

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ С МЕДЬЮ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА

Г.М. Григоренко, И.В. Шейко, Р.В. Козин, Ю.М. Помарин

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

03680, Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Такие газы, как водород, кислород и азот в том или ином виде всегда присутствуют в металлах, так как это основные компоненты окружающей среды. Они попадают в металл как из первородного сырья, так и в процессе переплава (рафинирования). Повышение концентрации газов в металле негативно сказывается на его качестве, образуя пористость и различные химические соединения. Изучение механизмов поглощения и удаления газов из металлов, а также их влияние на структуру и механические свойства является актуальной задачей. Исследовано взаимодействие азота, кислорода и водорода с жидкой медью в условиях плазменного нагрева. Установлено, что плазменная плавка меди приводит к существенному снижению содержания кислорода и водорода в металле, причем конечное содержание этих газов зависит от наличия влаги в атмосфере печи, величины тока плазменной дуги, а также исходного содержания этих газов в меди. Библиогр. 20, табл. 3, ил. 6.

**Ключевые слова:** медь; кислород; водород; азот; растворимость; плазменный нагрев

Медь принадлежит к металлам, растворимость азота в которых ничтожно мала как в жидком, так и в твердом состоянии и поэтому в ряде случаев азот может применяться в качестве защитного газа при сварке меди и сплавов на ее основе [1–3]. В то же время в работах [4–9] отмечается, что азот при определенных условиях содействует образованию пор в сварных швах.

Взаимодействие азота с металлами, расплавленными электрической дугой или плазмой, привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет [10–14]. Медные сплавы характеризуются повышенной склонностью к образованию газовых пор и поэтому брак отливок по дефектам газового происхождения достигает внушительных размеров (до 70 %) [15, 16]. Механизм взаимодействия азота из плазмы дуги с жидким металлом

весьма сложный, а концентрация азота в металле определяется множеством физических, термодинамических и кинетических факторов.

Наиболее достоверные данные о стандартной растворимости азота в жидкой и твердой меди были получены в работе [17], авторы которой использовали метод индукционной плавки во взвешенном состоянии. Азот, аргон и гелий, которые использовали в экспериментах, дополнительно очищали от примесей рядом поглотителей. Опыты проводили с применением образцов вакуумплавленной меди.

Зависимость стандартной растворимости азота в жидкой меди от температуры приведена на рис. 1. Уравнение этой зависимости имеет следующий вид:

$$\lg K_N^{\text{Cu}} = -\frac{3610}{T} - 1,612. \quad (1)$$

Теплота растворения азота в меди согласно расчетам [17] находится в пределах  $\Delta H = 16500 \pm 1400$  кал/г·атом.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия азота с жидкой медью в условиях плазменного нагрева. Опытные плавки проводили на установке УПИ, созданной в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, принципиальная схема которой показана на рис. 2.

Отличительной особенностью конструкции этой установки является то, что медный водоохлаждаемый кристаллизатор выполнен в виде разъемного элемента. Это позволяет расплавленный до заданной температуры металл сливать в клино-

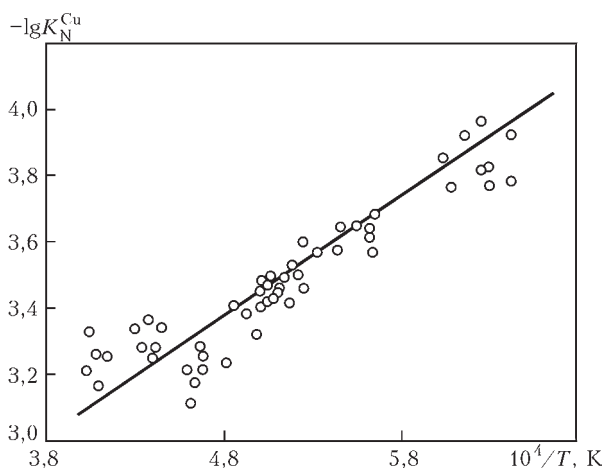


Рис. 1. Зависимость стандартной растворимости азота в жидкой меди от температуры

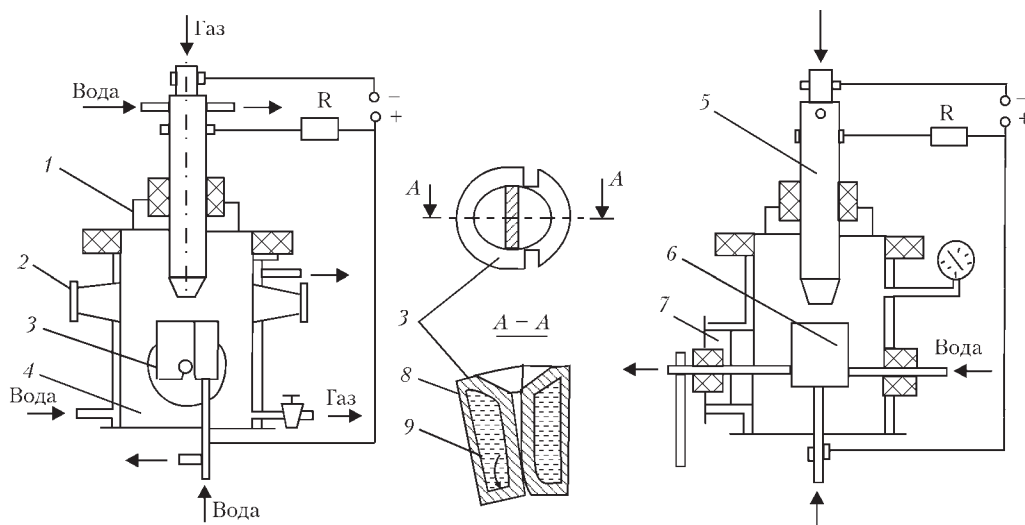


Рис. 2. Принципиальная схема плазменно-дуговой установки УПИ: 1 — съемная крышка; 2 — смотровое окно; 3 — раскрывающийся кристаллизатор; 4 — плавильная камера; 5 — дуговой плазматрон; 6 — расплавленный образец металла; 7 — фланец; 8 — закристаллизовавшийся образец металла; 9 — ось поворота подвижного элемента кристаллизатора

**Таблица 1. Химический состав исходной меди, мас. %**

Марка ГОСТ859-78	Cu	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	[O]	[H]
М1«б»	99,9	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,006	0,00026
М1	99,9	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,03	0,00018

видную форму. Угол раскрытия его составляет 7°, что обеспечивает чрезвычайно высокую скорость кристаллизации металла (не менее 10<sup>3</sup> град/с) и таким образом позволяет фиксировать весь поглощенный медью азот. Масса переплавляемых образцов составляет в среднем 6 грамм.

Опытные плавки проводили с использованием меди марок М1«б» и М1 (табл. 1).

Азотно-аргоновую смесь готовили отдельно с содержанием азота 2,2 % и во время плавки дополнительно разбавляли аргоном. Главная особенность экспериментов заключается в том, что во время плавки поверхность жидкого металла долж-

на быть полностью покрыта плазменным факелом. Для этого во время плавки поддерживали следующий режим: ток дуги  $I_d = 300$  А; напряжение на дуге  $U_d = 25...30$  В; расход газа  $G_r = 10...15$  л/мин; давление в плавильной камере  $P_k = 100$  кПа.

Для определения времени выдержки расплавленного образца меди М1«б» до его полного насыщения под плазменным факелом провели серию плавки при парциальном давлении азота в плавильной камере 0,25 и 9 кПа (рис. 3).

При парциальном давлении азота  $P_{N_2} = 0,25$  кПа полное насыщение металла азотом

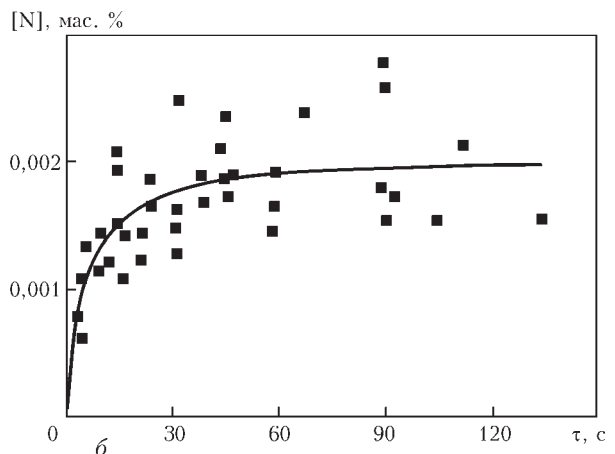
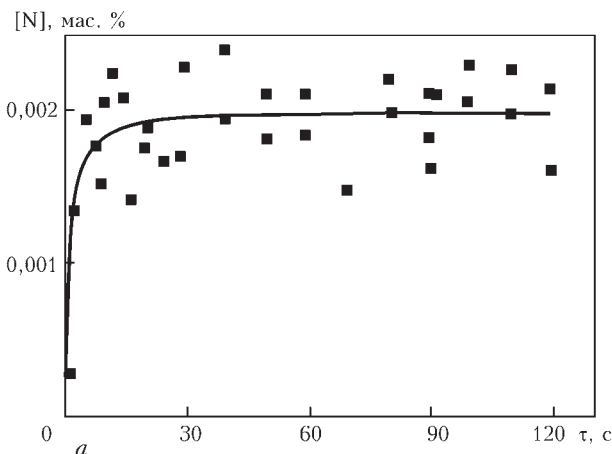


Рис. 3. Зависимость содержания азота в меди М1«б» от времени взаимодействия с плазменным факелом: а —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа, б —  $P_{N_2} = 9$  кПа

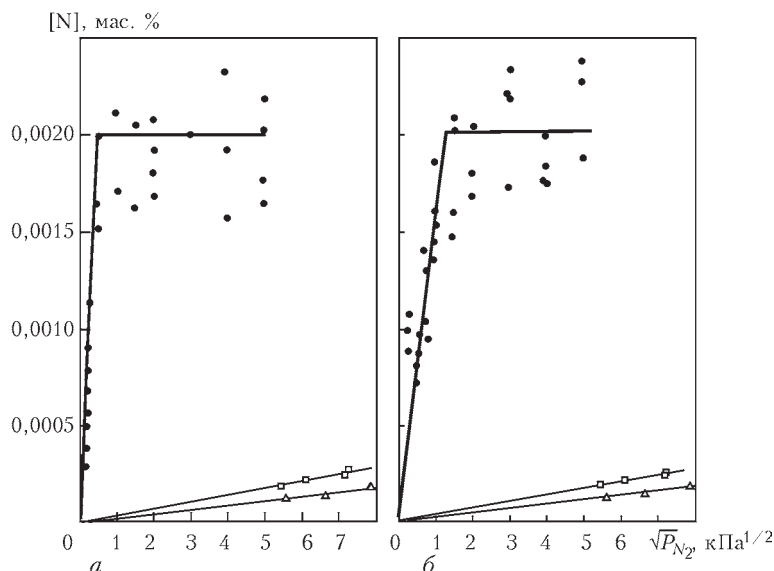


Рис. 4. Зависимость содержания азота в металлической ванне от его парциального давления в газовой фазе: а — М1 «б»; б — М1; жидкая медь: □ — 1973 К, Δ — 1773 К [17]

наступает через 10...15 с, а при повышении до  $P_{N_2} = 9$  кПа время насыщения возрастает до 20...30 с. При этом наблюдается интенсивное кипение ванны и на ее поверхности образуется слой паров меди, который затрудняет транспорт возбужденных молекул азота к поверхности жидкого металла. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации азота в плазмообразующем газе возрастают теплоэнергетические параметры плазменной дуги и, соответственно, перегрев металлической ванны.

На рис. 4 приведены зависимости содержания азота в меди при плазменной плавке от его парциального давления в газовой фазе. Эта зависимость характеризуется двумя участками. Первый участок — это наклонная прямая, которая проходит через начало координат, вторая — параллельная оси абсцисс.

При малых парциальных давлениях азота (первый участок) процессы абсорбции и десорбции газа (азота) в различных участках ванны протекают в диффузионном режиме. В этом случае концентрация азота в металле возрастает прямо пропорционально  $\sqrt{P_{N_2}}$  в газовой смеси. После достижения определенной концентрации (поро-

говой) дегазация металлического расплава происходит путем пузырькового кипения и концентрация азота в металлической ванне с увеличением парциального давления не изменяется.

Значения основных величин, характеризующих поглощение азота медью приведены в табл. 2.

Наибольшую опасность для меди и ее сплавов с точки зрения образования дефектов в сварных швах и литых изделиях представляют кислород и водород. Газовые поры в меди образуются из-за того, что при кристаллизации металла растворимость водорода в меди резко снижается и он выделяется в отдельную фазу. Выделившийся водород взаимодействует с кислородом, имеющимся в растворе и образует пары воды [18]



которые не могут диффундировать из объема металла и поэтому вызывают пористость в слитке или отливке.

Имеющиеся в литературе сведения о поведении кислорода и водорода в меди и ее сплавах при плазменной плавке отрывочны, а в некоторых случаях противоречивы и не дают полного представления о взаимосвязи технологических параметров плавки и содержании этих газов в металле [19, 20]. Поэтому была проведена серия лабораторных плавов, целью которых явилось уточнение поведения кислорода и водорода в меди при плазменной плавке на переменном токе.

Опыты проводили с использованием меди особой чистоты класса ВЗ и катодной М1. Кроме того, М1 предварительно отжигали в вакууме при температуре 1073 К с целью снижения в ней исходного содержания водорода. Данные о содержании примесей в исходных образцах меди приведены в табл. 3.

Массу переплавляемых образцов выбирали таким образом, чтобы в процессе плавки вся его верхняя поверхность была покрыта плазменным факелом. В качестве плазмообразующего газа ис-

Таблица 2. Термодинамические константы поглощения азота медью

Марка меди	Пороговая концентрация азота, %	Коэффициент пропорциональности $K_N^*$ , %·кПа <sup>1/2</sup>	Стандартная растворимость, $K_N^{1373}$ , %·кПа <sup>1/2</sup>	$K_N^* / K_N^{1373}$
М1 «б»	0,002	0,04	0,00063	63,5
М1	0,002	0,015	0,00063	23,8

Т а б л и ц а 3. Химический состав меди исследуемых образцов, мас. %

Марка меди	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	[O]
M1	0,001	0,002	0,002	0,006	0,002	0,005	0,002	0,006	0,05
B3	0,0003	0,0006	0,0004	0,0006	0,0006	0,0002	0,0002	0,004	–

пользовали аргон марки А, содержащий не более 0,0007 %  $O_2$  и высокой чистоты с содержанием кислорода до 0,00002 %, которые дополнительно очищали от влаги.

Экспериментальные плавки проводили на переменном токе при атмосферном давлении аргона в плавильной камере и следующих режимах работы плазмотрона:  $I_d = 200, 300$  и  $450$  А,  $U_d = 40...45$  В,  $G_r = 10...12$  л/мин. Содержание паров воды в атмосфере плавильной камеры контролировали конденсационным гигрометром «Байкал-1».

Концентрацию кислорода и водорода в образцах меди определяли методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя на газоанализаторах RO-16 (кислород) и RH-2 (водород) фирмы «LECO».

Методика проведения плавки заключалась в следующем: в лунку раскрывающегося кристаллизатора помещали образец металла, плавильную камеру герметично закрывали и вакуумировали. Далее камеру заполняли аргоном до атмосферного давления, которое контролировали с помощью мановакууметра. После этого поджигали плазменную дугу и расплавляли образец металла. Выдерживали образец в жидком состоянии заданное время и раскрывали кристаллизатор, в клиновидную щель которого происходил слив металла. За начало отсчета принимали время поджига плазменной дуги, поскольку расплавление образца при выбранном токе на плазмотроне происходило в течение 3...5 с после этого.

На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения содержания водорода в меди при различных значениях тока плазменной дуги и парциального давления паров воды в атмосфере плавильной камеры. Из приведенных данных видно, что время достижения динамического равновесия в значительной мере зависит от  $P_{H_2O}$  в газовой фазе плавильной камеры (рис. 5, а).

При  $P_{H_2O} = 0,0003$  кПа равновесная концентрация водорода в меди M1 достигается через 30 с после поджига плазменной дуги. При  $P_{H_2O} = 0,007$  кПа это время увеличивается более чем в два раза. Кроме того, наблюдается тенденция влияния тока дуги на время достижения равновесной концентрации водорода в металле при повышении

содержания влаги в аргоне. С увеличением тока дуги это время сокращается.

Ощутимое влияние на изменение концентрации водорода в меди оказывает его исходное содержание в металле. При низком исходном содержании водорода в металле (рис. 5, б, в) на кинетических кривых отмечаются пики в начальный период плавки. Это можно объяснить тем, что после поджига плазменной дуги происходит испарение влаги со стенок плавильной камеры и других охлаждаемых элементов (сопло плазмотрона, поверхность кристаллизатора и пр.). В результате в атмосфере плавильной камеры повышается концентрация паров воды, которые частично попадают в столб плазменной дуги и разлагаются на водород и кислород. Под действием высокой температуры плазменной дуги образующийся водород легко растворяется в жидком металле. Механизм поглощения водорода аналогичен описанному в работах [10, 11]. Суть его в том, что с поверхностью расплава двухатомный газ взаимодействует в молекулярном виде. Высокая скорость поглощения его жидким металлом объясняется тем, что молекулы находятся в возбужденном состоянии. При этом концентрация водорода в металле определяется динамическим равновесием между скоростями поглощения и выделения газа из расплава. Поскольку скорость поглощения газа из плазменной дуги значительно превосходит скорость десорбции, то в расплаве устанавливается концентрация газа, значительно превосходящая равновесную для данного парциального давления.

В дальнейшем содержание влаги в атмосфере плавильной камеры падает из-за того, что через плазмотрон в нее (объем около одного литра) проходит 10...12 литров осушенного аргона. В этих условиях содержание водорода в расплаве снижается. Следует отметить, что при использовании аргона высокой чистоты содержание водорода в меди на 10...15 % ниже, чем при плавке на аргоне марки А.

Кинетические кривые изменения содержания кислорода в меди при различных значениях тока плазменной дуги приведены на рис. 6, из которых видно, что в условиях плазменной плавки меди в атмосфере аргона наблюдается значительное снижение содержания кислорода в расплаве. При

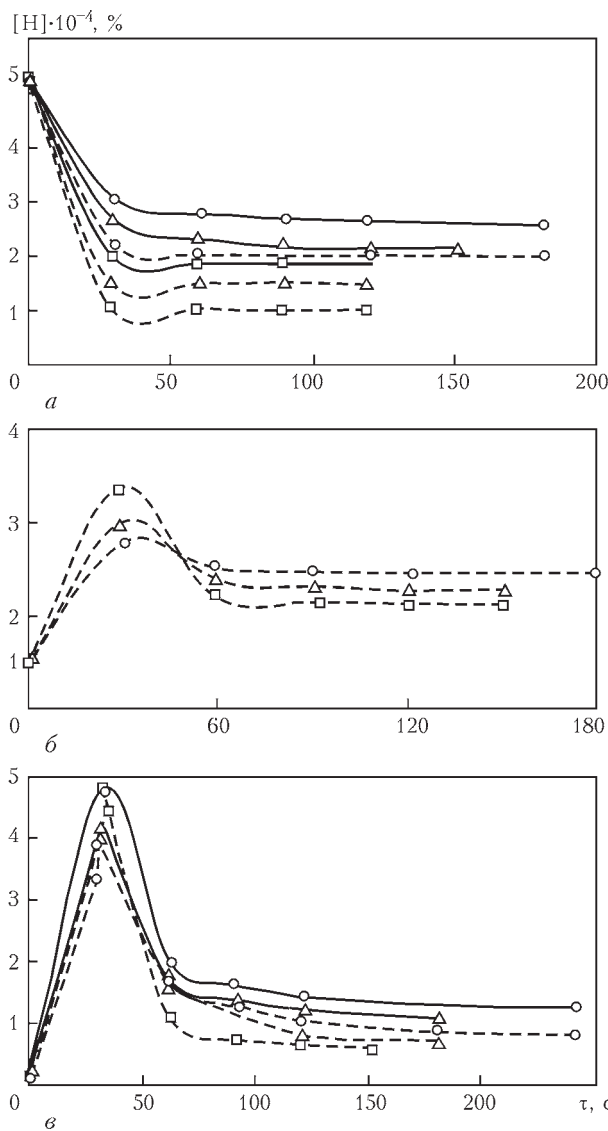


Рис. 5. Изменение содержания водорода в меди М1 (а, б) и В3 (в) в процессе плазменной плавки при различном токе:  $\circ$  — 200;  $\Delta$  — 300;  $\square$  — 400 А; прямая —  $P_{H_2O} = 0,007$ ; штриховая —  $P_{H_2O} = 0,0003$  кПа

этом эффективность удаления кислорода зависит от его исходного содержания в металле и тока плазменной дуги.

При увеличении тока плазменной дуги возрастает количество тепла, поступающего в металлическую ванну и температура расплава повышается. Известно [15], что реакция растворения кислорода в жидкой меди идет с выделением тепла. Поэтому повышение температуры ванны приводит к снижению константы равновесия реакции растворения кислорода в меди. Образующиеся в области активного пятна плазменной дуги пары меди, во-первых, понижают парциальное давление кислорода в пограничном слое и, во-вторых, вступают во взаимодействие с молекулами кислорода с образованием в газовой фазе оксидов, которые способствуют снижению химического потен-

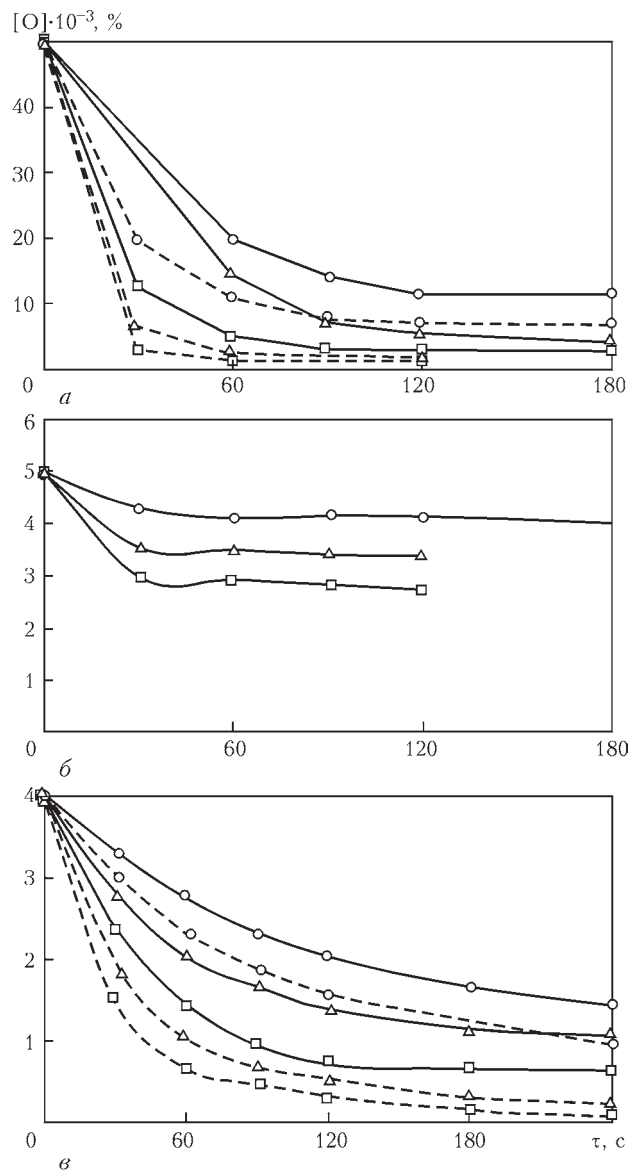


Рис. 6. Изменение содержания кислорода в меди М1 (а, б) и В3 (в) в процессе плазменной плавки при различном токе дуги:  $\circ$  — 200 А;  $\Delta$  — 300 А;  $\square$  — 450 А; прямая —  $P_{H_2O} = 0,007$ ; штриховая —  $P_{H_2O} = 0,0002$  кПа

циала кислорода в пограничном слое. Благодаря этому равновесие реакции растворения кислорода сдвигается в сторону уменьшения его концентрации в металле.

Установлено, что наиболее полно происходит удаление кислорода из меди, имеющей более высокую исходную его концентрацию. Так, медь М1 значительно загрязненная кислородом (0,05 %), содержание которого в процессе плазменной плавки достаточно быстро снижается до 0,008...0,003 % при парциальном давлении кислорода в плазмообразующем газе  $P_{O_2} = 0,0007$  кПа и до 0,004...0,002 % при  $P_{O_2} = 0,0002$  кПа (рис. 6, а). При плазменной плавке предварительно отожженной меди М1с содержанием кислорода 0,0045 % существенного снижения его в металле

не происходит (рис. 6, б) даже в случае использования аргона высокой чистоты с  $P_{O_2} = 0,0002$  кПа, что можно объяснить наличием в меди примесей.

В меди ВЗ, содержащей не более 0,01 % примесей (в меди М1 — 0,1 %), концентрация кислорода после плазменной плавки может снизиться до  $(2,5 \dots 2) \cdot 10^{-3}$  при  $P_{O_2} = 0,0007$  и до  $(2,1 \dots 1,5) \cdot 10^{-3}$  % при  $P_{O_2} = 0,0002$  кПа (рис. 6, в).

### Выводы

1. Установлено, что при малых парциальных давлениях азота процессы абсорбции и десорбции газа в различных участках ванны протекают в диффузионном режиме. При этом концентрация азота в металле возрастает прямо пропорционально корню квадратному из парциального давления азота в газовой смеси.

2. После достижения пороговой концентрации дегазация металлического расплава проходит путем пузырькового кипения и концентрация азота в металлической ванне с увеличением парциального давления не изменяется.

3. Плазменная плавка меди приводит к существенному уменьшению содержания кислорода и водорода в металле, что значительно снижает возможность образования пористости.

1. *Азот в металлах* / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко и др. — М.: Металлургия, 1976. — 224 с.
2. *Baker E.H.* Experiments on the melting of copper under nitrogen // *J. Inst. Met.* — 1971. — **99**. — P. 228–229.
3. <http://electrosvarka.su/index.php/mod=text&uitxt=418>
4. *Илюшенко В.М.* Свариваемость технических марок меди // Прогрессивные методы сварки и наплавки тяжелых цветных металлов и сплавов. — Киев, 1982. — С. 5–13.
5. *Шашков А.Н., Хромова Ц.С.* Азотнодуговая сварка меди // Автогенное дело. — 1951. — № 9. — С. 11–13.

6. *Гусельщиков М.К.* Электрическая и газовая сварка в судостроении и судоремонте. — М.-Л.: Изд-во «Морской транспорт», 1948. — 218 с.
7. *Подгаецкий В.В.* Некоторые особенности сварки меди под флюсом металлическим электродом // Автомат. сварка. — № 3. — С. 3–12.
8. *The gas metal – arc welding of copper* / Т. Kobayashi, Т. Kuwana, М. Ando, I. Fugita // *Trans. Jap. Welding Soc.* — 1970. — **1**, № 1. — P. 61–71.
9. *Littleton J., Lammas J., Jordan M.* Nitrogen porosity in gas shielded arc welding of copper // *Welding J.* — 1974. — **53**, № 12. — P. 561–565.
10. *Григоренко Г.М., Лакомский В.И.* Макрокинетика поглощения азота электродным металлом из атмосферы дуги // Автомат. сварка. — 1968. — № 1. — С. 27–32.
11. *Григоренко Г.М., Лакомский В.И.* Электрическое поглощение газов при дуговой сварке // Там же. — 1970. — № 2. — С. 27–29.
12. *Ерохин А.А.* Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов. — М.: Наука, 1973. — 188 с.
13. *Кинетика взаимодействия металла с азотсодержащей плазмой дугового разряда* / В.А. Григорян, В.И. Кашин, В.Л. Клибанов и др. // Взаимодействие газов с металлами. — М.: Наука, 1973. — С. 18–21.
14. *Григоренко Г.М.* Газообменные процессы при плазменной и дуговой плавке // *Прогрессивні мат. і техн.* Том I. — Киев: Академперіодика, 2003. — С. 102–112.
15. *Газы в цветных металах и сплавах* / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук и др. — М.: Металлургия, 1982. — 176 с.
16. *Чурсин В.М.* Плавка медных сплавов. Физико-химические и технологические основы. — М.: Металлургия, 1982. — 152 с.
17. *Растворимость азота в жидкой меди* / Ю.И. Костенко, Н.Н. Калинюк, Г.Ф. Торхов, Ю.В. Латаш // Проблемы спец. электрометаллургии. — 1984. — Вып. 21. — С. 74–78.
18. *Плавка и литье цветных металлов и сплавов* / Под ред. А.Д. Мерфи. — М.: Металлургиздат, 1959. — 646 с.
19. *Стрельцов Ф.Н., Клевицов А.А.* Перспективы применения плазменных печей для выплавки медных сплавов // Цвет. металлы. — 1980. — № 7. — С. 101–104.
20. *Плавка меди и медных сплавов в плазменных печах* / Ф.Н. Стрельцов, И.И. Потапов, А.В. Николаев и др. // Физ. и хим. обраб. материалов. — 1975. — № 6. — С. 37–40.

Such gases as hydrogen, oxygen and nitrogen in any form are always present in metals, as they are main components of the environment. They enter the metal both from the raw materials and also in the process of remelting (refining). The increase in concentration of gases in metal has a negative effect on its quality, forming porosity and different chemical compounds. The study of mechanisms of absorption and removal of gases from metals, and also their effect on structure and mechanical properties is urgent. The interaction of nitrogen, oxygen and hydrogen with a molten copper under the plasma heating conditions was investigated. It was found that the plasma melting of copper leads to a significant reduction of oxygen and hydrogen in metal, moreover, the final content of these gases depends on the presence of moisture in the furnace atmosphere, current value of plasma arc, and also initial content of these gases in copper. 20 Ref., 3 Tables, 6 Figures.

**Key words:** copper; oxygen; hydrogen; nitrogen; solubility; plasma heating

Поступила 26.01.2016