

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ЕГО ВВЕДЕНИИ В ОКИСЛЕННЫЙ МЕДНЫЙ РАСПЛАВ

© 2016 г. С.П. Герасимов, А.А. Мухамедова, А.Ю. Титов, В.А. Палачев, А.Н. Коновалов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 22.11.14 г., доработана 23.12.14 г., подписана в печать 12.03.15 г.

Исследованы особенности поведения кремния (в чистом виде – марки Кр0, и в виде лигатуры Cu–50 % Si) при введении его в окисленный медный расплав. Определено минимальное значение в нем кислорода, при котором введение кремния приведет к раскислению не по всему объему с формированием оксидов кремния, а к поверхностному, по границе «кремний – окисленный расплав меди», с образованием жидкого Cu–Si-сплава, не смешивающегося с основным расплавом и принимающего форму «шарика» общей массой 5–10 % от всего расплава. Описан механизм появления этих «шариков». Установлено, что на скорость их образования влияет количество кислорода в медном расплаве. Полученные результаты имеют ценность с практической точки зрения и могут быть использованы в производстве медных сплавов.

Ключевые слова: медный расплав, кремний, раскисление, содержание кислорода.

Герасимов С.П. – канд. техн. наук, профессор кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: gerasimzv@yandex.ru.

Мухамедова А.А. – канд. техн. наук, инженер той же кафедры. E-mail: vizavitina_aa@mail.ru.

Титов А.Ю. – аспирант той же кафедры. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Палачев В.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: val.palachev@yandex.ru.

Коновалов А.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: konovalov.ltm@mail.ru.

Для цитирования: Герасимов С.П., Мухамедова А.А., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н. Особенности поведения кремния при его введении в окисленный медный расплав // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 42–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-42-46.

Gerasimov S.P., Mukhamedova A.A., Titov A.Yu., Palachev V.A., Konovalov A.N.

Features of silicon behavior when introduced into oxidized copper melt

The paper examines the features of silicon behavior (neat – Kr0 grade, alloy – Cu–50 % Si) when introduced into oxidized copper melt. The minimum value of oxygen content in copper was found. With this value silicon introduction leads not to deoxidation of the entire volume with silicon oxide formation, but only to surface deoxidation at the «silicon/oxidized molten copper» interface with the formation of liquid Cu–Si alloy immiscible with the main melt and shaped as a ball with a total weight of 5–10 % of the whole melt. The mechanism of such ball appearance was described. It was found that the ball formation rate is affected by the amount of oxygen in molten copper. The results obtained are valuable from a practical perspective and may be used in copper alloy production.

Keywords: molten copper, silicon, deoxidation, oxygen content.

Gerasimov S.P. – Cand. Sci. (Eng.), Prof., Department of foundry technologies and art processing of materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr-t, 4). E-mail: gerasimzv@yandex.ru.

Mukhamedova A.A. – Cand. Sci., Engineer of the same Department. E-mail: vizavitina_aa@mail.ru.

Titov A.Yu. – Post-Graduate Student of the same Department. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Palachev V.A. – Cand. Sci., Associate Professor of the same Department. E-mail: val.palachev@yandex.ru.

Konovalov A.N. – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the same Department. E-mail: konovalov.ltm@mail.ru.

Citation: Gerasimov S.P., Mukhamedova A.A., Titov A.Yu., Palachev V.A., Konovalov A.N. Osobennosti povedeniya kremniya pri ego vvedenii v okislennyi mednyi rasplav. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 42–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-42-46.

Введение

Содержание кислорода в медном расплаве зависит от продолжительности нагрева шихты, ее компактности, материала тигля, эффективности

защиты от окисления, раскисления и других факторов [1–4].

Раскисление медного расплава обычно осу-

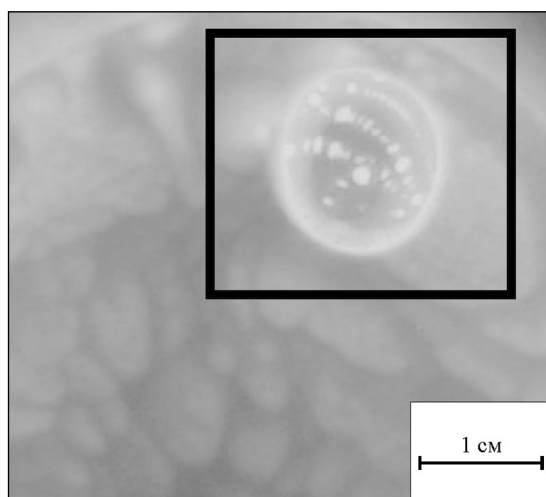


Рис. 1. Вид жидкого «шарика» Cu–Si-сплава на зеркале металла

шествяется фосфором [5–7]. При введении легирующих компонентов (алюминия, кремния, цинка), если расплав недостаточно раскислен, происходит раскисление с образованием неметаллических включений [2, 3, 8–10]. При приготовлении латуней, содержащих кремний, считалось, что при попадании кремния в недораскисленную медь, происходит раскисление с образованием оксидов кремния. Однако было отмечено, что в некоторых случаях кремний ведет себя по-другому. Иногда взаимодействие расплава с твердым плавящим на поверхности кремнием со временем приводит к появлению «шарика» (рис. 1), который не смешивается с расплавом. На начальном этапе образования «шарика» внутри него находятся твердые частицы кремния, а при дальнейшей его выдержке в расплаве он становится полностью жидким.

Цель настоящей работы — определить, при каком содержании кислорода в медном расплаве кремний не растворяется и начинается процесс образования «шариков», а также раскрыть механизм их формирования.

Методика проведения экспериментов

При исследовании данного процесса было установлено, что причиной образования «шариков» Cu–Si-сплава является различная концентрация кислорода в медном расплаве. Для определения его минимального содержания, при котором не происходит такая реакция, в расплав вводился кремний.

Эксперимент проводился следующим образом. В алундовом тигле под графитовой крышкой плавилась медь марки М1. После ее расплавления крышка убиралась, что приводило к интенсивному окислению расплава. Кварцевой трубкой осуществлялся отбор проб с интервалом от 5 с до 30 мин. Таким образом получались цилиндрические образцы меди с различным содержанием кислорода, которые устанавливались вертикально на стекло и заливались эпоксидной смолой. Подготовка поверхности образцов состояла из грубой и тонкой шлифовки с последующей полировкой.

Исследование микроструктур полученных проб проводилось на оптическом микроскопе Axio Observer MAT при увеличении $200\times$. Содержание кислорода в меди определялось металлографическим методом согласно ГОСТ 13938.13-93. Он основан на сравнении микроструктур шлифов, изготовленных из литой меди, с эталонными микротографиями. Данный способ предназначен для интервала концентраций кислорода в меди от 0,01 до 0,15 %. Так как для некоторых образцов его содержание превышало 0,15 %, то для них был использован линейный метод оценки структурного состава сплава по объему [11]. С помощью компьютерной программы Sizer, разработанной в НИТУ «МИСиС» на кафедре металловедения цветных металлов, и наличия большого набора фотографий микроструктур определялись объемные доли фазы и структурной составляющей.

Для непрерывного контроля температуры расплава (t) спай хромель-алюмелевой термопары подводился ко дну плавильного тигля. Разница показаний t на дне тигля и в его объеме при плавлении металла контролировалась термопарой погружения и с помощью градуировочного графика. Для равномерного поддержания величины t по высоте плавильного тигля и плавного изменения температуры металла плавка велась с использованием массивного графитового кольца, которое, разогреваясь индукционными токами, передавало тепло тиглю.

В расплав с разным содержанием кислорода при $t = 1100$ °С вводился кремний марки Кр0 в количестве 3,0–4,5 % от массы расплава, что соответствовало его содержанию в сплаве ЛЦ16К4. В расплаве, содержащем менее 0,03 % O, кремний растворяется и раскисляет медь, а при больших количествах кислорода — приводит к образованию «шарика» Cu–Si-сплава. Механизм такого эффекта рассмотрен ниже.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенного исследования установлено следующее. Кусок кремния, попадая на зеркало окисленного медного расплава, окисляется как на воздухе с поверхности, так и по границе контакта с расплавом, содержащим кислород. На поверхности образуется пленка SiO_2 , которая не позволяет кремнию взаимодействовать с растворенным в меди кислородом и восстанавливать оксиды. В процессе прогрева кремния в соответствии с диаграммой (рис. 2 [12]) и данными работ [13, 14] образуется слой смеси оксидов $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, которая при содержании 8 % SiO_2 (по данным авторов [15] — 11,5 % SiO_2) становится жидкой при указанной температуре расплава и смывает (удаляет) с кремния оксид по границе контакта, открывая тем самым поверхность кремния и инициируя раскисление по границе контакта.

В раскисненной меди начинает растворяться кремний (рис. 3), и появляется жидкая капля Cu-Si -сплава, в котором начинает растворяться оставшийся твердый кусок кремния, вследствие чего его содержание в жидком сплаве увеличивается. А Cu-Si -сплав не смешивается с расплавом окисленной меди и начинает принимать форму «шарика». После образования первой такой капельки процесс формирования жидкого «шарика» значительно ускоряется до тех пор, пока весь кремний не растворится в сплаве. Со временем состав «шарика» приходит к максимальному содержа-

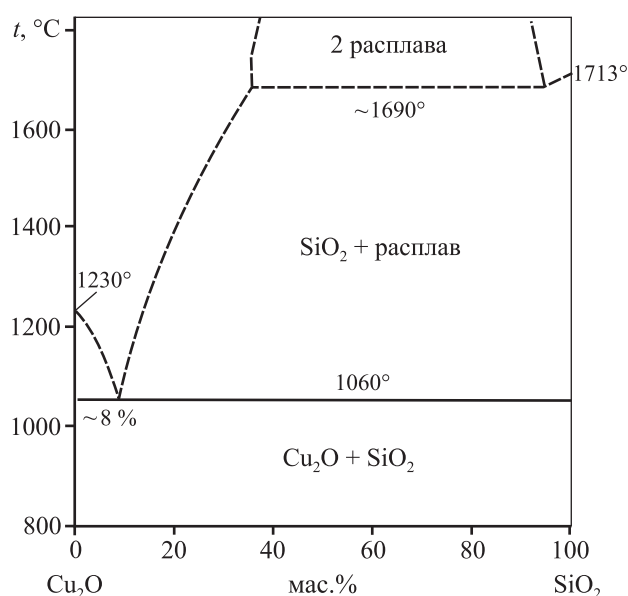


Рис. 2. Диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ [12]

нию кремния в меди при $t = 1200+1250$ °С (предположительно Cu-55\%Si (рис. 4) в соответствии с диаграммой Cu-Si), и реакция резко замедляется, практически останавливаясь.

На протяжении всего процесса образования сплава Cu-Si он взаимодействует с Cu_2O с формированием SiO_2 , который, в свою очередь, взаимодействует с Cu_2O , увеличивая толщину слоя смеси оксидов $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$. Когда этот слой отделит «шарик» от расплава Cu-[O] (рис. 5), он будет плавать на нем, и взаимодействие с жидким металлом прекратится. Образующиеся «шарики» — хрупкие, серого цвета.

Описанный процесс протекает значительно быстрее, когда в кремнии, попавшем на поверхность окисленного расплава, появляются трещи-

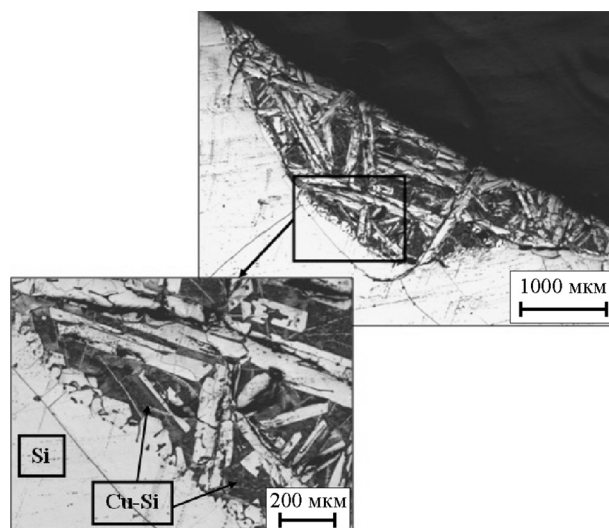


Рис. 3. Микроструктура в момент начала растворения кремния

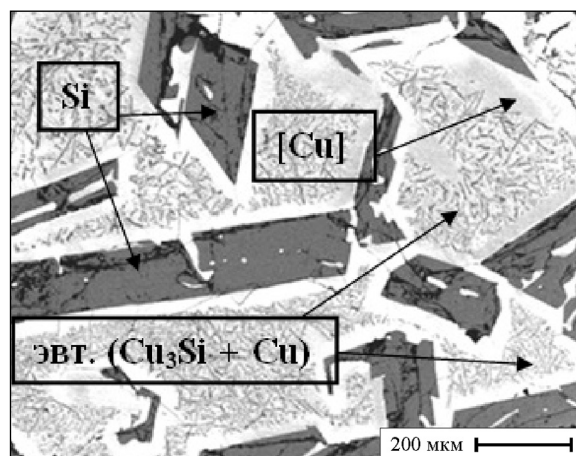


Рис. 4. Микроструктура «шарика» с содержанием меди 45 %

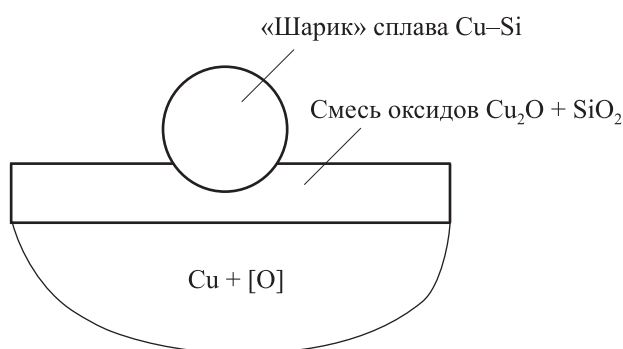


Рис. 5. Жидкий «шарик» сплава Cu–Si, отделенный от расплава окисленной меди слоем оксидов $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

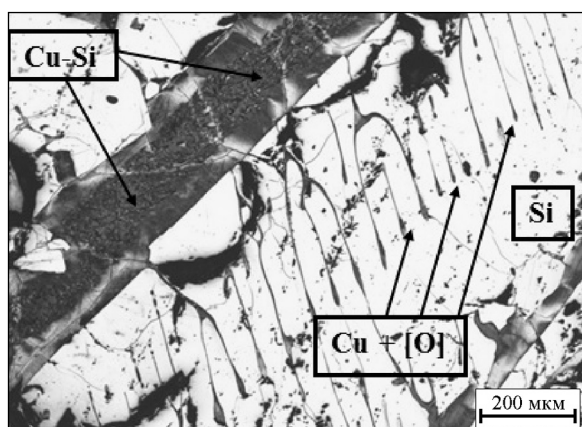


Рис. 6. Расплав окисленной меди в трещинах кристалла кремния

ны, в которые затекает расплав $\text{Cu} + [\text{O}]$ (рис. 6), так как увеличивается площадь взаимодействия кремния с окисленным медным расплавом.

Установлено, что на скорость образования «шарика» $\text{Cu} - \text{Si}$ -сплава влияет количество кислорода в исходном медном расплаве. Чем больше окислена медь, тем быстрее происходят реакция взаимодействия и образование «шарика» по предложенному механизму. Если при содержании в расплаве 0,03 % кислорода для формирования полностью жидкого «шарика» требуется 10 мин, то при тех же условиях в 100 %-ном Cu_2O — 1 мин.

Для исследования поведения $\text{Cu} - \text{Si}$ -сплава в расплаве окисленной меди с содержанием кислорода более 0,03 % вводили лигатуру $\text{Cu} - 50\% \text{ Si}$, которая обычно используется на практике для облегчения введения кремния. На поверхности расплава также образовывался самостоятельный жидкий сплав $\text{Cu} - \text{Si}$, который не смешивался с основным расплавом и принимал форму «шарика», масса которого составляла 5–10 % от всего расплава.

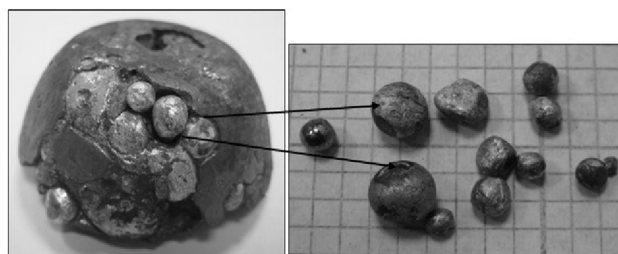


Рис. 7. Металлические шарики состава 93,5%Cu + 6,5% Si

Было установлено, что при раскислении расплава фосфором или защите графитовой крышкой образующиеся «шарики» становятся пластичными, желтого цвета и разного размера (рис. 7). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что состоят они из 90–95 % Cu и 5–10 % Si.

Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что кремний, введенный в расплав меди с содержанием кислорода более 0,03 %, образует жидкий $\text{Cu} - \text{Si}$ -сплав, который не растворяется и плавает на поверхности основного расплава в виде «шарика».

Изучен механизм взаимодействия кремния с окисленной медью (более 0,03 % кислорода), который заключается в том, что кремний раскисляет медь только по поверхности контакта с расплавом и, оказываясь отделенным от расплава слоем смеси оксидов $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, не растворяется в расплаве.

Полученные научные результаты необходимо учитывать при плавке меди и введении в нее кремния.

Литература

1. Коновалов А.Н., Пикунев М.В., Герасимов С.П. О «кипении» расплава при переплавке меди // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 3. С. 30–32.
2. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004.
3. Davis J.R. Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook. ASM International, 2001.
4. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005.
5. Aminazad A.M., Hadian A.M., Ghasimakbari F. Investigation on corrosion behaviour of copper brazed joints // Proc. Mater. Sci. of 5-th Int. Biennial Conf. on Ultrafine

- grained and nanostructured materials (UFGNSM-15). 2015. Vol. 11. P. 672—678.
6. Цыганкова О.В., Егоров С.Г. К вопросу качества медных анодов огневого рафинирования // *Металлургия: Сборник научных работ*. 2014. No. 1. С. 104—108.
 7. Коледа В.Н., Илюшенко В.М., Биктагиров Ф.К., Гнатушенко А.В., Лукьяненко Е.П. Рафинирование металла при плавке меди и ее сплавов из отходов // *Современная электрометаллургия*. 2011. No. 1. С. 33—37.
 8. Okumura K., Ban M., Sano M., Mori K. Rate of SiO₂ inclusion removal from molten Cu to slag under gas injection stirring condition // *ISIG Inter*. 1995. Vol. 35. No. 7. P. 832—837.
 9. Doostmohammadi H., Moridshahi H. Effects of Si on the microstructure, ordering transformation and properties of the Cu₆₀Zn₄₀ alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 640. P. 401—407.
 10. Rzadkosz S., Kranz M., Nowicki P., Piekos M. Influence of refining operations on a structure and properties of copper and its selected alloys // *Archiv. Metal. Mater*. 2009. Vol. 54. No. 2. P. 299—304.
 11. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: *Металлургия*, 1976.
 12. Топоров Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. М.: *Наука*, 1965. Вып. 1.
 13. Бережной А.С., Карякин Л.И. Системы Cu₂O—SiO₂ и Cu—SiO₂ // *Цвет. металлы*. 1955. No. 2. С. 26—33.
 14. Hidayat T., Henaо H.M., Hayes P.C., Jak E. Phase equilibria studies of Cu—O—Si systems in equilibrium with air and metallic copper and Cu—Me—O—Si systems (Me = Ca, Mg, Al, and Fe) in equilibrium with metallic copper // *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 1290—1299.
 15. Самойлова О.В., Гераскин В.И., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А. Разработка методики получения сплавленной керамики на основе Cu₂O // *Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия*. 2013. Т. 5. No. 2. С. 15—20.
 3. Davis J.R. Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook. ASM International, 2001.
 4. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005.
 5. Aminazad A.M., Hadian A.M., Ghasimakbari F. Investigation on corrosion behaviour of copper brazed joints. In: *Proc. Mater. Sci. of 5-th Int. Biennial Conf. on Ultrafine grained and nanostructured materials (UFGNSM-15)*. 2015. Vol. 11. P. 672—678.
 6. Tsygankova O.V., Egorov S.G. K voprosu kachestva mednykh anodov ogneвого rafinirovaniya [To question the quality of anode copper fire refining]. *Metallurgiya: Sbornik nauchnykh trudov*. 2014. No. 1. P. 104—108.
 7. Koleda V.N., Ilyushenko V.M., Biktagirov F.K., Gnatushenko A.V., Luk'yanenko E.P. Rafinirovanie metalla pri plavke medi i ee splavov iz othodov [Refining metal smelting of copper and its alloys from waste]. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2011. No. 1. P. 33—37.
 8. Okumura K., Ban M., Sano M., Mori K. Rate of SiO₂ inclusion removal from molten Cu to slag under gas injection stirring condition. *ISIG Inter*. 1995. Vol. 35. No. 7. P. 832—837.
 9. Doostmohammadi H., Moridshahi H. Effects of Si on the microstructure, ordering transformation and properties of the Cu₆₀Zn₄₀ alloy. *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 640. P. 401—407.
 10. Rzadkosz S., Kranz M., Nowicki P., Piekos M. Influence of refining operations on a structure and properties of copper and its selected alloys. *Archiv. Metal. Mater*. 2009. Vol. 54. No. 2. P. 299—304.
 11. Saltykov S.A. Stereometricheskaya metallografiya [Stereometric metallography]. Moscow: *Metallurgiya*, 1976.
 12. Toporov N.A., Barzakovckii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. Diagrammy sostoyaniya silicatnykh system [State diagrams of silicate systems]. Moscow: *Nauka*, 1965. Iss. 1.
 13. Berejnoi A.S., Karyakin L.I. Sistemy Cu₂O—SiO₂ i Cu—SiO₂. *Tsvet. metallurgy*. 1955. No. 2. P. 26—33.
 14. Hidayat T., Henaо H.M., Hayes P.C., Jak E. Phase equilibria studies of Cu—O—Si systems in equilibrium with air and metallic copper and Cu—Me—O—Si systems (Me = Ca, Mg, Al, and Fe) in equilibrium with metallic copper. *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 1290—1299.
 15. Samoilova O.V., Geraskin V.I., Mihailov G.G., Trofimov E.A. Razrabotka metodiki polucheniya splavlennoi keramiki na osnove Cu₂O [Development of methods of obtaining fused ceramics based on Cu₂O]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Khimiya*. 2013. Vol. 5. No. 2. P. 15—20.

References

1. Konovalov A.N., Pikunov M.V., Gerasimov S.P. O «kipe-nii» rasplava pri pereplavke medi [About «boiling» the melt during the melting of copper]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 3. P. 30—32.
2. Osintsev O.E., Fedorov V.N. Med' I mednye splavy otechestvennye i zarubezhnye marki: Spravochnik [Copper and copper alloys domestic and foreign grade: Handbook]. Moscow: *Mashinostroenie*, 2004.