

УДК 621.315.5

Integumentary Refine Fluxing Material for Melting of Copper Matrix Composite Alloys

Vladimir G. Babkin* and Alina I. Trunova

*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 22.02.2016, received in revised form 19.03.2016, accepted 17.07.2016

The requirements for intergumentary refining fluxing material, used for melting of copper matrix composite alloys (CA) are investigated. It offers the most effective composition of flux, not only protecting the melt from oxidation by oxygen, but also from the penetration of hydrogen, which can significantly improve the mechanical properties of the finished product.

Keywords: the copper matrix composite alloys, the intergumentary fluxing material, the synthesis of reinforcing phase.

Citation: Babkin V.G., Trunova A.I. Integumentary refine fluxing material for melting of copper matrix composite alloys, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2016, 9(6), 836-844. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-6-836-844.

Покровно-рафинирующие флюсы для выплавки медематричных композиционных сплавов

В.Г. Бабкин, А.И. Трунова

*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Исследованы требования, предъявляемые к покровно-рафинирующим флюсам, применяющимся при выплавке медематричных композиционных сплавов (КС). Предложен наиболее эффективный состав флюса, защищающего расплав не только от окисления кислородом, но и от проникновения водорода, что позволяет значительно повысить механические свойства готового изделия.

Ключевые слова: медематричные композиционные сплавы, покровно-рафинирующий флюс, синтез упрочняющих фаз.

Композиционные сплавы на основе меди, упрочненные частицами карбидов, боридов и других тугоплавких соединений, применяются в электротехнике в качестве контактного материала для высоковольтных выключателей, электродов сварочных машин, силовых кабелей и других изделий электротехнического назначения.

Наиболее эффективным способом получения литых композиционных материалов является метод синтеза упрочняющей фазы в матричном расплаве [1, 2]. Однако плавка меди и медных сплавов в открытых плавильных печах приводит к насыщению сплава кислородом, что существенно снижает механические характеристики литых изделий (на рис. 1 показано снижение пластичности литой меди при насыщении ее кислородом) и скорость формирования упрочняющих ультрадисперсных фаз в реакциях *in-situ*. В частности, растворение хрома при синтезе в расплаве меди упрочняющих фаз происходит замедленно, что обусловлено ограниченной растворимостью хрома в меди. При этом хром активно окисляется с образованием плотной оксидной пленки. В результате угар хрома может составлять ~ 60 % [3].

В предыдущих работах методом термического анализа нами было исследовано насыщение расплава меди кислородом в кислородсодержащей газовой фазе и возможность его раскисления наноразмерным алмазографитом, входящим в состав реакционной смеси, применяемой для синтеза карбида хрома при получении медематричных композитов [4]. Показана высокая рафинирующая способность алмазографита, позволяющая существенно повысить пластичность меди и медематричных композитов. Вместе с тем снижение содержания кислорода в меди приводит к повышению растворимости водорода в обычных условиях плавки, что способствует образованию пористости в литых изделиях при кристаллизации. Поэтому одним из основных условий получения качественных композиционных сплавов является ведение процесса плавки под защитным слоем покровного флюса. Для защиты меди и сплавов от окисления чаще всего в качестве материалов покровного слоя применяют древесный уголь в виде кусков до 30-80 мм, восстанавливают Cu_2O по реакциям (1), (2) [5]:

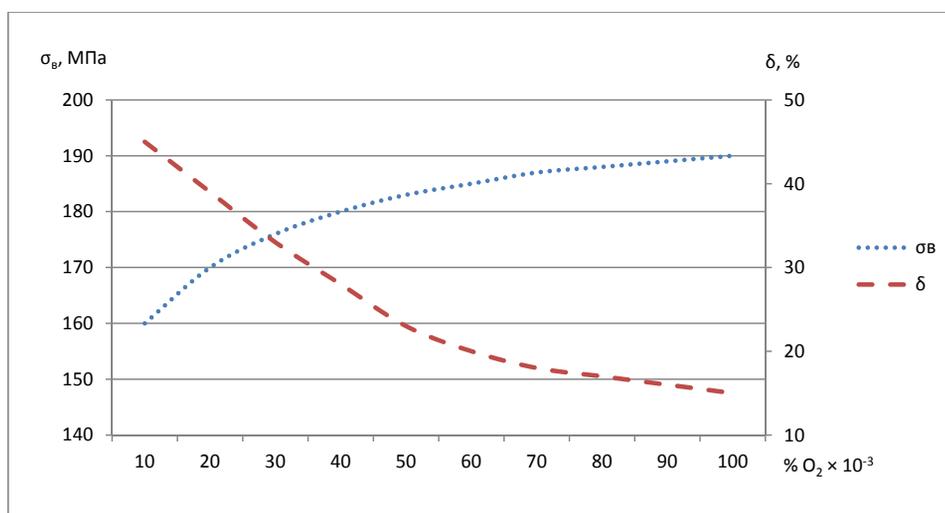
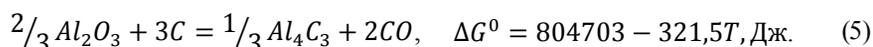


Рис. 1. Влияние насыщения литой меди кислородом на предел прочности ($\sigma_{\text{в}}$) и относительное удлинение (δ)



Применение для раскисления меди наноразмерного алмазографита позволяет увеличить площадь поверхности соприкосновения раскислителя с расплавом и ускорить процесс восстановления.

Углеродотермическое восстановление более прочных оксидов SiO_2 , PbO , CaO , Al_2O_3 и др., имеющихся в технической меди и медном ломе, не происходит, о чем свидетельствует термодинамический анализ реакций (3-4):



Для этих реакций температуры, при которых $\Delta G^0=0$, соответственно составляют 2257, 1530, 2503 К.

Целью настоящей работы является исследование и разработка состава флюса, обеспечивающего не только раскисление меди, но и рафинирование металла от содержащихся в нем примесей, что особенно актуально при утилизации бракованных слитков и переплава вторичного сырья. Температура плавления флюса не должна превышать 900 °С, и при температуре приготовления композиционных сплавов 1200-1300 °С флюс должен иметь достаточную жидкотекучесть и хорошую кроющую способность. Физико-химические свойства флюса должны обеспечивать его агрессивность, т.е. растворять оксиды примесей металлов, а также растворять оксид хрома и улучшать его усвоение. Во флюсе не должны находиться легколетучие хлориды и фториды, что особенно важно с экологической точки зрения. Составляющие флюса должны быть достаточно инертны к углеродсодержащему покрову, а также к компонентам расплава.

Одновременно решалась задача защиты расплава меди от насыщения водородом и получения высококачественных медематричных композиционных сплавов. В качестве эффективного раскислителя в составе покровно-рафинирующего флюса применили наноразмерный алмазографит, который ускоряет процесс восстановления оксида меди благодаря высокой удельной поверхности и химической активности. Поскольку углерод не восстанавливает термодинамически прочные оксиды, имеющиеся в расплаве или образовавшиеся в результате окисления металлических примесей, для их удаления обычно применяют фториды кальция и натрия, которые при 800 °С образуют эвтектику. Для снижения токсичности этой системы рекомендуется вместо NaF применять криолит (Na_3AlF_6). Солевой сплав эвтектического состава (80 % CaF_2 + 20 % Na_3AlF_6) плавится при 900 °С и образует при плавке меди жидкий покров, изолирующий металл от атмосферы. В этом случае обеспечивается достаточно надежная защита расплава меди от окисления, поскольку этот процесс будет контролироваться диффузией катионов металлов через слой флюса. Флюс содержит фторид кальция CaF_2 и криолит, которые хорошо растворяют оксидные включения. Поверхностное натяжение фторида кальция составляет 250 мДж/м², а криолита – 148 мДж/м². Поверхностное натяжение флюса системы $80CaF_2$

$-20\text{Na}_3\text{AlF}_6$, определенное методом аддитивности, составило ~ 230 мДж/м² [6]. Криолит в этой системе является поверхностно-активным компонентом.

Известно, что удаление оксидных неметаллических включений определяется соотношением поверхностных энергий (σ) на границах раздела фаз $\sigma_{\text{Cu-в}}$, $\sigma_{\text{Cu-ф}}$ и $\sigma_{\text{ф-в}}$. С термодинамической точки зрения этот процесс обусловлен убылью свободной энергии системы.

Убыль свободной энергии Гиббса $[-\Delta G]$ в процессе удаления включений:

$$\frac{\Delta G}{\omega} = \sigma_{\text{Cu-ф}} + \sigma_{\text{ф-в}} + \sigma_{\text{Cu-в}}, \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{Cu-ф}}$, $\sigma_{\text{ф-в}}$, $\sigma_{\text{Cu-в}}$ – межфазное натяжение на границе фаз соответственно жидкий металл-жидкий флюс, жидкий флюс-оксидная фаза (включение), жидкий металл-оксидная фаза.

$$\Delta G < 0, \text{ если } \sigma_{\text{Cu-в}} > \sigma_{\text{Cu-ф}} + \sigma_{\text{ф-в}}$$

$$\sigma_{\text{Cu-в}} > \sigma_{\text{Cu-ф}} > \sigma_{\text{ф-в}}.$$

Работа разделения фаз, отнесенная к единице поверхности их раздела (W_a), может служить основой характеристикой экстрагирования включения флюсом.

Условия экстрагирования включения флюсом:

$$W_a(\text{ф-в}) > W_a(\text{Cu-ф}) > W_a(\text{Cu-в}). \quad (7)$$

Для оценки рафинирующей способности флюса в работе исследовали физико-химические свойства солей, входящих в состав комплексного флюса, и кинетику его растекания по поверхности оксидных включений. Установлено, что криолит в составе флюса действует как поверхностно-активное вещество, снижающее межфазное натяжение на границе металл-флюс и флюс-включение и улучшает смачивание включений, а фториды кальция в этой системе являются поверхностно-неактивными, повышая межфазное натяжение на границе с флюсом и металлом. Присутствующие в шихте оксиды, нерастворимые в металле, всплывают на поверхность, смачиваются флюсом и переходят в шлак. Следует отметить, что фториды Al и Ca могут в небольших количествах растворять Al_2O_3 , SiO_2 , PbO , ZnO , SnO_2 и др. При этом вязкость шлака повышается и его можно практически полностью удалить с поверхности металлического расплава. Наличие графита в составе флюса обеспечивает съём шлака с минимальным захватом жидкого металла с зеркала ванны печи.

Оксидные включения удаляются в том случае, если они смачиваются флюсом лучше, чем жидким металлом. На рис. 2 видим, что скорости растекания флюса по подложкам из оксидов в первые $2 \cdot 10^{-2}$ с весьма велики и составляют 17-25 см/с. В этот период времени наиболее интенсивно происходит изменение контактных углов. Скорость смачивания и растекания заметно уменьшается со временем и через 0,04-0,1 с становится незначительной. Значения контактных углов в этой области приняты для расчета работы адгезии флюса включением.

Для расчета поверхностных натяжений флюса к включению температурные зависимости поверхностного натяжения флюса системы $80\text{CaF}_2 + 20\text{Na}_3\text{AlF}_6$ и краевых углов солевого расплава на графите и некоторых оксидах определяли из соотношения [6]:

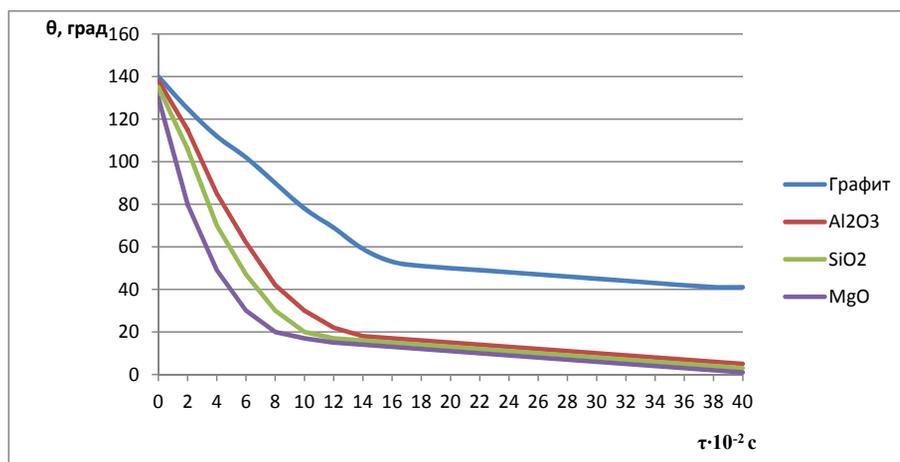


Рис. 2. Изменение краевых углов смачивания при растекании флюса по графиту и некоторым оксидам

Таблица 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения флюса и краевых углов солевого расплава на графите и некоторых оксидах

$t, ^\circ\text{C}$	Расчетные и экспериментальные значения поверхностных свойств						
	$\sigma_{\text{фл}}, \text{ мДж/м}^2$	$\theta, \text{ град}$			$W_a, \text{ мДж/м}^2$		
		Al_2O_3	SiO_2	графит	SiO_2	Al_2O_3	графит
1100	230	15	11	40	452	456	406
1200	217	12	9	33	429	431	399
1300	204	8	5	25	406	407	388

$$\sigma_{\text{фл}} = 230 - 0,128(t - 100), \quad (8)$$

$$W_a = \sigma_{\text{фл}}(1 + \cos \theta). \quad (9)$$

Из данных табл. 1 следует, что величина адгезии флюса к включению достаточно велика. Это означает, что флюс будет хорошо экстрагировать включения из расплава.

При расчете поверхностных свойств меди к флюсу использовали правило Антонова [7]:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (10)$$

где $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение на границе расслаивающихся жидкостей; σ_1 – поверхностное натяжение первой жидкости (расплав меди); σ_2 – поверхностное натяжение второй жидкости (солевой расплав).

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2},$$

где W_a – адгезия фаз при контакте двух взаимно насыщенных жидкостей (система медь-флюс).

Высокие значения межфазного натяжения меди на границе с солевым расплавом свидетельствуют о сильном притяжении поверхностных атомов меди объемом металла и сравни-

тельно слабом взаимодействии их с ближайшими ионами флюса. Вместе с тем взаимодействие между металлической и солевой фазами не слишком слабое. Адгезия фаз, найденная по значениям поверхностного натяжения металла, равновесного с солью, меньше, чем в системе флюс-включение, и соответствует требованиям экстрагирования включения флюсом.

При расчете адгезии меди к включению использовали температурные зависимости поверхностного натяжения и краевых углов расплава меди на графите и некоторых оксидах, взятые из литературы [8].

$$\sigma_{\text{эк}}(\text{Cu}) = 1300 - 0,264(t - 1085^\circ\text{C}), \quad (11)$$

$$\theta_{\text{Cu-Al}_2\text{O}_3} = 238 - 0,081t, \quad (12)$$

$$\theta_{\text{Cu-SiO}_2} = 214 - 0,063t, \quad (13)$$

$$\theta_{\text{Cu-графит}} = 144 - 0,0017t. \quad (14)$$

Из данных табл. 3 следует, что работа адгезии меди к включениям имеет наименьшие значения.

На основании проведенных расчетов можно сказать, что флюс хорошо экстрагирует и удаляет включения из расплава.

Для приготовления композиционных сплавов системы Cu-Cr₃C₂ использовали техническую медь марки МЗ, порошок хрома ПХ1С, а также наноразмерный алмазграфитовый порошок (НП-АГ), полученный при детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ.

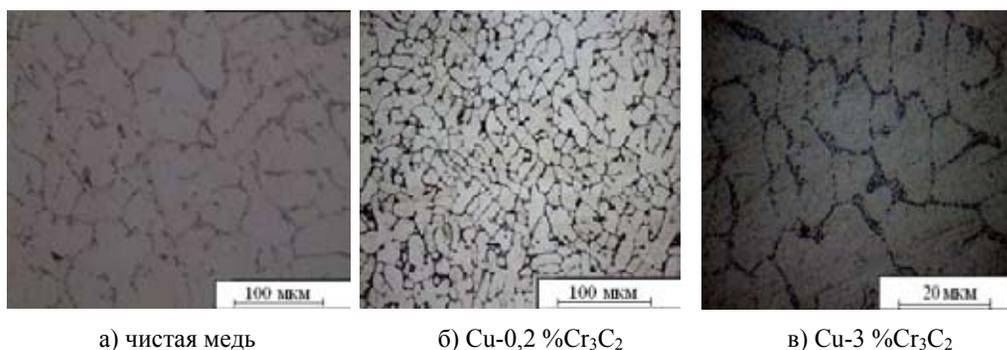
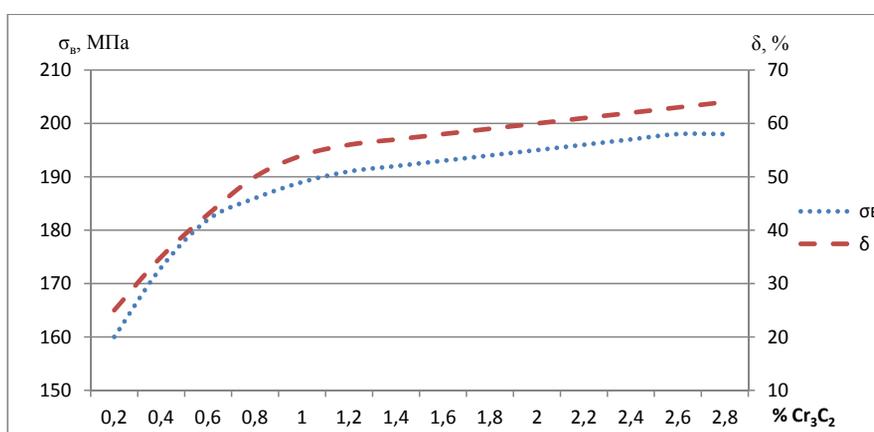
Сплавы системы Cu-Cr₃C₂ получали в индукционной тигельной печи с графитовым тиглем. Зеркало расплава покрывали флюсом и после снятия шкала, без предварительного раскисле-

Таблица 2. Поверхностные свойства расплава меди на границе с флюсом

t, °C	Расчетные значения поверхностных свойств			
	$\sigma_{\text{Cu-г}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{ф-г}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{Cu-ф}}$, мДж/м ²	$W_{\text{а}}$, мДж/м ²
1100	1296	230	1148	378
1200	1251	217	1116	352
1300	1243	204	1121	326

Таблица 3. Поверхностные свойства расплава меди на границе с графитом и оксидами алюминия и кремния

t, °C	Расчетные значения поверхностных свойств						
	$\sigma_{\text{фг}}$, мДж/м ²	Θ , град			$W_{\text{а}}$, мДж/м ²		
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	графит	SiO ₂	Al ₂ O ₃	графит
1100	1296	145	149	142	234	185	275
1200	1251	138	140	142	321	293	265
1300	1243	132	133	142	411	395	264

Рис. 3. Микроструктура литой меди (травл. FeCl_3)Рис. 4. Влияние содержания карбида хрома в литой меди марки МЗ на предел прочности (σ_v) и относительное удлинение (δ)

ния, при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ вводили в медной фольге с помощью колокольчика смесь порошкообразного хрома (фракции до 1 мм) и алмазографитового порошка для синтеза в системе карбида хрома. Расплав разливали в металлический кокиль и из полученных цилиндрических слитков готовили образцы для термического анализа, металлографических исследований и механических испытаний.

На рис. 3 представлена микроструктура полученных образцов с различным количеством карбида хрома. Анализ литой структуры свидетельствует, что небольшие добавки синтезированных в расплаве частиц карбида хрома выполняют роль модификаторов I рода, измельчающих зерно (рис. 3б). На рис. 3в изображена микроструктура образца с содержанием до 3% карбида хрома. Наблюдается достаточно равномерное распределение частиц по объему матрицы. Средний размер упрочняющей фазы менее 1 мкм.

На рис. 4 изображена зависимость содержания карбида хрома в литой меди марки МЗ на предел прочности (σ_v) и относительное удлинение (δ).

Из приведенных данных следует, что с повышением содержания карбида хрома, синтезированного в расплаве меди, повышается прочность и в 2-3,5 раза возрастает пластичность

медематричного композита по сравнению не только с пластичностью меди общего назначения, но и рафинированной фосфором катодной медью.

Выводы

Получен эффективный покровно-рафинирующий флюс, который защищает расплав меди не только от кислорода, но и от водорода.

Исследовано влияние содержания карбида хрома в композиционном материале на его физико-механические свойства.

Анализ литой структуры образцов с различным содержанием упрочняющей фазы позволил установить модифицирующее влияние при их небольшом количестве (до 0,2 мас. %) на измельчение зерна. Повышенное содержание нано- и микроразмерных частиц Cr_3C_2 приводит к получению дисперсно-упрочненных медематричных композитов.

Список литературы

[1] Бабкин В.Г., Терентьев Н.А., Перфильева А.И. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения. *Журнал СВУ. Техника и технологии*, 2014, 7(4), 416–423 [Babkin V.G., Terentev N.A., Perfilieva A.I. Cast Metal Matrix Composite Materials of Electrotechnical Purpose. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2014, 7(4), 416–423 (in Russian)]

[2] Бодрова Л.Е., Гойда Э.Ю., Пастухов Э.А., Григорьева Т.Ф., Шубин М.А. Новые способы упрочнения хромовой бронзы. *Перспективные материалы*, 2014, 9, 66-71 [Bodrova L.E., Goida E.Iu., Pastukhov E.A., Grigor'eva T.F., Shubin M.A. [New methods for hardening chrome bronze. *Perspektivnye materialy*, 2014, 9, 66-71 (in Russian)]

[3] Мысик Р.К., Сулицин А.В., Брусницин С.В., Ожгихин И.В. Проблемы производства литых заготовок из меди. *Журнал СВУ. Техника и технологии*, 2014, 7(4), 394-399 [Mysik R.K., Sulitsin A.V., Brusnitsyn S.V., Ozhgikhin I.V. Problems of Copper Cast Bars Production. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2014, 7(4), 394-399 (in Russian)]

[4] Бабкин В.Г., Трунова А.И. Технологические особенности получения и свойства медематричных композиционных сплавов электротехнического назначения. *Труды XII съезда литейщиков России*. Нижний Новгород, 2015, 212-217 [Babkin V.G., Trunova A.I. Technological features of the preparation and properties matematichnikh composite alloys for electrical purposes. *Proceedings of the XII Congress of Russian foundry*. Nizhnii Novgorod, 2015, 212-217 (in Russian)]

[5] Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Лозиков И.А. Литые хромсодержащие бронзы, получаемые с применением механически легированных лигатур. *Литье и металлургия*, 2012, 3(67), 131-135 [Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Lozikov I.A. Cast chromium-containing bronzes obtained with the use of mechanically alloyed ligatures. *Foundry and metallurgy*, 2012, 3(67), 131-135 (in Russian)]

[6] *Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия*. М.: Металлургия, 1971, 560 с. [Handbook of the Metallurgist in non-ferrous metals. Production of aluminium. Moscow, Metallurgiiia, 1971, 560 p. (in Russian)]

[7] Попель С.И. *Поверхностные явления в расплавах*. М.: Металлургия, 1994, 440 с. [Popel' S.I. *Surface phenomena in melts*. Moscow, Metallurgiiia, 1994, 440 p. (in Russian)]

[8] Каниболоцкий Д.С., Верховлюк А.М., Железняк А.В. Взаимодействие меди, цинка, марганца и их сплавов с огнеупорными материалами. *Процессы литья*, 2015, 1 (109), 7-19
[Kanibolotskii D.S., Verkhovliuk A.M., Zhelezniak A.V. The interaction of copper, zinc, manganese and their alloys with refractory materials. *Casting Processes*, 2015, 1 (109), 7-19 (in Russian)]