



Гасик М. И. /д. т. н./, Пройдак А. Ю.

НМетАУ

Сальников А. С. /к. т. н./, Бортников Ю. Н.

ПАО «Днепрспецсталь»

## Выплавка медифосфорной лигатуры карботермическим способом с использованием малокамышевахского фосфорита и электронноскопическое исследование ее микроструктуры

*Изложены методика и результаты выплавки медифосфорной лигатуры Cu(10-12 %)-P-Fe-Si карботермическим способом с использованием малокамышевахского фосфорита (15 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), % CaO / % SiO<sub>2</sub> = 0,8-1,0 в лабораторной печи Таммана. Обобщены и проанализированы полученные экспериментальные данные о микроструктуре лигатуры при помощи РСМА, а также произведена идентификация формульных составов исследованных фаз – фосфида меди, фосфида железа, фазы твердого раствора Si и P в меди и эвтектики.*

*Ил. 4. Библиогр.: 6 назв.*

**Ключевые слова:** медифосфорная лигатура, фосфорит, коксик, медная стружка, карботермическая плавка, шлифы лигатуры, электронный микроскоп, РСМА, микроструктура

*Methodology and results of smelting of copper-phosphorous alloy Cu(10-12 %)-P-Fe-Si by carbothermic methodology with the usage of malokamyshevakhskiy phosphate (15 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), % CaO / % SiO<sub>2</sub> = 0.8-1.0 in Tamman laboratory furnace are stated. Obtained experimental data about alloy microstructure is generalized and analyzed with the help of EDX and also identification of symbolic compositions of investigated phases - copper phosphide, iron phosphide, phase of solid solution Si and P in copper and eutecticum is fulfilled.*

**Keywords:** copper-phosphorous alloy, phosphide, breeze coke, copper facing, carbothermic smelting, alloy polished sections, electronic microscope, EDX, microstructure

### Актуальность темы и задачи исследования

При выплавке меди и получения медных отливок традиционно широко применяется медь фосфористая (ГОСТ 4519-93), (марка МФ-9 и др.) для раскисления жидкой меди (сплавов). Медь фосфористая имеет высокую чистоту по примесным элементам, характеризуется высокой раскислительной способностью, но имеет высокую стоимость, примерно 100 грн/кг. Поэтому ее применение может быть оправдано, при получении медных отливок высокой чистоты по примесным элементам, остаточному содержанию кислорода, минимальной газонасыщенности. Вместе с тем, имеется ряд производств черной металлургии, где легирование, например, жидкого чугуна, сталей различного функционального назначения можно было бы производить медифосфорной лигатурой, содержащей элементы, не относящиеся к вредным примесям. Так, например, легирование чугуна (3,2-3,4 % C; 2,1-2,4 % Si; 0,6-0,8 % Mn и др.) медью и фосфором повышает предел прочности, твердость, теплопроводность, термическую стойкость и др. характеристики отливок [1]. Совместное легирование медью и фосфором нержавеющей аустенитной стали (C ≤ 0,2 %, Cr 7,5-3,0 %, Ni ≤ 4,0; P ≤ 0,2; Cu ≤ 0,4 по патенту Японии [2] обеспечивает повышение качества механической обработки при изготовлении изделий.

Совершенно очевидно, что при совместном легировании чугунов, стали медью и фосфором, можно было бы использовать медифосфорную лигатуру, содержащую регламентированное количество других элементов, как-то: Fe, Si, Mn, Cr и др. Априори можно утверждать, что медифосфорная лигатура, полученная карботермическим способом с использованием отечественных фосфоритов (концентратов их обогащения), имела бы существенно ниже стоимость.

**Задачей настоящего исследования** является разработка способа выплавки медифосфорной лигатуры широкого функционального назначения карботермическим методом с использованием малокамышевахского фосфорита (Изюмский р-н, Харьковская обл.) и исследование с привлечением электронной микроскопии и РСМА микроструктуры представительных образцов лигатуры, а также идентификация формульных составов выявленных структурных составляющих.

### Исходные шихтовые материалы и подготовка их к выплавке лигатуры

Проба фосфорита участка «Перемога» (Малокамышевахская группа месторождения фосфорита) имела химический состав, % масс. [3]

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
15,0	31,30	30,91	2,45	1,72	5,05	0,65

Исходные материалы: фосфорит, коксик и медная стружка измельчались и брикетировались. Брикеты после сушки подвергались восстановительной плавке в графитовом тигле в печи Таммана. Слитки медифосфорной лигатуры охлаждались вместе с печью. Вырезанные из слитка образцы шлифов подвергались подготовке по методике металлографических исследований.

**Исследование микроструктуры медифосфорной лигатуры**

Металлографическим исследованием микроструктуры подвергались шлифы, изготовленные из слитка лигатуры следующего химсостава (% масс.): 1,16 Si; 10,06 P; 0,54 Mn; 15,0 Fe и 73,14 Cu, Σ = 100 %.

Микроструктуру лигатуры исследовали на электронном микроскопе «SUPRA», оснащенной системой для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с автоматической обработкой результатов интенсивности излучения элементов, полученных на соответствующих спектрограммах.

**Выделение структурных составляющих лигатуры по цвету фаз**

На рис. 1 представлено фото микроструктуры лигатуры в цветном изображении. Можно выделить несколько структурных составляющих, различающихся по форме и цвету: красного (1), желтого (2), зеленого (3). Фазы желтого и зеленого цвета образуют эвтектику.

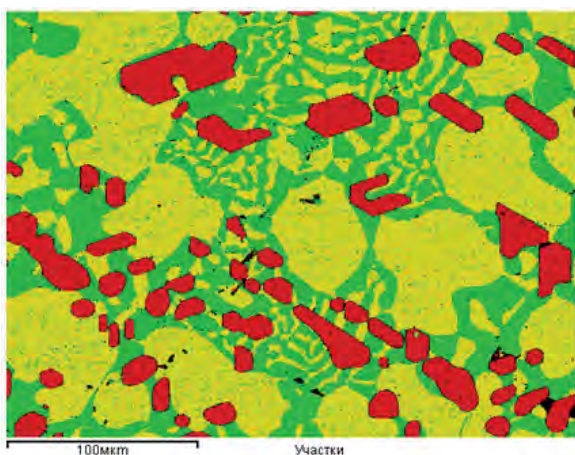


Рис. 1. Микроструктура и структурные составляющие медифосфорной лигатуры в цветном изображении

**Исследование распределения элементов между структурными составляющими лигатуры**

Методика исследования заключалась в определении при помощи РСМА изменения содержания элементов вдоль линии сканирования при непрерывном перемещении шлифа лигатуры под электронным лучом. Получаемые спектрограммы в качестве примера приведены на рис. 2.

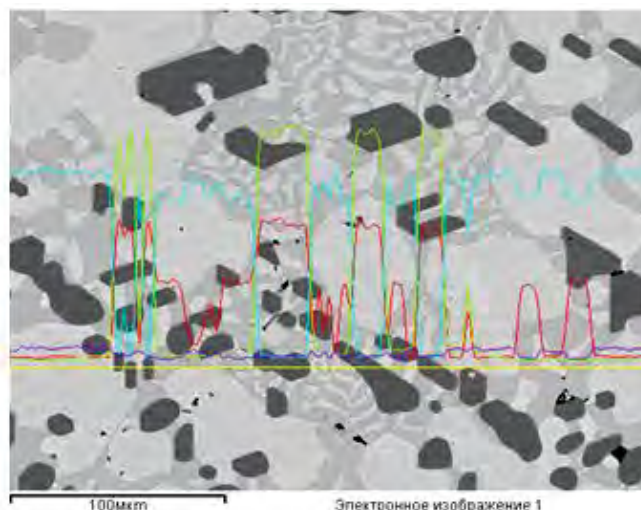


Рис. 2. Спектрограмма интенсивности излучения элемента (железа) между структурными составляющими лигатуры при непрерывном перемещении шлифа вдоль линии сканирования

Спектрограммы интенсивности излучения элементов, характеризующие распределение Si, Cu, Fe и P между фазами лигатуры с одновременной записью спектров по каждому из четырех элементов одновременно линиями четырех цветов, представлены на рис. 3.

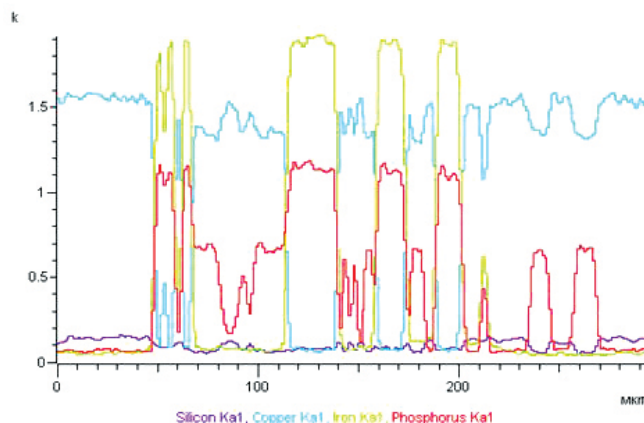


Рис. 3. Спектрограммы интенсивности излучения элементов медифосфорной лигатуры, полученные вдоль линии сканирования (см. рис. 2), характеризующие распределение элементов между структурными составляющими лигатуры

Анализ данных рис. 3 свидетельствует о взаимосвязи в фазе красного цвета (рис. 1) железа с фосфором (на рис. 3 – линии зеленого и красного цвета). Пики элементов P и Cu справа на рис. 3 характеризуют взаимосвязь элементов фосфора и меди (голубая линия), т. е. в фосфиде меди. Эвтектика представлена пиками фазы меди (твердого раствора фосфора в меди) и фосфида меди.

**Исследование химсостава структурных составляющих медифосфорной лигатуры при помощи РСМА и идентификация формульных составов фаз**

На рис. 4 представлена микроструктура лигатуры с указанием мест микрозондирования каждой из трех фаз (спектры 1, 2 и 3).

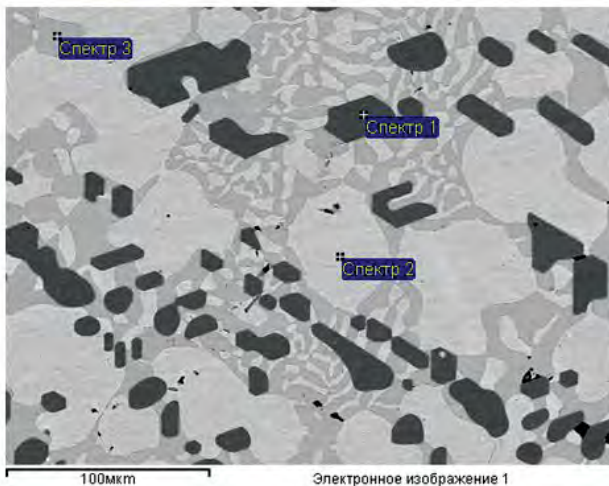


Рис. 4. Микроструктура медьфосфорной лигатуры с указанием мест (точек) микрозондирования фаз (спектры 1, 2 и 3)

Спектр 1 (микроструктура красного цвета на рис. 1).

Химический состав фазы (спектр 1) по данным РСМА приведены ниже.

Элемент		Si	P	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Итого, %
Содержание элемента	% масс.	0,42	21,76	0,59	0,34	0,94	77,92	3,02	100
	% ат.	0,72	33,35	0,59	0,31	0,81	61,97	2,25	100

Сумма содержания фосфора и железа в этой фазе составляет 99,78 % масс. при отношении % Fe : % P = 3,58. В бинарной системе Fe-P этому составу соответствует фосфид Fe<sub>2</sub>P (78,17 % Fe; 21,83 % P). Обращает внимание, что отношение % Fe : % P в атомных процентах равно 1,86, что ниже 2,0 для фосфида Fe<sub>2</sub>P. Различающиеся данные о формульном составе фосфидной фазы железа при вычислении по данным содержания элементов в масс. и атомных процентах вероятно обусловлены тем, что при обработке данных спектрограмм в атомных процентах, в составе металлических элементов в составе фосфидной фазы не учитывались ат. проценты Ti (0,59 %), Cr (0,31 %), Mn (0,81 %), Cu (2,25 %), что в сумме составляет 2,96 % ат. Если принять, что эти элементы входят в состав металлических элементов, тогда суммарное содержание элементов в фосфидной фазе составляет 65,96 % ат., а отношение % Fe : % P = 1,98 и формульный состав фосфидной фазы будет соответствовать Fe<sub>2</sub>P. Следует особо отметить, фосфид железа Fe<sub>2</sub>P термодинамически более прочный ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup>(Fe<sub>2</sub>P) = -158,8 кДж/моль по сравнению с фосфидом меди ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup>(Cu<sub>3</sub>P) = -81,9 кДж/моль. Поэтому образование фосфидной фазы Fe<sub>2</sub>P термодинамически более предпочтительно в сравнении с Cu<sub>3</sub>P. [4].

Спектр 2 (микроструктура желтого цвета на рис. 1).

Химический состав фазы (спектр 2) по данным РСМА приведен ниже.

Элемент		Si	P	Cu
Содержание элемента	% масс.	2,3	0,73	96,97
	% ат.	5,01	1,45	93,54

Исходя из химсостава фазы желтого цвета (рис. 1) можно полагать, что она представлена медью с растворенными в ней в небольших количествах Si и P, образуя твердый раствор. Известно, что в системе Cu-Si в левом углу диаграммы существует α-фаза (твердый раствор Si в Cu с ограниченной растворимостью кремния). По данным М. Хансена и К. Андерко [5] растворимость Si в меди зависит от температуры и характеризуется следующими величинами.

Температура, °C		300	400	500	600	700
Растворимость кремния в меди	% масс.	0,6	0,85	1,1	1,4	1,7
	% ат.	1,2	1,7	2,2	2,8	3,4

Таким образом, микроструктура фазы желтого цвета (рис. 1) представляет фазу практически чистой меди, а точнее твердый раствор Si и P в меди.

Спектр 4 (микроструктура зеленого цвета на рис. 1).

По данным химанализа (РСМА) микроструктура (спектр 3) представляет медифосфористую фазу состава (% масс.): 15,49 P, 84,51 Cu или в ат. % 27,32 P и 72,68 Cu при отношении % Cu : % P = 5,42 (% масс.) и 2,66 (% ат.). В системе Cu-P существует соединение Cu<sub>3</sub>P состава 13,65 % масс. P и 86,35 % Cu при отношении % Cu : % P = 6,32. Сравнивая химсоставы фосфида Cu<sub>3</sub>P и микроструктуру спектра 3, находим, что в фазе спектра 3 содержание меди не достигает, а фосфора, соответственно, превышает состав химсоединения Cu<sub>3</sub>P.

Поиски объяснения этого различия в составах фосфида Cu<sub>3</sub>P и фазы спектра 3 привели к следующему. Фосфид Cu<sub>3</sub>P характеризуется наличием области гомогенности Cu<sub>3</sub>P<sub>(1+x)</sub>. Максимальное содержание фосфора в этом фосфиде равно 18,5 % масс. достигается при эвтектической температуре 833 °C. При этом отношение % Cu : % P равно 4,4. Таким образом, медьфосфористая фаза спектра 3 не соответствует стехиометрическому составу фосфида Cu<sub>3</sub>P.

В условиях быстрой кристаллизации и охлаждения медифосфорной лигатуры фаза спектра 3 представляет фосфид меди, по химсоставу соответствующему фосфиду Cu<sub>3</sub>P<sub>(1+x)</sub> при максимальном значении икса, соответствующего максимальному содержанию фосфора при эвтектической температуре 833 °C в частной системе Cu<sub>3</sub>P-CuP<sub>2</sub>.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что медифосфорная лигатура представлена фазами: твердым раствором Si и P в меди (спектр 2) фосфидом Cu<sub>3</sub>P<sub>(1+x)</sub>, фосфидом Fe<sub>2</sub>P и эвтектикой.

**Выводы**

Разработан способ получения медифосфорной лигатуры карботермическим методом с использованием небогатенного малокамышевахского фосфорита (15 %  $P_2O_5$ ). Проведены опытные плавки в печи Таммана и получена лигатура состава (% масс.) 10,06 Р, 73,14 Сu, 15 Fe ост. примеси.

С применением электронного микроскопа «SUPRA» и РСМА исследована микроструктура медифосфорной лигатуры. Установлено, что лигатура представлена фазой практически чистой медью, фосфидом меди  $Cu_3P_{(1+x)}$  фосфидом железа  $Fe_2P$  и эвтектикой.

Медифосфорная лигатура может быть рекомендована для совместного легирования чугунов и сталей различного функционального назначения медью и фосфором. При использовании концентрата обогащенного фосфорита, малозольного углеродистого восстановителя с низким содержанием окислов железа и, в качестве основного компонента, меди можно получить медифосфорную лигатуру с меньшим содержанием железа.

**Библиографический список**

1. Исследование свойств чугуна, легированного медью и фосфором, работающего в условиях повышенного износа / А. В. Афонаскин, А. А. Жуков, О. Д. Опалихина и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 59-61.
2. Патент 4837108 Япония. МКИ С22 С 38/60. Austenitic free cutting stainless Steels / Kimura Atsuyoshi, Ahibara Noriyosh et. an. – Опубликовано 12.06.1998 г.
3. Гасик М. И., Проидак А. Ю. Рентгено-спектральный анализ минеральных образований в структуре фосфоритов сырья для электротермического производства феррофосфора // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2007. – № 3. – С. 34-38.
4. Кубашевский О., Олкок К. Б. Металлургическая термохимия / Пер. с англ. под ред. Л. А. Шварцмана. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1962. – Т. 2. – С. 650-652.
6. Диаграммы состояния бинарных систем: Справочник в 4-х томах / Под редакцией Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 2. – С. 287-288.

**Поступила 05.08.2014**



УДК 669.432/436

Игнатъев В. С. / к. т. н./,

Лелеко Д. В., Венцовский С. А.

НМетАУ

Наука

## Исследование технологии получения свинцово-кальциевых сплавов

*Проведено сравнительное исследование известных способов получения свинцово-кальциевых сплавов. Установлены оптимальные параметры и разработана технология карботермического процесса. Показано, что способ обеспечивает извлечение кальция из карбида в сплав порядка 50 % и получение сплава с содержанием кальция до 6 %. Способ рекомендован взамен принятой технологии легирования свинца металлическим кальцием. Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.*

**Ключевые слова:** свинец, кальций, сплавы, карботермический процесс, параметры, технология

*A comparative study of known methods for manufacturing of lead-calcium alloys is fulfilled. Optimum parameters are determined and technology of carbide-thermal process is developed. It is shown that the method provides extraction of calcium from carbide into the alloy of about 50 % and receipt of the alloy containing up to 6 % of calcium. The method is recommended instead of adopted technology of lead alloying by calcium metal.*

**Keywords:** lead, calcium, alloys, carbide-thermal process, parameters, technology

Свинцово-кальциевые сплавы применяются для производства пластин аккумуляторов и антифрикционных баббитов.

Аккумуляторная промышленность ведущих стран мира переходит на выпуск кальциевых батарей. Принципиальное отличие таких батарей заключается в использовании пластин из сплава свинец-кальций вместо традиционного сплава свинец-сурьма.

Отсутствие в сплаве сурьмы устраняет газовыделение и испарение электролита, ликвидирует саморазряд батарей и необходимость их периодической подзарядки. Для положительного электрода аккумуляторов пластины отливают из сплава с 0,04-0,06 % Са, а для отрицательного электрода – из сплавов с 0,08-0,12 % Са.

Антифрикционные баббиты используются для заливки подшипников или вкладышей под-