

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВЛЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}_2\text{O}$

*О.В. Самойлова, В.И. Гераскин, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов*

Разработана методика сплавления оксидных шлаковых систем на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Собрана экспериментальная установка. Получены данные по расположению точки эвтектики в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

*Ключевые слова:* оксидные шлаковые системы на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ , эвтектика в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

### Введение

Данные по диаграммам состояния для систем на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  весьма отрывочны и в литературе встречаются редко. В то же время исследования оксидных шлаковых систем, опирающихся на  $\text{Cu}_2\text{O}$ , необходимы для понимания процессов, происходящих при огневом рафинировании меди и производстве сплавов на ее основе. В связи с этим, экспериментальное построение фазовых диаграмм для систем, включающих оксид меди, является одной из ключевых задач физико-химических исследований в цветной металлургии.

Для построения фазовых диаграмм состояния традиционно используются методы термического анализа [1]. Однако для исследования на термоанализаторе необходимо иметь образец сплавленной керамики, получение которого составляет основную трудность для изучения шлаковых систем с оксидом меди.

Задачей данной работы стала разработка методики получения сплавленной керамики на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В качестве опытной системы была выбрана система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  как базовая для дальнейших исследований.

В отличие от многих других бинарных систем на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  для системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  имеются некоторые литературные данные. Согласно А.С. Бережному и Л.И. Карякину [2], диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  в области температур ниже  $1200^\circ\text{C}$  имеет одну точку эвтектики с координатами 8 мас. %  $\text{SiO}_2$ ,  $1060^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах и больших концентрациях  $\text{SiO}_2$  имеет место купол расслаивания оксидного расплава. Ранее [3, 4] нами было осуществлено термодинамическое моделирование этой системы, исходя из справочных термодинамических данных для оксидов. Согласно его результатам точка эвтектики в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  должна иметь координаты 11,05 мас. %  $\text{SiO}_2$ ,  $1060^\circ\text{C}$ , и в целом линии ликвидус имеют несколько более крутой угол наклона, чем линии диаграммы состояния [2]. На возможность более высокого содержания диоксида кремния в эвтектике бинарной системы указывают А. Гадалла и др. [5]. При этом они отмечают, что температура эвтектики должна быть выше, чем  $1060^\circ\text{C}$ . У. Кухманн и К. Кюрре измеряли содержание оксида кремния в сосуществующих оксидном и металлическом расплавах при их насыщении кремнеземом [6]. Согласно полученным данным точка эвтектики соответствует 10,5 мас. %  $\text{SiO}_2$  при температуре  $1186^\circ\text{C}$ . Группа авторов под руководством Б. Сикоры изучали интервал 0–15 мас. %  $\text{SiO}_2$  [7]. Исследование проводилось с использованием высокотемпературного микроскопа в атмосфере воздуха. Согласно данным, представленным в [7], точка эвтектики лежит в интервале 7–8 мас. %  $\text{SiO}_2$  при температуре  $1035^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  литературные данные разнятся между собой. Вследствие чего возникает необходимость уточнения координат линий ликвидус данной системы.

## Методика исследования

Согласно « $p - T$ »-диаграмме [8] для системы Cu–O оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  на воздухе может окислиться до оксида  $\text{CuO}$ , а при малых парциальных давлениях кислорода может диссоциировать на медь и кислород. Это создает определенные трудности для синтеза образцов, относящихся к истинно бинарной системе на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Как в случае окисления, так и в случае диссоциации  $\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе термического анализа на термоаналитической кривой ДТА могут появиться пики, не связанные с плавлением  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ . Во избежание подобной ситуации для синтеза керамических образцов было предложено изготавливать капсулы из платиновой фольги. После размещения образцов капсулы должны завариваться. В табл. 1 приведены равновесные парциальные давления над оксидами системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{CuO}$ – $\text{SiO}_2$  по данным справочника [9].

Таблица 1  
Равновесные парциальные давления над оксидами системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{CuO}$ – $\text{SiO}_2$  [9]

$\text{SiO}_{2(\text{r})} = \text{SiO}_{(\text{r})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{r})}$				
$T, \text{K}$	1273	1373	1473	1573
$P_{\text{общ}}, \text{атм}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
$2\text{CuO}_{(\text{r})} = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})}$				
$T, \text{K}$	973	1188	1273	1378
$P(\text{O}_2), \text{атм}$	$5,132 \cdot 10^{-3}$	0,022	0,136	1
$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{Cu}_{(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})}$				
$T, \text{K}$	1220	1300	1350	1500
$P(\text{O}_2), \text{атм}$	$0,214 \cdot 10^{-6}$	$1,317 \cdot 10^{-6}$	$3,217 \cdot 10^{-6}$	$9,973 \cdot 10^{-5}$

Состав образцов для проведения запланированных экспериментов приведен в табл. 2. Общая запланированная масса каждого состава должна была составить 10 грамм. Использовались порошки  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  чистотой «ос. ч.». Смеси порошков растирались в агатовой ступке в течение 10–15 мин для наиболее полной гомогенизации. Далее из полученных смесей на ручном прессе изготавливались таблетки диаметром 5 мм.

Таблица 2  
Составы образцов системы  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  для проведения экспериментальных исследований

№ п/п	Мас. % $\text{Cu}_2\text{O}$	Мас. % $\text{SiO}_2$	Мас. % $\text{SiO}_2$ (хим.)
1	92	8	$8,2 \pm 0,7$
2	90	10	$10,3 \pm 0,8$
3	88,5	11,5	$12,0 \pm 1,0$

Для сплавления образцов была спроектирована и собрана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

Из платиновой фольги изготавливались капсулы. Далее в капсулы помещались образцы определенного состава в виде спрессованных из порошков таблеток (массой около 1,5 г) и капсулы заваривались. Капсулы с образцами устанавливали в корундовую лодочку, которую помещали в экспериментальную установку вне зоны печи. В установку подавали аргон. Печь нагревали до температуры 1200 °С, лодочку с образцами вводили в «горячую зону» печи и выдерживали в атмосфере аргона в течение 40 мин. Далее лодочку с капсулами вынимали из «горячей зоны» (закалка) и охлаждали до комнатной температуры в течение получаса в атмосфере аргона. Капсулы разрезались, полученные образцы сплавленной керамики исследовались с использованием растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, а также с использованием рентгенофазового анализа. Электронно-микроскопическое исследование и количественный рентгеноспектральный микроанализ были выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Oxford Instruments». Рентгенофазовый анализ проводился на многофункциональном порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker». Используемое излучение –  $\text{Cu K}\alpha$ .

Для контроля состава полученных образцов после их выплавки проводили химический анализ проб на общее содержание  $\text{SiO}_2$ . Навеску образца растворяли в смеси азотной и плавиковой

кислот. Содержание диоксида кремния определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 2100 DV (Perkin Elmer, США). Результаты приведены в табл. 2 (мас. %  $\text{SiO}_2$  (хим.)). Для построения градуировочного графика использовали серию стандартных растворов с известной концентрацией кремния.

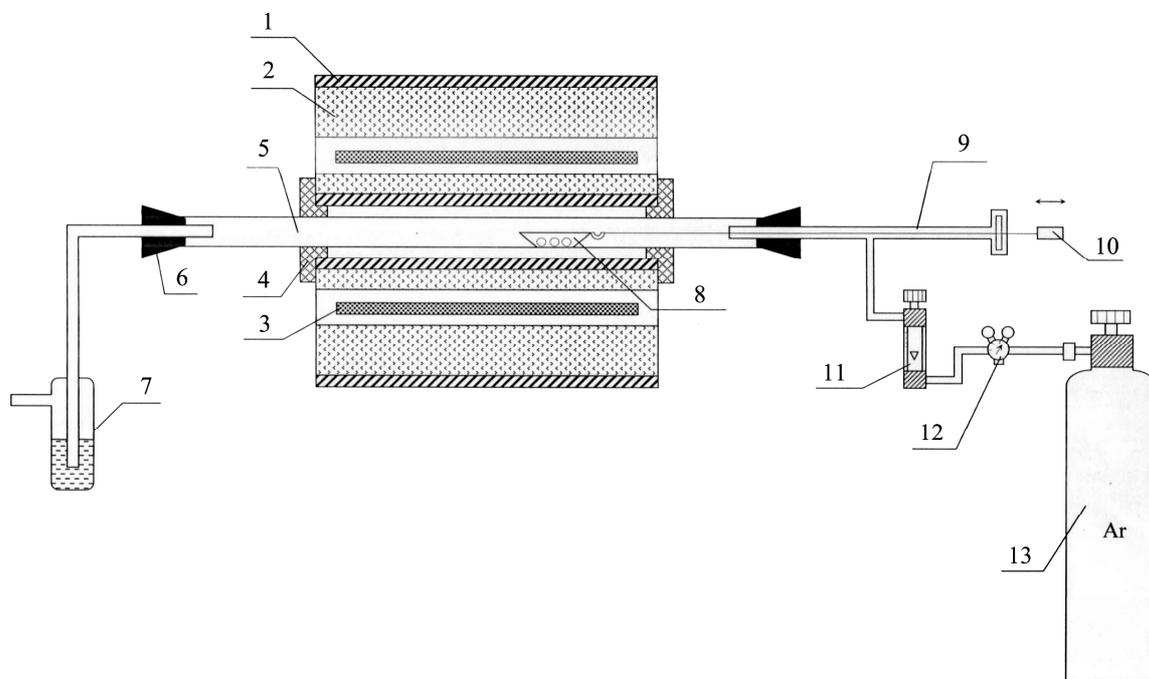
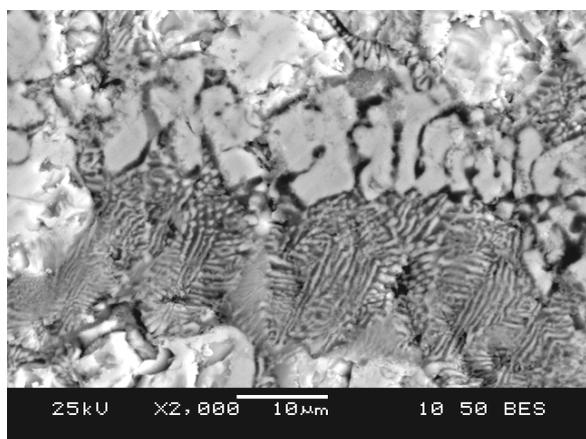


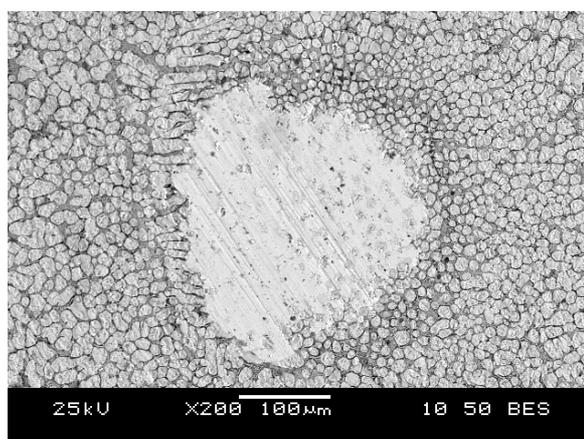
Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – металлический корпус печи; 2 – теплоизоляция; 3 – нагреватели из SiC; 4 – теплоизолирующие пробки из пеношамота; 5 – кварцевая трубка в реактивной зоне печи; 6 – пробки; 7 – затвор; 8 – корундовая лодочка с образцами; 9 – кварцевая трубка; 10 – подвижный толкатель; 11 – ротаметр; 12 – редуктор; 13 – баллон с аргоном

### Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены микрофотографии экспериментальных образцов после сплавления в платиновых тиглях в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона. В первом случае (рис. 2, а) отмечено образование кристаллов  $\text{CuO}$ , во втором случае (рис. 2, б) встречались включения, по составу соответствующие чистой меди. Результаты подтверждают выводы по диаграмме стабильности для оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Образцы, полученные методами открытого спекания, не могут быть использованы для термического анализа.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза образцов после сплавления в платиновых тиглях: а – в атмосфере воздуха; б – в атмосфере аргона

## Физическая химия

На рис. 3 приведены микрофотографии образцов, полученных в экспериментальной установке. Для образцов с содержаниями  $\text{SiO}_2$  8 и 10 мас. % характерны структурные элементы двух разновидностей: крупные образования и явная эвтектическая составляющая между ними. Причем в образце с 10 мас. %  $\text{SiO}_2$  эвтектической составляющей больше, чем в образце с 8 мас. %. Состав крупных структурных элементов приведен в табл. 3. По соотношению атомных концентраций, входящих в их состав элементов, можно сделать вывод, что они состоят из  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Структура образца, содержащего 11,5 мас. %  $\text{SiO}_2$ , может быть оценена как эвтектическая.

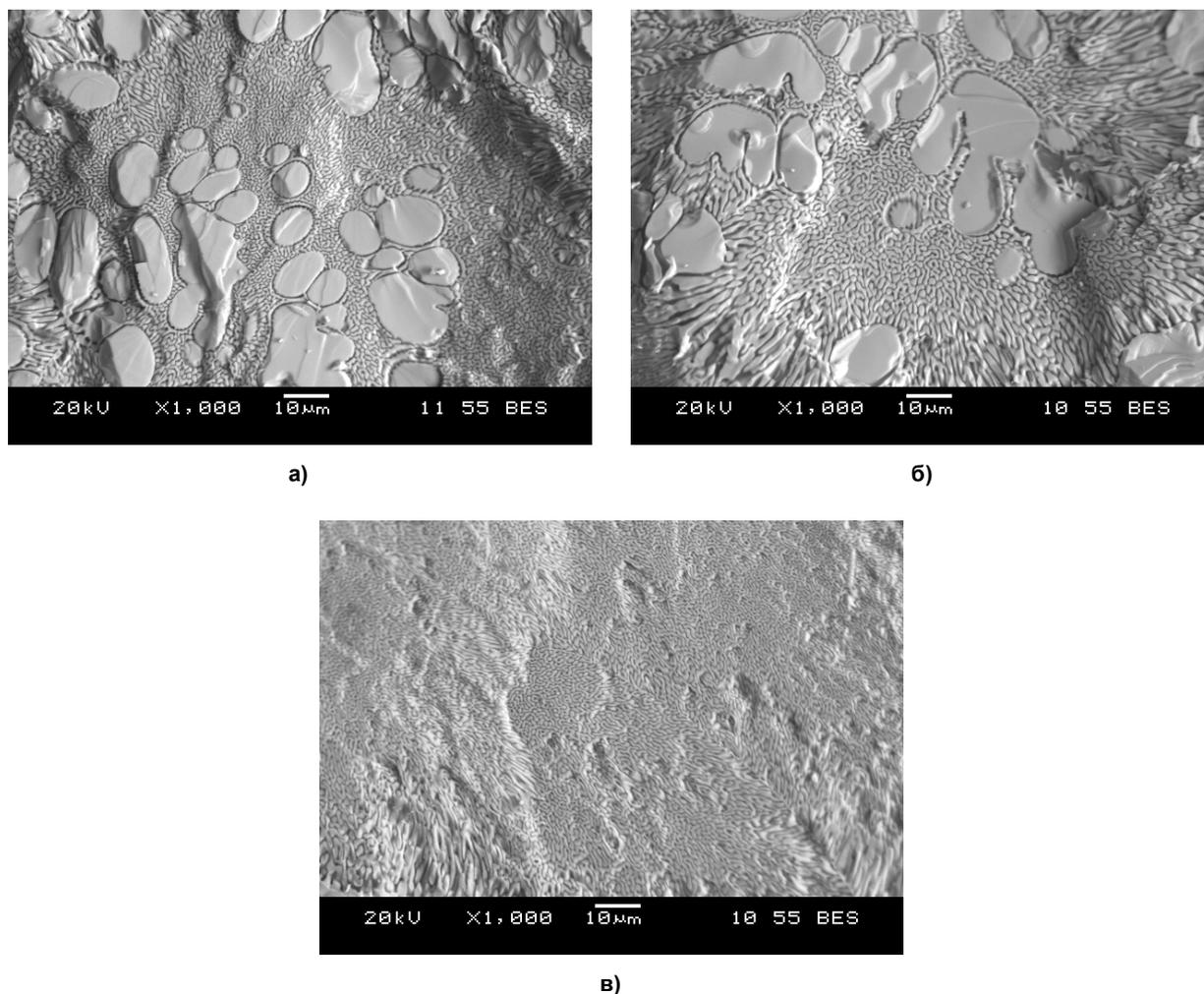


Рис. 3. Микрофотографии образцов следующих составов: а – 92 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  и 8 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; б – 90 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  и 10 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; в – 88,5 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  и 11,5 мас. %  $\text{SiO}_2$

Таблица 3  
Состав крупных гомогенных образований в образцах, выплавленных на установке, по данным микрорентгеноспектрального анализа

Наименование образца	Концентрация элемента, ед. изм.	O	Cu
Образец № 1 (8 мас. % $\text{SiO}_2$ )	мас. %	11,98	88,02
	ат. %	35,09	64,91
Образец № 2 (10 мас. % $\text{SiO}_2$ )	мас. %	9,97	90,03
	ат. %	30,55	69,45

Был проведен рентгенофазовый анализ как образцов, сплавление которых проводили на воздухе, так и образцов, сплавление которых проводили в экспериментальной установке. Программное обеспечение дифрактометра позволило оценить количественно содержание  $\text{CuO}$  в образцах.

При сплавлении образцов на воздухе содержание  $\text{CuO}$  составило  $\sim 26,7\%$ , при сплавлении по предложенной методике содержание  $\text{CuO}$  не превышало  $5,5\%$ . На полученных рентгенограммах пиков, соответствующих меди, не обнаружено. Таким образом, сплавление в установке по предложенной методике позволяет минимизировать содержание примесей в бинарной системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

### Заключение

Разработана методика для сплавления керамики на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Разработана и собрана экспериментальная установка. Адекватность предложенной методики проверена на образцах системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Результаты исследования позволяют предположить, что точка эвтектического превращения в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  имеет состав  $11,5 \text{ мас. } \% \text{ SiO}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-08-31055 мол\_а.

### Литература

1. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
2. Бережной, А.С. Системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{CuO}-\text{SiO}_2$  / А.С. Бережной, Л.И. Карякин // Цветные металлы. – 1955. – № 2. – С. 26–33.
3. Совершенствование параметрической базы, необходимой для термодинамического моделирования огневого рафинирования меди / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 15. – № 34 (210). – С. 35–38.
4. Термодинамический анализ системы  $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Ni}-\text{O}$  / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 3. – С. 12–16.
5. Gadalla, A.M.M. Equilibrium relationships in the system  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  / A.M.M. Gadalla, W.F. Ford, J. White // Transactions of British ceramic society. – 1963. – Vol. 62, no. 1. – P. 45–66.
6. Kuxmann, U. Die Mischungslücke im System Kupfer-Sauerstoff und ihre Beeinflussung durch die Oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  / U. Kuxmann, K. Kurre // Erzmetall. – 1968. – Vol. XXI. – P. 199–209.
7. Sikora, B. Temperatury topnienia układu  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  w zakresie do  $15\% \text{ SiO}_2$  / B. Sikora, L. Blacha, B. Kowal // Rudy metale. – 1984. – Vol. 29. – P. 490–492.
8. Морачевский, А.Г. Термодинамика системы медь–кислород / А.Г. Морачевский, Л.Ш. Цемехман, Л.Б. Цымбулов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 148 с.
9. Казенас, Е.К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М.: Наука, 1997. – 543 с.

**Самойлова Ольга Владимировна** – инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: samoylova\_o@mail.ru

**Гераскин Владимир Иванович** – ведущий инженер-электроник, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: samoylova\_o@mail.ru

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: samoylova\_o@mail.ru

**Трофимов Евгений Алексеевич** – кандидат химических наук, доцент, кафедра общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоуст. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

## ELABORATION OF A METHOD TO OBTAIN $\text{Cu}_2\text{O}$ -BASED ALLOY CERAMICS

**O.V. Samoylova**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, samoylova\_o@mail.ru,  
**V.I. Geraskin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, samoylova\_o@mail.ru,  
**G.G. Mikhailov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, samoylova\_o@mail.ru,  
**E.A. Trofimov**, South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russian Federation, tea7510@gmail.com

The paper describes a method of obtaining alloy ceramics by melting  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based oxide slag systems and an experimental plant realizing this method. The position of eutectic point in the  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  system is also determined.

*Keywords:*  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based oxide slag systems, eutectic point in the  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  system.

### References

1. Shestak YA. *Teoriya termicheskogo analiza: Fiziko-khimicheskie svoystva tverdykh neorganicheskikh veshchestv* [Theory of Thermal Analysis: Physical-chemical Properties of Solid Inorganic Substances]. Moscow, Mir, 1987. 456 p.
2. Berezhnoy A.S., Karyakin L.I.  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  and  $\text{CuO}$ – $\text{SiO}_2$  Systems [Sistemy  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  i  $\text{CuO}$ – $\text{SiO}_2$ ]. *Tsvetnye metally*, 1955, no. 2, pp. 26–33.
3. Mikhailov G.G., Samoylova O.V., Trofimov E.A., Makrovets L.A. Adjustment of Thermodynamical Parameter Base for Modeling Copper Melt Fire Refining [Sovershenstvovanie parametricheskoy bazy, neobkhodimoy dlya termodinamicheskogo modelirovaniya ogneвого rafinirovaniya medi]. *Vestnik YUUrGU. Seriya "Metallurgiya"* [Bulletin of the South Ural State University. Series "Metallurgy"], 2010, vol. 15, no. 34 (210), pp. 35–38.
4. Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G., Trofimov E.A. Thermodynamic Analysis of the  $\text{Cu}$ – $\text{Si}$ – $\text{Ni}$ – $\text{O}$  System. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2012, vol. 53, no. 3, pp. 223–228.
5. Gadalla A.M.M., Ford W.F., White J. Equilibrium relationships in the system  $\text{CuO}$ – $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$ . *Transactions of British ceramic society*, 1963, vol. 62, no. 1, pp. 45–66.
6. Kuxmann U., Kurre K. Die Mischungslücke im system kupfer-sauerstoff und ihre beeinflussung durch die oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ · $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ . *Erzmetall.*, 1968, vol. XXI, pp. 199–209.
7. Sikora B., Blacha L., Kowal B. Temperatury topnienia układu  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  w zakresie do 15 %  $\text{SiO}_2$ . *Rudy metale*, 1984, vol. 29, pp. 490–492.
8. Morachevskiy A.G., Tsemekhman L.SH., Tsymbulov L.B. *Termodinamika sistemy med'–kislorod* [Thermodynamics of the Copper-Oxygen System]. Saint-Petersburg, Saint-Petersburgii Politech. Univ., 2009. 148 p.
9. Kazenas E.K., Tsvetkov YU.V. *Isparenie oksidov* [Evaporation of Oxides]. Moscow, Nauka, 1997. 543 p.

*Поступила в редакцию 11 марта 2013 г.*