
24	CuPb-1423-533-1.36	14.84	167	434.9
25	CuPb-1423-133-1.19	32.66	167	435.8
26	CuPb-1423-133-0.40	33.03	167	440.0
27	CuPb-1423-80-0.36	52.04	167	440.3
28	CuPb-1423-80-0.73	38.75	167	438.3

29	CuPb-1423-80-1.12	40.23	167	436.2
30	CuPb-1423-27-0.28	55.18	167	440.7
31	CuPb-1423-27-0.63	55.54	167	438.8
32	CuPb-1423-27-1.43	55.18	167	434.5
33	CuPb-1423-8-0.063	60.71	167	441.9
34	CuPb-1423-8-0.49	67.35	167	439.6
35	CuPb-1423-8-0.103	60.53	167	441.6
36	CuPb-1473-1333-0.038	13.29	178	722.7
37	CuPb-1473-1333-1.45	13.7	178	707.6
38	CuPb-1473-1333-1.95	14.28	178	702.3
39	CuPb-1473-533-0.37	19.1	178	719.2
40	CuPb-1473-533-0.63	19.1	178	716.4
41	CuPb-1473-533-0.81	20.58	178	714.5
42	CuPb-1473-133-0.52	39.12	178	717.6
43	CuPb-1473-133-0.79	40.98	178	714.7
44	CuPb-1473-133-0.49	42.09	178	717.9
45	CuPb-1473-133-0.086	48.02	178	722.2
46	CuPb-1473-133-1.24	38.44	178	709.9
47	CuPb-1473-80-0.43	54.14	178	718.5
48	CuPb-1473-80-1.01	55.25	178	712.3
49	CuPb-1473-80-1.46	52.84	178	707.5
50	CuPb-1473-27-0.62	70.09	178	716.5
51	CuPb-1473-27-0.98	68.42	178	712.6
52	CuPb-1473-27-1.56	68.05	178	706.4
53	CuPb-1473-8-0.022	82.14	178	722.9
54	CuPb-1473-8-0.19	82.14	178	721.1
55	CuPb-1473-8-0.013	74.72	178	723.0
56	CuPb-1473-8-1.19	71.57	178	710.4
57	CuPb-1473-8-0.98	76.76	178	712.6
58	CuPb-1523-1333-0.78	13.32	188	1128.0
59	CuPb-1523-1333-1.27	12.76	188	1118.4
60	CuPb-1523-533-0.16	19.25	188	1140.2
61	CuPb-1523-533-0.43	21.1	188	1134.9
62	CuPb-1523-533-0.76	19.62	188	1128.4

63	CuPb-1523-133-1.12	43.36	188	1121.3
64	CuPb-1523-133-0.56	45.04	188	1132.3
65	CuPb-1523-80-0.51	64.47	188	1133.3
66	CuPb-1523-80-0.93	65.97	188	1125.1
67	CuPb-1523-80-1.78	68.59	188	1108.3
68	CuPb-1523-27-0.19	80.36	188	1139.6
69	CuPb-1523-27-0.29	84.47	188	1137.7
70	CuPb-1523-27-0.76	78.3	188	1128.4
71	CuPb-1523-8-0.98	92.51	188	1124.1
72	CuPb-1523-8-1.13	94.56	188	1121.1
73	CuPb-1523-8-1.58	91.57	188	1112.3
74	CuPb-1523-8-0.43	90.08	188	1134.9
75	CuPb-1523-8-0.28	96.99	188	1137.9
76	CuPb-1523-8-0.11	91.01	188	1141.2

5.4. Abschätzung des Massentransportwiderstandes in der Gasphase

Keiner von den bekannten hydrodynamischen Modellen, die zur Beschreibung des Massentransportes in der Gasphase β_g angewendet werden, erlaubt den Massentransportfaktor für das benutzte Messsystem zu ermitteln. Auch in der Literatur fehlen Kriteriumsgleichungen, die die Faktoren ermitteln erlauben. Aus diesem Grunde hat man in dieser Arbeit auf die Abschätzung des Masseneindringungsfaktors in der Gasphase verzichtet. Es wurde nur der Widerstand des Massentransport in der Gasphase (β_g) aus der folgenden Gleichung abgeschätzt:

$$\frac{1}{\beta_g} = \frac{1}{k} - \frac{1}{\beta_c} - \frac{1}{k_e}. \quad (11)$$

6. Ergebnisdiskussion

6.1. Geschwindigkeit der Bleientfernung aus flüssigen Cu-Pb Legierungen

Bei der Analyse der Temperatur – und des Druck Einflusses auf die Geschwindigkeit der Bleientfernung aus Cu-Pb Legierungen, kann man feststellen, dass die Temperaturerhöhung von 1373 K auf 1523 K und die Drucksenkung von 1333 zu 8 Pa eine Erhöhung des Bleimassendurchdringungsfaktor um 28 mal bei gleichzeitiger Erhöhung der Bleientfernung von 6 auf 90% verursacht. Die erhaltenen Werte der Massendurchdringungsfaktoren

im Bereich $3 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, sind in guter Übereinstimmung mit ähnlichen Daten anderer Autoren, die den Prozess der Verunreinigungsverflüchtung aus flüssigen Legierungen, unter gesenkten Druck untersucht haben (Tabelle 6).

TABELLE 6

Werte der experimentalen Massendurchdringungsfaktoren

Nr.	Hauptkomponente	Verdampfungselement	Temperaturbereich, K	Druckbereich Pa	Massendurchdringungsfaktor, m s^{-1}	Autor
1	Fe	Mn	1873	0,1-1,0	$8,4 \cdot 10^{-5}$	Ohno [27]
2	Fe	Cu	1873	0,1-1,0	$4,8 \cdot 10^{-5}$	
3	Fe	Sn	1873	0,1-1,0	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
4	Fe	Cr	1873	0,1-1,0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	
5	Cu	Bi	1423-1623	8,0-13,0	$1,0-3,0 \cdot 10^{-5}$	Obzerek Guthrie [13, 14]
6	Cu	Pb	1423-1623	8,0-13,0	$1,5-4,5 \cdot 10^{-5}$	
7	Cu	Bi	1473-1573	0,1-1,0	$0,8-3,0 \cdot 10^{-4}$	Ohno [11, 12]
8	Cu	Pb	1473-1573	0,1-1,0	$1,0-3,0 \cdot 10^{-4}$	
9	Cu	Bi	1445-1578	3,0-27,0	$0,2-1,7 \cdot 10^{-4}$	Harris [17, 18]
10	Cu	As	1445-1578	3,0-27,0	$0,2-4,0 \cdot 10^{-5}$	
11	Cu	Bi	1530-1740	7,0-125,0	$1,2-1,8 \cdot 10^{-4}$	Danovitch [8]
12	Cu	Pb	1373-1523	8,0-1333,0	$3,0-9,0 \cdot 10^{-5}$	Die beschriebene Arbeit

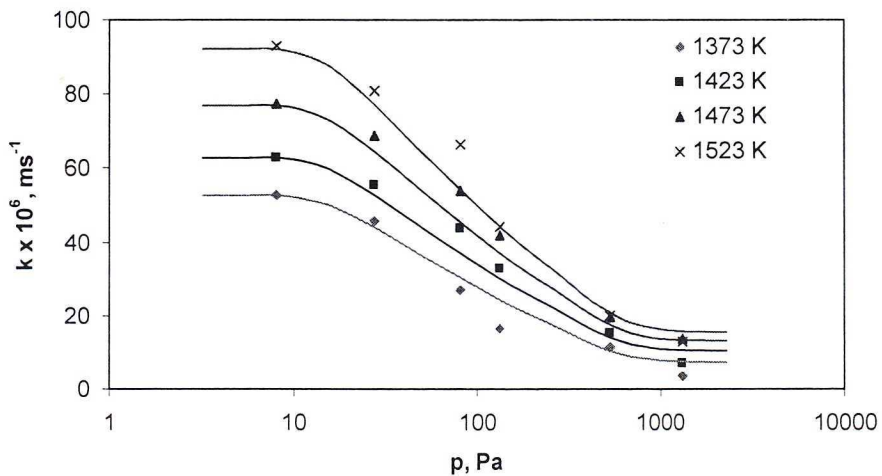


Abb. 3. Änderung des Bleimassendurchdringungsfaktors im Vakuumraffinationsverfahren der Cu-Pb Legierungen

Die Ergebnissanalyse der Massendurchdringungsfaktoren zeigt einen bedeutenden Einfluss des Druckes auf die Bleientfernung. Es wurde festgestellt, das im Bereich ober 100 Pa der Wert des Massendurchdringungsfaktors ändert sich gering mit der Änderung des Druckes im System. Bei der Senkung des Druckes von 100 auf 30 Pa, tretet eine bedeutende Erhöhung seines Wertes auf, und für Druck unter 30 Pa ist sein Wert ziemlich stabil. Das zeigen die Daten auf der Abb. 3.

Die erhaltenen Werte der Massendurchdringungsfaktoren k und Faktoren β_c und β_g für die durchgeführten Untersuchungen reihen sich folgend:

$$k_{pb} < \beta_c < k_e. \quad (12)$$

Für den Druckbereich 133 bis 1333 Pa in dem untersuchten Temperaturbereich wurde die Bleientfernung durch den Massentransport in der Gasphase determiniert. Der Masseneindringungswiderstand in der Gasphase (β_g) in diesem Druckbereich betrug über 70% des gesamten Widerstandes des untersuchten Prozesses ($1/k$). Eine weitere Drucksenkung bis zu 8 Pa zeigt einen deutlichen Rückgang des Widerstandes in der Gasphase (<40%), bei einer Steigerung des Widerstandes in der flüssigen Phase >50% (Abb. 4-5). Für alle durchgeführten Untersuchungen dieser Serie, der summarische Massentransportwiderstand betrug >80% des gesamten Widerstandes des untersuchten Prozesses.

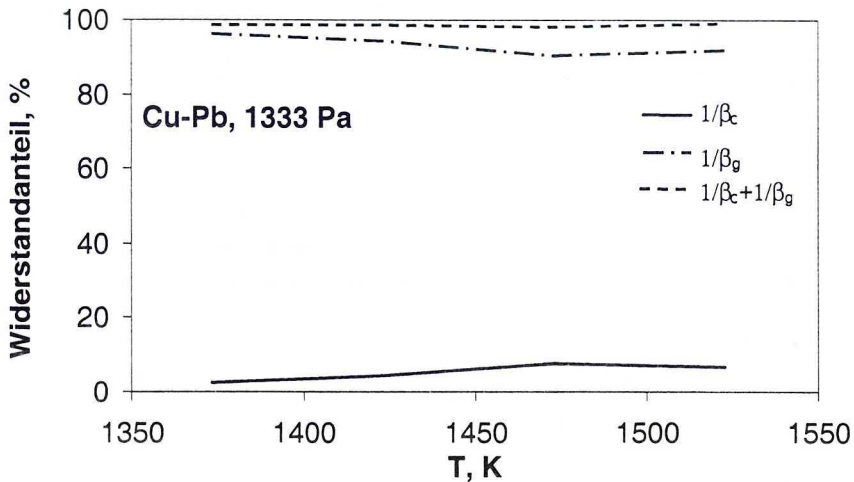


Abb. 4. Widerstandsanteil in der Gasphase ($1/\beta_g$), in der flüssigen Phase ($1/\beta_c$) sowie des summarischen Massentransportwiderstandes ($1/\beta_c + 1/\beta_g$) im gesamten Widerstand des Bleiverdampfungsprozesses aus Cu-Pb Legierungen (Untersuchungen bei 1333 Pa)

Die erhaltene absolute Werte der Aktivierungsenergie für Untersuchungen unterhalb 30 Pa sind auf dem Niveau 60 kJ Mol^{-1} . Für Diffusionsprozesse die in der flüssigen Phase stattfinden, die Aktivierungsenergie hat Werte von 20 bis 100 kJ Mol^{-1} [27]. Das bestätigt die Folgerung, dass im Druckbereich unterhalb 30 Pa, der Prozess der Bleiverflüchtung aus flüssigen Cu-Pb Legierungen durch den Massentransport in der flüssigen Phase determiniert ist.

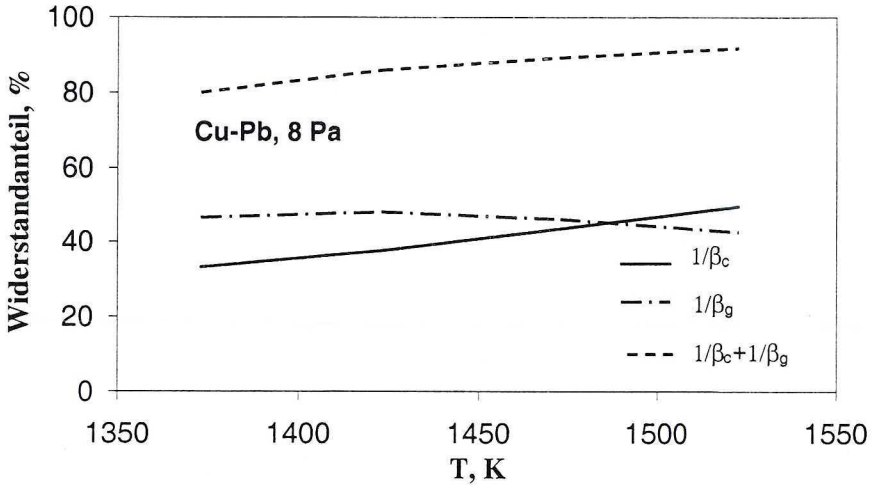


Abb. 5. Widerstandsanteil in der Gasphase ($1/\beta_g$), in der flüssigen Phase ($1/\beta_c$) sowie des summarischen Massentransportwiderstandes ($1/\beta_c + 1/\beta_g$) im gesamten Widerstand des Bleiverdampfungsprozesses aus Cu-Pb Legierungen (Untersuchungen bei 8 Pa)

6.2. Sauerstoffeinfluss aus dem flüssigen Kupfer auf den Prozess der Bleiverflüchtung

Um den Einfluss des Sauerstoffes aus dem flüssigen Kupfer auf die Bleientfernung beurteilen, hat man Untersuchungen der Vakuumraffination von Cu-Pb-O Legierungen mit 2% Gew. Pb und 0,5% Gew. O durchgeführt. Die Proben wurden in Temperaturen 1473 und 1523 K und bei Druck von 8 und 133 Pa geleitet. Gleichzeitig hat eine thermodynamische Analyse des Cu-Pb-O Systems mit Berücksichtigung des Gleichgewichtszustand der Gasphase über den flüssigen Legierungen stattgefunden.

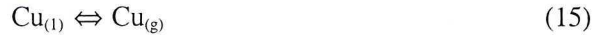
TABELLE 7

Parameter der Gleichung (18), die die freie Standardenthalpie der Verflüchtungsreaktionen beschreiben

Reaktion	Gleichungsparameter (18)			
	A_i	B_i	C_i	Autor
$\text{Cu}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(g)}$	314255	-111,9755	-	[30]
$\text{Pb}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(g)}$	190150,62	-136,9791	5,67833	[31]

Die Analyse der Thermodynamik der Gasphase im Cu-Pb-O System hat Daten über die Partikelart die in dieser Phase auftreten, sowie Daten über Gleichgewichtskonstante der Reaktion und Beschreibung der Komponententhermodynamik in den Phasen des Systems gefordert. Im Falle des Kupfers, in der Gasphase, in wesentlichen Mengen treten nur Partikeln des Monomer $\text{Cu}_{(g)}$ auf. Die Angaben bei Bleiverflüchtung weisen auf einen Bleimonomer in der Gasphase hin [28]. Bei Sauerstoffanwesenheit in der Gasphase, können $\text{PbO}_{(g)}$ Partikel auftreten.

Bei der Berechnung des Partikeldruckes der Komponenten der Gasphase über den flüssigen Cu-Pb-O Legierungen muss man die Reaktionen, die in den Systemen stattfinden berücksichtigen:



Bei den Berechnungen wurden Abhängigkeiten benutzt, die Prozesse der Sauerstofflösung im flüssigen Metallbad (14), Verdampfung (15-16) und Reaktionen die mit Anteil der Gasphase stattfinden beschreiben (17). Für die Reaktionen (15-16), zu beschreibung der Änderung der Standardenthalpie hat man folgende Gleichung angewendet:

$$\Delta_p G_i^0(T) = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T \cdot \ln(T) \quad (18)$$

Die Parameter der Gleichung (18) für Reaktionen (15-16) sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Bei der Sauerstofflösung im flüssigen Kupfer wurde folgende Gleichung angewendet:

$$\Delta_p G_i^0(T) = -84185,2 + 5,099 \cdot T, \text{ J mol}^{-1} \quad (19)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung hat man als Standard, die 1% Atomsauerstofflösung im Kupfer, die das Henry-gesetz erfüllt angenommen.

Zu den Berechnungen des Oxidenkomponentendruckes wurden Daten der freien Standardenthalpie für entsprechende Komponente angewendet, die die folgende Formel beschreibt:

TABELLE 8

Parameter der Gleichung (20) die die dreie Standardenthalpie dr Komponent die in den Reaktionen der Bildung von gasförmigen Bleioxid teilnehmen

Komponent	Gleichungsparameter (20)						Autor
	A_k	B_k	C_k	$D_k \cdot 10^{-3}$	$E_k \cdot 10^{-6}$	$F_k \cdot 10^5$	
$\text{Pb}_{(l)}^*$	9010	45,0875	-18,9641	-2,8829	0,0981	26,9767	[32]
$\text{O}_{2(g)}$	-9686	-2,2067	-29,9775	-2,0934	-	0,8347	[33]
$\text{PbO}_{(g)}$	57021	2,4044	-35,8809	-0,5024	-	1,6538	[33]

* 1200 K < T < 2100 K

$$G_k^0 = A_k + B_k \cdot T + C_k \cdot T \cdot \ln(T) + D_k \cdot T^2 + E_k \cdot T^3 + F_k \cdot T^{-1} \quad (20)$$

Parameter der Formel sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Für die Beschreibung der Bleiaktivierungsfaktors in flüssigen Kupferlegierungen wurde für Cu-Pb-O Lösungen folgende Gleichung benutzt:

$$\ln \gamma_{\text{Pb}} = \ln \gamma_{\text{Pb}}^{\infty} + \varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} \cdot X_{\text{Pb}} + \varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{O}} \cdot X_{\text{O}}. \quad (21)$$

Daten zu Berechnung des Sauerstoffaktivierungsfaktors hat man aus der Arbeit von Kojó [34] dessen Quelle, die Publikationen von Taskinen und Hytonen [35-36] waren entnommen. Die benutzte Abhängigkeit hat folgende Gestalt:

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Pb}} = 16,95 - \frac{35360}{T}. \quad (22)$$

Zu Berechnung des Bleiaktivierungsfaktors in den analysierten Lösungen wurden zusätzlich folgende Formeln benutzt:

$$\ln \gamma_{\text{Pb}}^{\infty} = 1,5972 + \frac{541,02}{T} \quad (23)$$

$$\varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = -29,5405 + \frac{36405,55}{T}. \quad (24)$$

Diese Formeln stammen aus der Arbeit von Zajaczkowski [31] sowie von nicht veröffentlichten Daten dieses Autor [37].

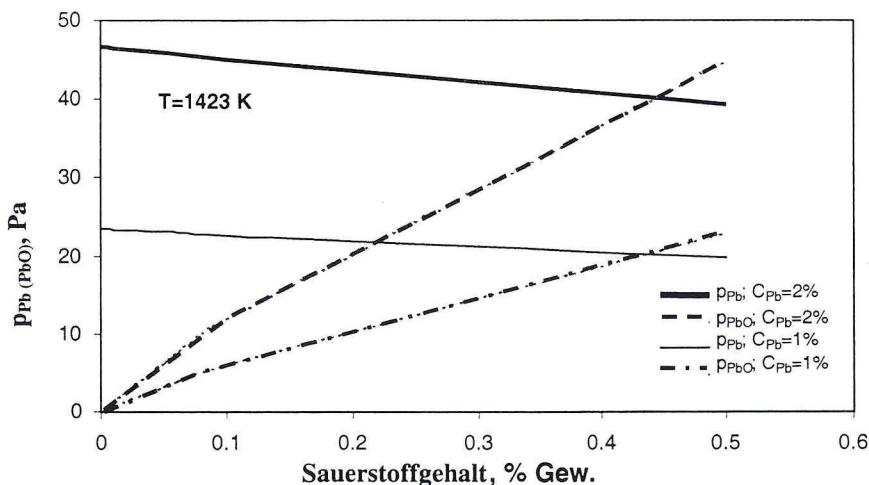


Abb. 6. Änderung des Pb und PbO-Partialdruckes über flüssigen Cu-Pb-O Lösungen ($T=1423\text{K}$)

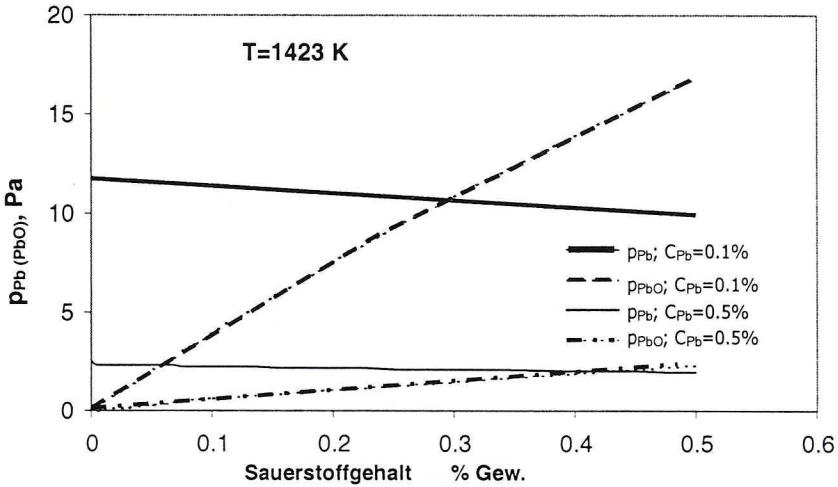


Abb. 7. Änderung des Pb und PbO-Partialdruckes über flüssigen Cu-Pb-O Lösungen ($T=1423\text{K}$)

Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass die Sauerstoffhöhung in flüssiger Legierung eine bedeutende Erhöhung des PbO-Partialdruckes verursacht bei geringer Änderung des Bleidruckes (Abb.6-7). Bei Sauerstoffgehalt von 0,4-0,5% nimmt der PbO-Partialdruck Werte nahe des Bleidruckes an. Das bedeutet, dass die Bleiverflüchtung

TABELLE 9

Blei und Sauerstoffkonzentrationsänderung im flüssigen Kupfer im Prozess der Cu-Pb-O Vakuumraffination

Nr.	Symbol	Gehalt, % Gew.				Bleiefenungsgrad, %
		C_{Pb}^0	C_{Pb}^k	C_{O}^0	C_{O}^k	
1	CuPb-1473-133-0.79	0.79	0.33	–	–	58.2
2	CuPb-1473-133-0.96-0.079	0.96	0.33	0.079	0.065	65.6
3	CuPbO-1473-133-0.53-0.088	0.53	0.21	0.088	0.086	60.6
4	CuPbO-1473-133-0.67-0.19	0.67	0.23	0.19	0.17	65.6
5	CuPbO-1473-8-0.98	0.98	0.19	–	–	80.6
6	CuPbO-1473-8-0.53-0.088	0.53	0.10	0.088	0.082	81.1
7	CuPbO-1473-8-0.64-0.11	0.64	0.13	0.11	0.10	79.9
8	CuPbO-1473-8-0.67-0.19	0.67	0.15	0.19	0.17	77.6
9	CuPbO-1523-133-0.56	0.56	0.20	–	–	64.3
10	CuPbO-1523-133-0.33-0.086	0.33	0.10	0.086	0.082	69.7
11	CuPbO-1523-133-0.50-0.19	0.50	0.16	0.19	0.17	68.0
12	CuPbO-1523-8-0.65-0.41	0.65	0.12	0.41	0.32	81.5
13	CuPbO-1523-8-1.04-0.43	1.04	0.17	0.43	0.31	83.6

aus flüssigen Kupfer kann nicht nur am Wege der Verflüchtung des metallischen Bleies aber auch durch Bildung gasförmigen PbO stattfinden (17). Man soll andeuten, dass im analysierten Temperaturbereich von 1373K bis 1523 K und bei Sauerstoffgehalt im flüssigen Kupfer $O < [\%O] < 0,5\%$, der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffes bedeutet schneller wächst und erreicht Werte von $6 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^0$ Pa, bei gleichzeitiger Änderung des Kupferdruckes von $8 \cdot 10^{-2}$ zu $2,6 \cdot 10^0$ Pa. Die durchgeführten Berechnungen der Zusammensetzung der Gasphase über flüssigen Cu-Pb-O Legierungen haben gezeigt, dass aus der thermodynamischen Sicht, Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im flüssigen Kupfer, die Möglichkeit den Bleiverflüchtungsprozess zu intensivieren schafft.

Jedoch Ergebnisse aus eigenen Untersuchungen über die Bleiverflüchtung aus Cu-Pb-O Legierungen (Tab.9) zeigen, dass die Sauerstoffhöhung im Kupfer bis zu 0,5% zu keiner Erhöhung der Bleiverflüchtung aus dem Kupfer führt. Das bestätigen auch die Daten vorgestellt auf Abb. 8.

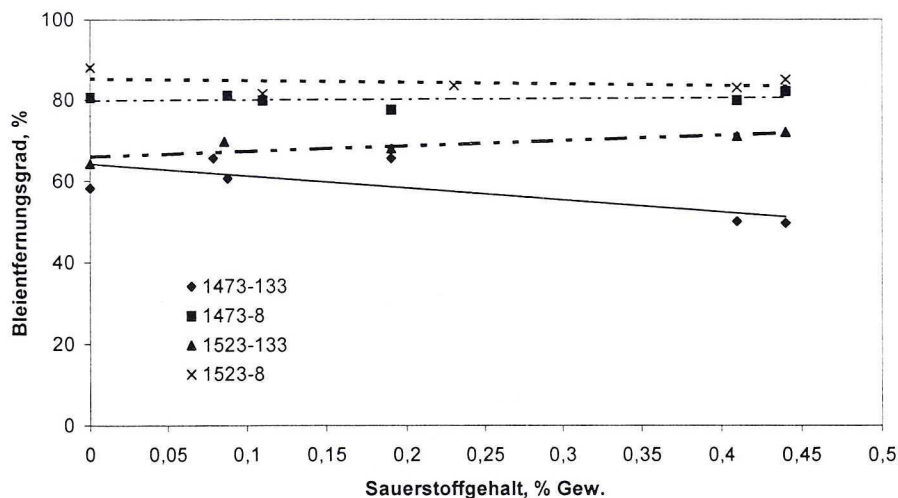


Abb. 8. Einfluss des Sauerstoffes im flüssigen Kupfer auf den Bleientfernungsgrad im Prozess der Vakuumraffination

Trotz, dass die Sauerstoffhöhung im Kupfer bedeutet den PbO Dampfdruck über dem Bad steigert, wird der Bleiverflüchtungsgrad nicht grösser. Das bedeutet, dass der Sauerstoff im Kupfer keine Hemmung des Prozesses durch die Senkung der Oberflächenspannung oder auch durch Bildung einer blockierender Oxidschicht an der Metalloberfläche verursacht. Gleichzeitig kann das bedeuten, dass für Sauerstoffgehalt im Kupfer unterhalb 0,5% Gew. der untersuchte Prozess gleiche kinetische Kontrolle hat, wie im Falle der Bleiverflüchtung aus Kupferlegierungen die keinen Sauerstoff enthalten und ist nicht durch das Verdampfen oder die chemische Reaktion (17) sondern durch den Massentransport in der flüssigen und in der Gasphase determiniert.

7. Schlussfolgerung

Auf der Basis der durchgeführten Untersuchungen über die Vakuumraffination von Kupferlegierungen sowie der thermodynamischen Analyse kann man folgendes feststellen:

1. Der Prozess der Bleientfernung im untersuchten Temperatur- und Druckbereich charakterisiert sich mit einer Diffusionskontrolle. Bei Druck oberhalb 80 Pa ist der Prozess durch den Massentransport in der Gasphase determiniert. Masseneindringungswiderstand in dieser Phase beträgt 70% des gesamten Prozesswiderstandes. Im Druckbereich von 80 bis 30 Pa kann man eine bedeutende Erhöhung des Massendurchdringungsfaktors mit der Drucksenkung feststellen. Das bedeutet, dass im diesem Druckbereich eine Änderung der Prozesskontrolle auftritt und der Widerstand in der Gasphase summiert sich mit dem Widerstand in der flüssigen Phase. Eine weitere Drucksenkung führt zu einer Verminderung des Widerstandes in der Gasphase und einer Vergrößerung des Widerstandes in der flüssigen Phase. In diesem Druckbereich, Werte der Aktivierungsenergie des Prozesses nähern sich den Werten der Bleiaktivierungsenergie im flüssigen Kupfer. Im ganzen Bereich der Temperatur und des Druckes, der gesamte Masseneindringungswiderstand beträgt 80% des gesamten Widerstandes des untersuchten Prozesses.
2. Analyse der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über flüssigen Cu-Pb-O Legierungen (bis 2% Gew. Pb und 0,5% Gew. O) zeigte, dass aus der thermodynamischen Sicht, Erhöhung des Sauerstoffgehalt im flüssigen Kupfer, kann zu einer Intensivierung der Bleientfernung führen. Erhöhung des Sauerstoffes in der flüssigen Legierung verursacht eine Steigerung des PbO-Partialdruckes, bei sehr geringer Änderung des Bleidruckes. Bei einem Sauerstoffgehalt von 0,5% Gew., der PbO-Partialdruck ist nah den Werten des Pb-Partialdruckes. Das bedeutet, dass der Bleientfernungsprozess kann in diesem Fall nicht nur durch die Verflüchtung des metallischen Bleies aber auch durch Bildung von gasförmigen PbO stattfinden.

Die Ergebnisanalyse hat keinen Einfluss des Sauerstoffes im flüssigen Kupfer auf die Bleientfernung festgestellt. Man kann also sagen, dass der Prozess der Bleiverflüchtung aus Cu-Pb-O Legierungen im analysierten Sauerstoffbereich, ähnlich wie der Bleiverflüchtungsprozess aus Cu-Pb Legierungen, eine Diffusionskontrolle charakterisiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Zjazew, L. Tanutrow, *Cvet. Metall.* **5**, 30-34 (1963).
- [2] J. Golonka, F. Łęgowski, *Prace Instytutu Hutnictwa* **20**, 221-226 (1968).
- [3] L. Komorova, *Hutnicke Listy* **8**, 577-582 (1973).
- [4] H. Kametani, Ch. Yamauchi, *Trans. JIM* **13**, 13-20 (1972).
- [5] F. Strelcov, E. Tarnkowski, O. Mołdawskij, *Cvet. Metall.* **8**, 40-43 (1973).
- [6] V. Golovko, R. Isakova, *Trans. Inst. Meta. Akad. Nauk Kazach. SSR* **13**, 32-37 (1965).
- [7] M. Kameda, A. Yazawa, *Tohoku Diagaku Senko Seiren Kenhyusho Iho* **19**, 57-68 (1963).
- [8] M. Danovitch, *Eng. Thesis, McGill University, Montreal* 1982.
- [9] R. Bryan, D. M. Pollard, G. M. Willis, *Australia-Japan Extractive Metallurgy Symp., Australasian Inst. Min. Met., Parkville, Vic.*, 439-448 (1980).

- [10] G. V. Kim, Kvyatkovskii, Trudy Altaisk Gorno-Met. Nauchn-Issled Inst., Akad. Nauk. Kaz. SSR **13**, 86-89 (1963).
- [11] R. Ohno, Metall. Trans. B **7B**, 647-653 (1976).
- [12] R. Ohno, Trans. JIM **18**, 232-238 (1977).
- [13] E. Ozberk, R. Guthrie, Inst. Min. Metall. Trans. C **94**, 146-157 (1985).
- [14] E. Ozberk, R. Guthrie, Metall. Trans. B **17B**, 87-103 (1986).
- [15] R. R. Ward, Journal of the Iron and Steel Inst. **201**, 920-923 (1963).
- [16] F. D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. Academic Press, London, 483-493 (1974).
- [17] R. Harris, Metall. Trans. B **15B**, 251-257 (1984).
- [18] R. Harris, W. G. Davenport, Metall. Trans. B **13B**, 581-588 (1982).
- [19] E. S. Machlin, O. Winkler, Vacuum Metallurgy. Elsevier Amsterdam 1972.
- [20] J. Szekely, K. Nakanishi, Metall. Trans. B **6B**, 245-256 (1975).
- [21] E. D. Tarapore, J. W. Evans, Metall. Trans. B **7B**, 343-351 (1976).
- [22] E. D. Tarapore, J. W. Evans, J. Langfeld, Metall. Trans. B **8B**, 179-184 (1977).
- [23] J. Szekely, W. Chang, Iron and Steelmaking **3**, 196-204 (1977).
- [24] J. Szekely, W. Chang, R. E. Ryan, Metall. Trans. B **8B**, 333-338.
- [25] J. Szekely, W. Chang, W. Johnson, Metall. Trans. B **8B**, 514-517 (1977).
- [26] B. Bakish, O. Winkler, Vacuum Metallurgy. Elsevier Amsterdam 1972.
- [27] J. Botor, Podstawy Metalurgicznej Inżynierii Procesowej. Wyd. Pol. Śl., 141-148, Gliwice 1999.
- [28] R. Hutlgrén i in., Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. American Society for Metals, Metals Park, OH 1973.
- [29] A. D. Kulkarni, Metall. Trans. B **4**, 1713-1721 (1973).
- [30] C. B. Alcock, V. P. Itkin, M. K. Horrigan, Can. Met. Quart. **23**, 309-313 (1984).
- [31] A. Zajączkowski, J. Czernecki, J. Botor, Arch. Metall. **42**, 11-23 (1997).
- [32] A. T. Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements. NPL Teddington, Middlesex TW 11 0LW, UK 1989.
- [33] A. Roine, Metall. Trans. B **18B**, 203-212 (1987).
- [34] I. V. Kojo, P. A. Taskinen, Erzmetall **40**, 138-144 (1987).
- [35] P. Taskinen, Acta Polyt. Scand. **145**, 145 (1981).
- [36] A. Taskinen, P. Taskinen, Z. Metallkd. **70**, 594 (1979).
- [37] A. Zajączkowski A. – (informacja prywatna).

REVIEWED BY: JAN WYPARTOWICZ

Received: 2 December 2002.