

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЯ И КРЕМНИЯ В ЖИДКОЙ МЕДИ

О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

INVESTIGATION OF NICKEL AND SILICON INTERACTION IN COPPER MELT

O.V. Samoilova, E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Экспериментально определены условия образования силицидов никеля при содержаниях никеля в жидкой меди до 2 мас. %. Установлена зависимость степени извлечения никеля в силициды в зависимости от состава металла.

Ключевые слова: взаимодействие никеля и кремния в жидкой меди, силициды никеля.

Interaction between Si and Ni dissolved in copper melt containing up to 2 wt. % Ni is investigated experimentally. It is found that interaction between silicon and nickel leads to formation of binary compounds (silicides). Experimental results allowed to determine the degree of nickel extraction to silicides as a function of composition.

Keywords: interaction of nickel and silicon in copper melt, nickel silicides.

Одним из направлений совершенствования огневого рафинирования меди при производстве медных анодов является использование кремния при раскислении меди (так называемое силицирование) [1]. Помимо положительного влияния на сам процесс раскисления, использование кремния может привести к образованию силицидов никеля в медном расплаве, что может позволить решить задачу удаления никеля на этапе электролитического рафинирования меди. В работе [2] содержатся данные о возможности отделения силицидов никеля при электрохимическом растворении медного анода. Указывается, что скорость растворения основного материала анода на 2,5–3 порядка больше скорости растворения силицидных фаз.

В работе [3] приводятся результаты промышленных экспериментов на ЗАО «Кыштымский медэлектролитный завод». Электролитическому рафинированию подвергалась анодная медь, в которую в процессе огневого рафинирования вводили кремний в количествах 0,1–2,0 % от массы металла. Согласно полученным данным извлечение никеля в шлам экстремально зависело от количества введенного кремния (рис. 1).

При этом детальное теоретическое и экспериментальное анализ результатов взаимодействия никеля и кремния в жидкой меди при содержаниях никеля не более 2 мас. % до сих пор проведено не было. Остается неясным, насколько полно можно удалить никель при введении кремния, каково максимальное количество кремния, которое можно добавить в медный расплав и т. п.

Ранее нами было проведено термодинамическое моделирование системы Cu–Si–O [4]. Показано, что для меди кремний является сильным раскислителем. Предел раскислительной способ-

ности, когда дальнейшие добавки кремния не приводят к уменьшению содержания кислорода, достигается при содержании кремния в металле [Si] = 0,3 мас. %.

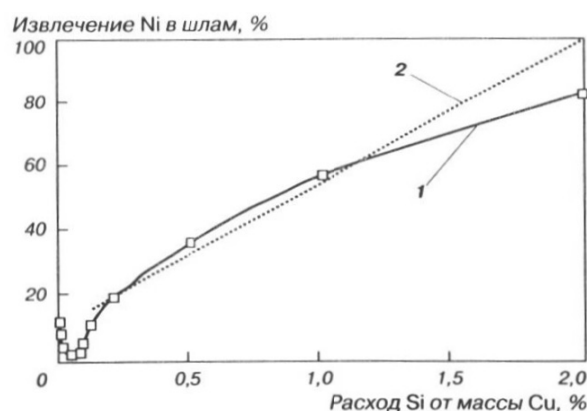


Рис. 1. Влияние обработки медного расплава кремнием на извлечение никеля в шлам: 1 — опыт; 2 — результаты моделирования процесса [3]

Основанные на результатах проведенного ранее термодинамического анализа запланированные составы для проведения экспериментальных исследований приведены в табл. 1.

Для проведения эксперимента использовались: медь (чистота – 99,99 %), никель (чистота – 99,99 %), кремний (чистота – 99,99 %). Плавку вели в графитовых тиглях при $T = 1190$ °С в печи сопротивления (атмосфера внутри печи предположительно CO , CO_2). По достижении нужной температуры тигли выдерживали в печи в течение 15 минут. Далее образцы вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Образцы разрезались вдоль вертикальной оси и из них изготавливались шли-

Таблица 1

**Запланированные составы для проведения
экспериментальных исследований**

№ п/п	[Ni], мас. %	[Ni] _{хим} , мас. %	[Si], мас. %	[Si] _{хим} , мас. %
1	0,500	0,61 ± 0,05	0,100	0,097 ± 0,003
2	0,500	0,50 ± 0,04	1,000	0,99 ± 0,03
3	0,500	0,49 ± 0,04	2,000	2,07 ± 0,06
4	1,000	0,99 ± 0,08	0,100	0,110 ± 0,003
5	1,000	1,05 ± 0,08	1,000	0,91 ± 0,03
6	1,000	1,00 ± 0,08	2,000	1,92 ± 0,06
7	2,000	2,2 ± 0,2	0,100	0,123 ± 0,004
8	2,000	2,0 ± 0,2	1,000	0,99 ± 0,03
9	2,000	2,0 ± 0,2	2,000	2,01 ± 0,06
10	1,000	1,02 ± 0,08	0,010	0,012 ± 0,001
11	1,000	1,02 ± 0,08	0,150	0,151 ± 0,005
12	1,000	1,03 ± 0,08	0,300	0,31 ± 0,01
13	1,000	1,08 ± 0,09	0,700	0,73 ± 0,02
14	1,000	1,06 ± 0,08	3,000	3,09 ± 0,09

* Cu – остальное.

фы, которые исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии фирмы Oxford Instruments для проведения качественного и количественного рентгеноспектрального микроанализа.

Контроль валового состава образцов осуществлялся посредством определения содержания никеля и кремния при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 2100 DV (Perkin Elmer). Результаты приведены в табл. 1 ([Ni]_{хим} и [Si]_{хим}).

В первом, втором, четвертом, седьмом, десятом, одиннадцатом и двенадцатом образцах силицидов никеля не обнаружено. В металле встречаются оксидные включения, среди которых преобладают включения, соответствующие по составу SiO₂. Такой результат вполне согласуется с результатами термодинамических расчетов для системы Cu–Si–O. В третьем, пятом, шестом, восьмом, девятом, тринадцатом и четырнадцатом образцах оксидных включений не обнаружено. При-

сутствуют включения, соответствующие по составу силицидам никеля.

Используя микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), можно оценить степень извлечения никеля в силициды. Для этого, помимо самих силицидных включений, анализировался и состав медной матрицы. Зная валовой состав образцов и состав металлической матрицы, можно рассчитать то, как распределились никель и кремний между металлом и силицидными включениями, а затем вычислить, сколько никеля присутствует в связанной с кремнием форме. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2. Полученные данные представлены графически на рис. 2 в координатах «валовой состав никеля в образце» – «процент извлечения никеля в силициды» для двух различных валовых содержаний кремния в образце. На рис. 3 результаты расчета представлены в координатах «валовой состав кремния в образце» – «процент извлечения никеля в силициды» для валового содержания никеля в образце 1 мас. %.

Таблица 2

Процент извлечения никеля в силициды по результатам МРСА

№ образца	Валовое содержание никеля, мас. %	Содержание никеля в металлической матрице по данным МРСА, мас. %	$\Delta = Ni_{вал} - Ni_{МРСА}$, мас. %	% извлечения никеля в силициды, $\frac{\Delta}{Ni_{вал}} \cdot 100$
3	0,500	0,340	0,16	32
5	1,000	0,870	0,13	13
6	1,000	0,770	0,23	23
8	2,000	1,830	0,17	8,5
9	2,000	1,730	0,27	13,5
13	1,000	0,920	0,08	8
14	1,000	0,720	0,28	28

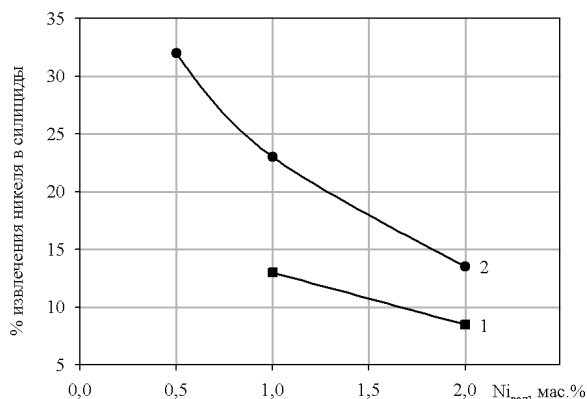


Рис. 2. График зависимости извлечения никеля в силициды для разных валовых содержаний никеля в металле: 1 – содержание кремния [Si] = 1 мас.%; 2 – содержание кремния [Si] = 2 мас. %

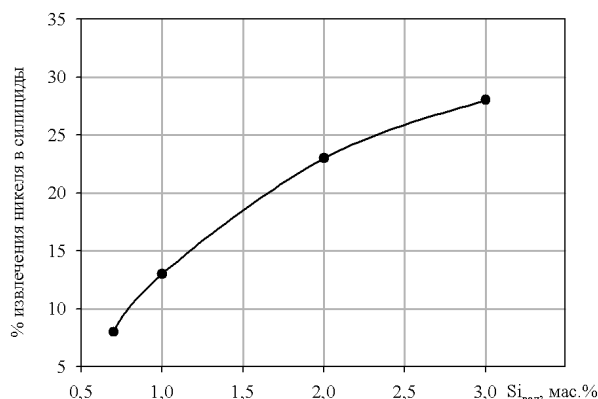


Рис. 3. График зависимости извлечения никеля в силициды от валового содержания кремния в металле для содержания никеля в металле [Ni] = 1 мас. %

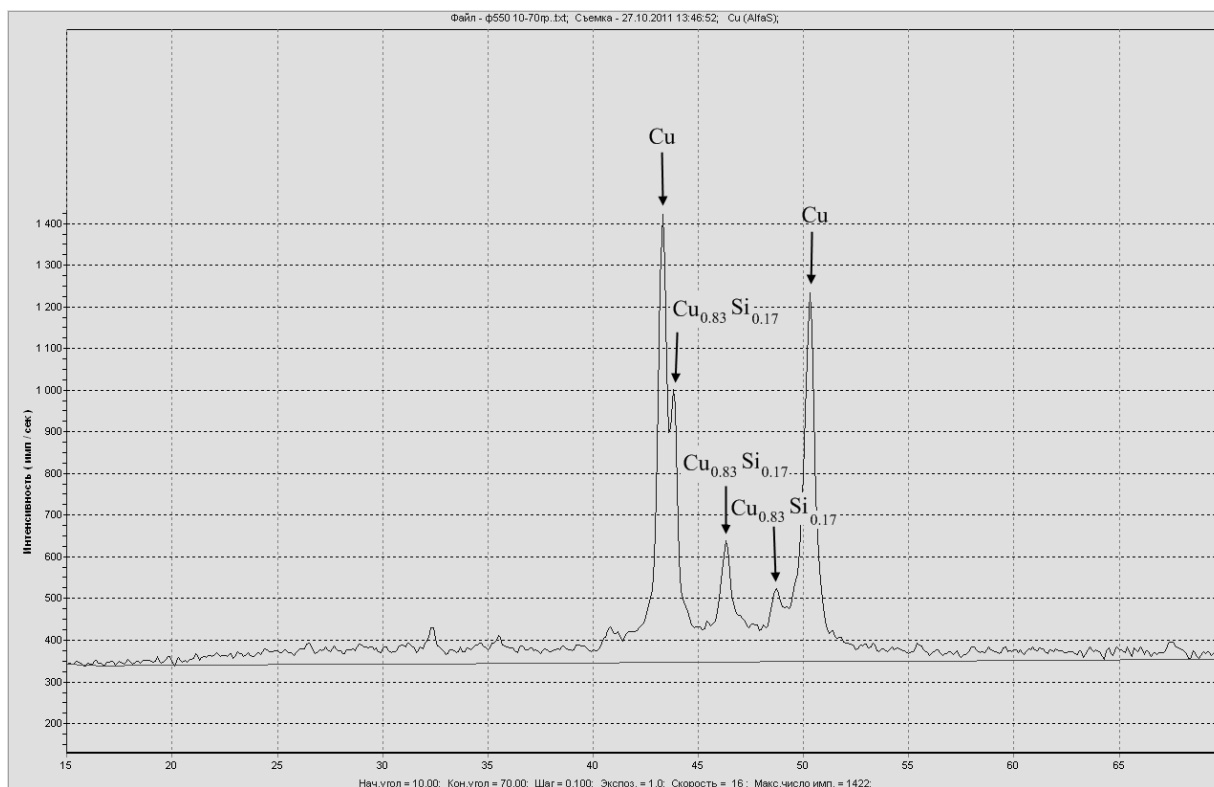


Рис. 4. Рентгенограмма металлического образца № 14 (1% [Ni], 3% [Si])

Из графиков видно, что при 2 мас. % Si в образце процент извлечения никеля в силициды больше, чем при 1 мас. % Si. При равном содержании кремния процент извлечения тем выше, чем меньше содержание никеля в образце. При одном и том же содержании никеля (1 мас. %) процент извлечения увеличивается с ростом содержания кремния. Вид полученной зависимости (см. рис. 3) позволяет предположить существование предела насыщения, по достижении которого добавки кремния уже не будут приводить к росту извлечения никеля.

Это, в свою очередь, может объясняться либо образованием в системе тройного соединения, либо образованием твердых растворов никеля в си-

лицидах меди (и ограниченностью растворимости никеля в таких силицидах).

Для выяснения природы силицидов в металле с повышенным содержанием кремния был проведен рентгенофазовый анализ образца № 14 (как образца с максимальным содержанием кремния). Съемку вели на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3М. Вид полученной рентгенограммы представлен на рис. 4. По результатам проведенного рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что в изученном образце (1 мас. % Ni, 3 мас. % Si) по границам зерен выделился силицид меди $Cu_{0,83}Si_{0,17}$. Результаты МРСА демонстрируют, что в этом силициде рас-

творяется никель. О наличии твердого раствора свидетельствует также некоторое смещение пиков на рентгенограмме.

Выводы

В ходе экспериментального исследования рассмотрен процесс образования силицидов в системе Cu–Si–Ni при содержаниях никеля не более 2 мас. %. Установлена зависимость степени связывания никеля в силициды от состава металла.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-08-31055 мол_а.

Литература

1. Вольхин, А.И. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 2001. – 431 с.

2. Киткина, М.Г. Физико-химический фазовый анализ литых и термически обработанных сплавов системы Cu–Ni–Si / М.Г. Киткина, Р.В. Седлецкий, Н.П. Капитонова // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 11. – С. 995–998.

3. Вольхин, А.И. Рафинирование меди с повышенным содержанием никеля при помощи кремнийсодержащих реагентов / А.И. Вольхин // Цветные металлы. – 2005. – № 2. – С. 25–29.

4. Совершенствование параметрической базы, необходимой для термодинамического моделирования огневого рафинирования меди / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, Л.А. Макроец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 15. – № 34 (210). – С. 35–38.

Поступила в редакцию 11 октября 2012 г.