



УДК 669

Поступила 23.12.2013

А. Г. АНИСОВИЧ, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»

## ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА КИСЛОРОДА В ДЕФОРМИРОВАННОЙ МЕДИ

*Рассмотрено определение количества кислорода в деформированной меди методами стереометрической металлографии. В программе обработки изображений IMAGE-SP определено объемное количество закиси меди в эвтектике Cu-Cu<sub>2</sub>O. Показано, что известное значение плотности закиси меди (6 г/см<sup>3</sup>) не обеспечивает возможности правильного расчета содержания структурных составляющих. Для плотности закиси меди найдено значение 1,53 г/см<sup>3</sup>.*

*Determination of oxygen amount in the deformed copper by methods of stereometric metallography is considered. The volume amount of cuprous oxide in eutectic Cu-Cu<sub>2</sub>O is determined in the program of images processing IMAGE-SP. It is shown that known value of density of cuprous oxide (6 g/cm<sup>3</sup>) doesn't ensure possibility of the correct calculation of the structural components content. Value of 1,53 g/cm<sup>3</sup> is determined for cuprous oxide density.*

Определение концентрации кислорода в меди стандартным методом производится по ГОСТ 13938.13–93 [1] сравнением с эталонными шкалами. Металлографический метод расчета содержания кислорода в литой меди основан на определении площади, занимаемой эвтектикой [2]. В прошлом для определения площадей использовали метод планиметрирования [3]. Однако при малом содержании эвтектики пользоваться этим методом не всегда было возможно. При помощи планиметрирования для структур, соответствующих номерам эталонов 6–10 по ГОСТ 13938.13–93, площадь кислородной эвтектики не удается достоверно найти (табл. 1). Определение количества кислорода в программе обработки изображений возможно при небольших количествах фазы; метод показывает хорошее согласие с ГОСТ (табл. 1) при существенно большей точности. На рис. 1 приведен пример компьютерного определения площади эвтектики для эталона № 7.

Таблица 1. Содержание кислорода в меди, полученное различными методами для эталонных структур (ГОСТ 13938.13-93)

Номер эталона	Содержание кислорода, мас. %		
	ГОСТ 13938. 13–93	программа «Image SP»	планиметрирование
6	0,010	0,0132	Не определяется
7	0,015	0,0161	Не определяется
8	0,022	0,0251	Не определяется
9	0,035	0,0360	Не определяется
10	0,060	0,0663	Не определяется
11	0,090	0,0976	0,10413
12	0,150	0,1638	0,14820

Если литая медь подвергнута пластической деформации, то литая структура разрушается. При этом закись меди присутствует в сплаве в виде отдельных крупных включений. В соответствии с [3] определение количества кислорода в такой структуре микроскопическими способами невозможно, так как нельзя достоверно определить объемную долю закиси меди в составе сплава медь-кислород.

Необходимо отметить, что эталоны структур, предлагаемые в ГОСТ 13938.13–93, выполнены не единообразно, имеют низкое качество (рис. 2) и для использования не всегда пригодны. Также важным фактором является то, что реальные структуры меди имеют дисперсность, не соответствующую требованиям ГОСТ, что уже отмечалось в [4]. Поэтому желательно иметь метод, позволяющий получать результат без использования стандартных шкал.

Программы обработки изображений предоставляют такую возможность.

Методы стереометрической металлографии дают возможность определения массовой доли компонента сплава, если известна объемная доля фазы. Согласно [5], если известен структурный состав сплава по объему, содержание любой из его структурных составляющих по массе можно найти по формуле:

$$G_a = \frac{d_a \sum V_a}{d_a \sum V_a + d_b \sum V_b + \dots} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $a, b, \dots$  – отдельные структурные составляющие;  $\sum V_a, \sum V_b, \dots$  – объемная доля структурных составляющих в сплаве;  $G_a, G_b, \dots$  – содержа-

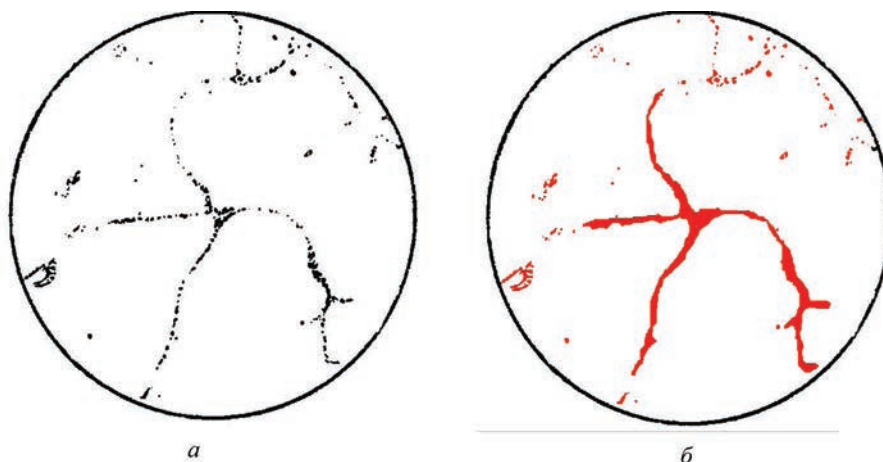


Рис. 1. Эталон № 7: *a* – ГОСТ 13938.13-93; *б* – маска изображения в программе «Image SP»

ние структурной составляющей в сплаве, мас.%;  $d_a, d_b, \dots$  – плотности структурных составляющих, г/см<sup>3</sup>. Структурная составляющая может не быть химическим элементом, а может быть химическим соединением, твердым раствором или многофазным образованием (эвтектикой, эвтектоидом).

Плотность сплава  $d$  складывается из масс всех его структурных составляющих, находящихся в единице объема сплава (в 1 см<sup>3</sup>). В свою очередь, масса каждой из его структурных составляющих в единице объема сплава равна ее объемной доле, умноженной на плотность этой составляющей. Поэтому плотность сплава равна:

$$d = d_a \sum V_a + d_b \sum V_b + \dots, \text{ г/см}^3. \quad (2)$$

Если плотность сплава известна, то содержание структурной составляющей  $a$  равно:

$$G_a = \frac{d_a \sum V_a}{d} \cdot 100 \%. \quad (3)$$

По формуле (3) можно вычислить любую из трех величин: содержание структурной составляющей по массе  $G_a$ , ее объемную долю  $\sum V_a$  или плотность  $d_a$ , если известны две из этих величин, и плотность самого сплава.

При использовании формулы (1) проблемой является точное значение плотности закиси меди (куприт) – составляющей кислородной эвтектики Cu-Cu<sub>2</sub>O. В соответствии с известными данными куприт (англ. Cuprite Cu<sub>2</sub>O) – минерал, по химическому составу закись меди Cu<sub>2</sub>O, содержит 88,8% меди и 11,2% кислорода. Куприт имеет кубическую кристаллическую решетку. Как правило, кристаллы красного цвета различных оттенков, но встречаются кристаллы зеленого и голубого цвета (рис. 3) (данные Интернет). При наблюдении в металлографический микроскоп кристаллы закиси меди имеют серо-голубой цвет.

Согласно литературным данным, плотность закиси меди составляет 5,85–6,2 г/см<sup>3</sup>. В частности,

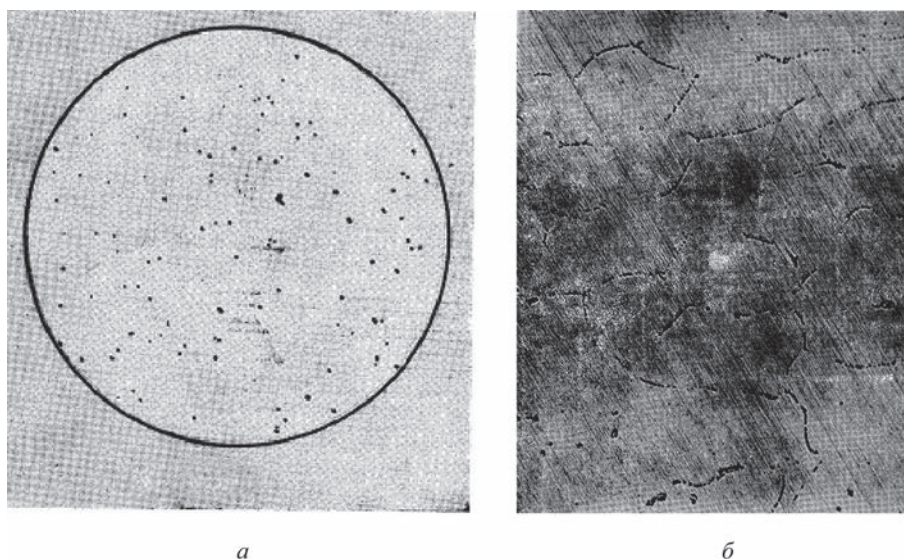


Рис. 2. Эталоны структур кислородной меди: *a* – № 1; *б* – № 8. Не редактировано. ×200

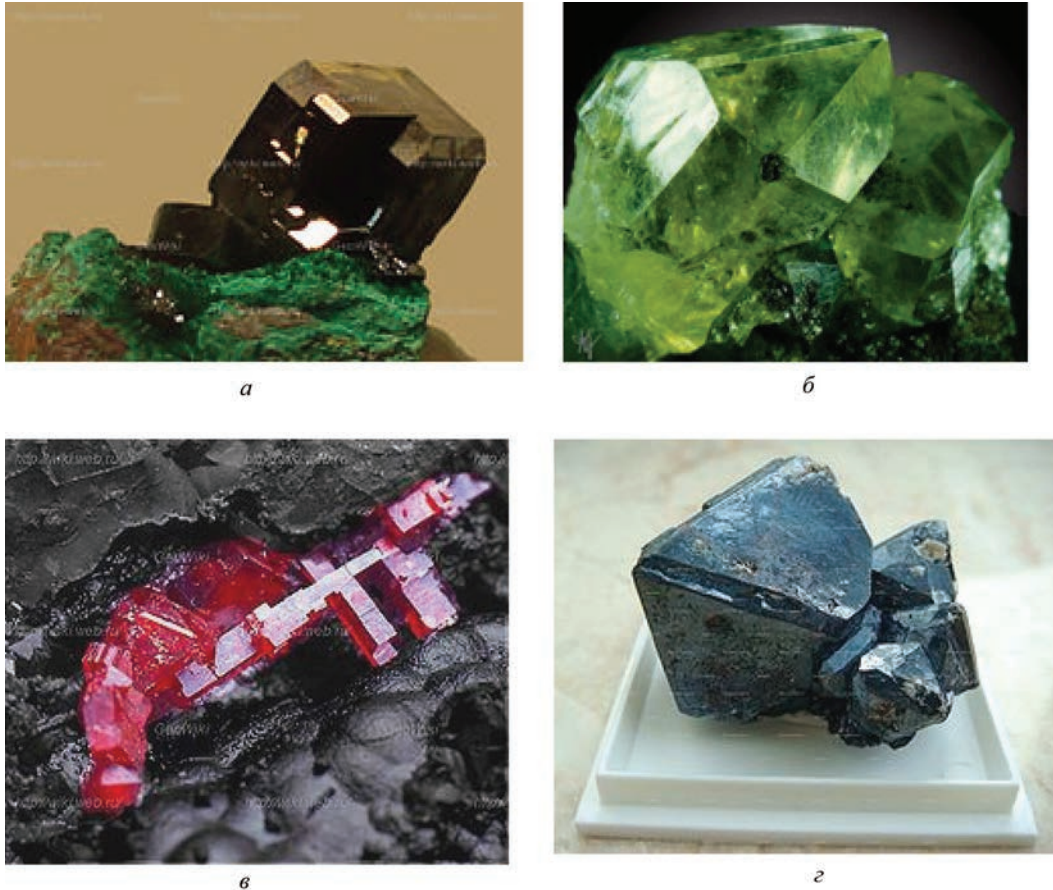


Рис. 3. Кристаллы куприта: *а* – куприт на брошантите [6]; *б* – зеленые кристаллы куприта [7]; *в* – куприт, двойник 12 мм [6]; *г* – куприт, кристалл 15 мм [6]

в [7] приведено значение плотности  $6,0 \text{ г/см}^3$ , в [8] –  $6,1 \text{ г/см}^3$ . В [9] дано значение плотности куприта  $1,3\text{--}2,6 \text{ г/см}^3$ .

Оценку плотности закиси меди возможно провести для сплава эвтектической концентрации ( $0,39\% \text{ O}_2$ ), поскольку все данные для эвтектической точки сплава  $\text{Cu-O}$  известны. Согласно [5], для эвтектики  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  справедливо соотношение:

$$G_a = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_a} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $\mathcal{E}$  – содержание кислорода в сплаве;  $\mathcal{E}_a$  – содержание кислорода в закиси меди;  $G_a$  – содержание эвтектики  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  в сплаве. При  $\mathcal{E} = 0,39\%$  и  $\mathcal{E}_a = 11\%$  величина  $G_a$  составляет  $3,48\%$ , что совпадает с данными [10] –  $3,47\% \text{ Cu}_2\text{O}$  в эвтектическом сплаве меди с кислородом (рис. 4).

Для сплава эвтектической концентрации проведен расчет объемной доли  $\text{Cu}_2\text{O}$  в эвтектике по формуле (1) с использованием следующих данных:  $d_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,2 \text{ г/см}^3$ ,  $d_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ г/см}^3$ , содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  в сплаве эвтектической концентрации  $G_a = 3,48\%$ . В результате объемная доля закиси меди в эвтектике составила  $5,5\%$ . Участок кислородной

эвтектики  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  в меди представлен на рис. 5, *а*. Визуальная их оценка не позволяет согласиться с рассчитанной объемной долей закиси меди в  $5,5\%$ . Металлографически была определена объемная доля куприта в составе эвтектики. Исследование проведено на реальных структурах литой кислородной меди при увеличении 2000. Для калибровки изображения использовали объект-микрометр № 651934 (ГОСТ 7513–55), завод изготовитель

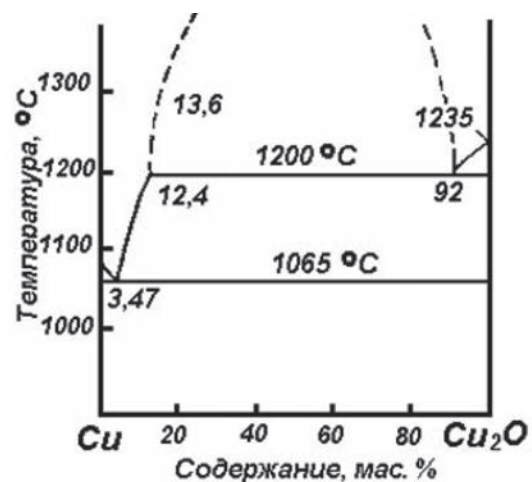


Рис. 4. Диаграмма состояния  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  [10]

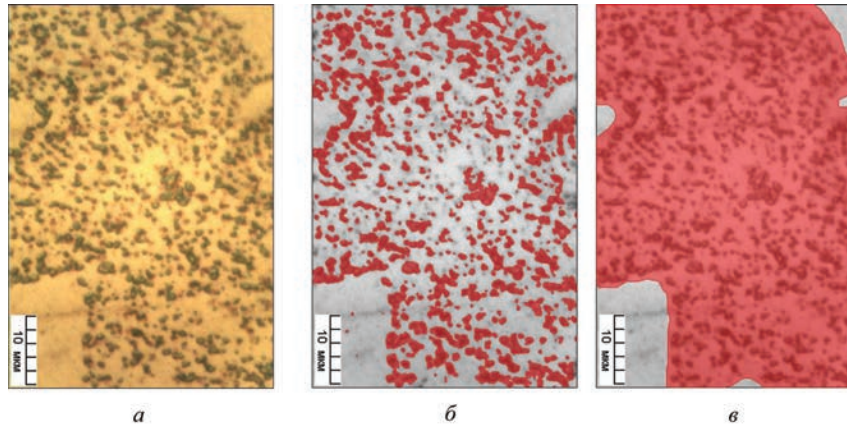


Рис. 5. Структура и результат определения площади структурных составляющих (образец № 4, табл. 2): *а* – светлопольное изображение; *б* – маска включений закиси меди; *в* – маска эвтектики

ЛОМО, с ценой деления 0,01мм. Травление образцов не производили. Результаты приведены на рис. 5 и в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Результаты определения площади закиси меди (по четырем независимым кадрам)

Номер образца	Площадь закиси меди $S_1$ , мкм <sup>2</sup>	Площадь эвтектики $S_2$ , мкм <sup>2</sup>	Отношение $S_1/S_2$	Отношение $S/S_2$ , %
1	429,6	1467,62	0,292	29
2	567,39	1553,73	0,365	37
3	517,56	1442,45	0,359	36
4	574,02	2063,07	0,278	28
	Среднее		0,33	33

Доля площади закиси меди в различных участках эвтектики составляет от 28 до 36 % (в среднем – 33%). Согласно [5], доля площади структурной составляющей равна ее объемной доле. Зная объемную долю содержания закиси меди в эвтектике, можно уточнить плотность закиси меди. При расчете по соотношению (1), принимая объемную долю закиси меди в эвтектике как 33%, плотность  $Cu_2O$  составляет 1,53 г/см<sup>3</sup>, что согласуется с данными [9] (1,3–2,6 г/см<sup>3</sup>).

Уточнение значения плотности закиси меди позволяет рассчитать количество кислорода в деформированной меди непосредственно металлографическим анализом путем определения объемной доли закиси меди в сплаве.

С использованием литературных данных [3] было проведено сравнение количества кислорода в меди для двух структур (после литья и после горячей деформации) с одинаковым содержанием кислорода. Для структуры литой кислородной меди (рис. 6, *а*) содержание кислорода составляет 0,04%. На рис. 6, *б* показана структура кислородной меди послековки при 800 °С.

В литом состоянии площадь эвтектики  $S_1$  составляет  $1,63 \cdot 10^{10}$ , площадь кадра  $S - 14,4 \cdot 10^{10}$

пиксельных единиц соответственно. Доля площади эвтектики ( $F = S_1/S$ ) составляет 11%. Содержание кислорода ( $x$ ), определенное из соотношения  $x = (F \cdot 0,39)/100\%$ , составляет 0,0429%, что согласуется с данными [3]. После горячей деформации площадь включений закиси меди и кадра составляет  $8,20 \cdot 10^9$  и  $3,08 \cdot 10^{11}$  пиксельных единиц соответственно. При расчете по формуле (1) получено значение 0,465%  $Cu_2O$ , что соответствует 0,051%  $O_2$ . Некоторое расхождение результатов можно объяснить качеством печати рисунков.

Таким образом, возможно определение количества кислорода в деформированной меди по объемной доле закиси меди в сплаве, принимая плотность куприта равной 1,53 г/см<sup>3</sup>. Это значимое различие с данными, приведенными в [7,8]. Представленные в литературе данные по плотности куприта относятся, в основном, к минералам. Плотность закиси меди, сформировавшейся в результате кристаллизации расплава, в литературе не приводится. Поскольку расчетное значение плотности куприта совпало с данными только одного источника [9], то проблема определения точного значения плотности соединения  $Cu_2O$  требует проведения дополнительных исследований.

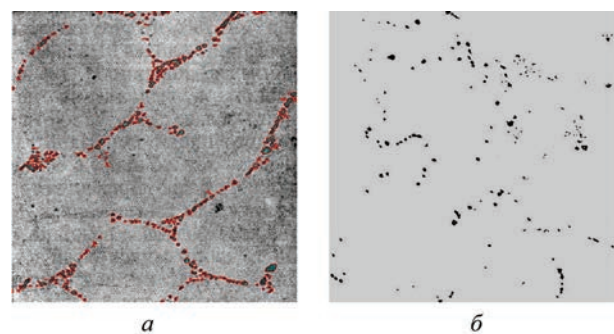


Рис. 6. Структура кислородной меди: *а* – маска изображения структуры в литом состоянии; *б* – после деформации [3]; разрешение и масштаб изображений одинаковы

### Литература

1. ГОСТ 13938.13–93. Медь. Методы определения кислорода.
2. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.
3. Шиммель А. Металлография технических медных сплавов. М.; Л.; Свердловск: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1933.
4. Анисович, А. Г. Определение содержания кислорода в меди методом компьютерного анализа изображений / А. Г. Анисович, И. Н. Румянцева, П. Н. Мисуно // *Литье и металлургия*. 2010. № 1–2. С. 306–310.
5. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.
6. Геовикипедия. Wiki. wob. ru. Дата доступа 02.11.2013.
7. Свойства неорганических соединений: Справ. / А. И. Ефимов и др. Л.: Химия, 1983.
8. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея; Пер. с англ., 1985.
9. <http://www.inmoment.ru/magic/healing/kuprit.html>. Дата доступа 10.10.2013.
10. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справ.: М.: Машиностроение, 2004.