

**МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**  
**METALLURGY AND MATERIALS TECHNOLOGY**

**Сулицин А. В., Мысик Р. К., Брусницын С. В., Смирнов С. Л., Ильиных М. В.**  
**R.K. Mysik, A.V. Sulitsin, S.V. Brusnitsyn, S.L. Smirnov, M.V. Ilyinikh**

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕДИ**

**ON THE PROBLEM OF THE MECHANISM  
OF COPPER STRUCTURE MODIFICATION**



**Сулицин Андрей Владимирович** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» Уральского государственного технического университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, Екатеринбург). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).

**Mr. Andrey V. Sulitsin** – PhD in Engineering, Associate Professor, Department of «Foundry engineering and strengthening technology», the Urals State Technical (city of Ekaterinburg). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).



**Мысик Раиса Константиновна** – доктор технических наук, профессор кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» Уральского государственного технического университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, Екатеринбург). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).

**Ms. Raisa K. Mysik** – Doctor of Engineering, Professor, Department of «Foundry engineering and strengthening technology», the Urals State Technical (city of Ekaterinburg). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).



**Брусницын Сергей Викторович** – доктор технических наук, доцент кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» Уральского государственного технического университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, Екатеринбург). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).

**Mr. Sergey V. Brusnitsyn** – Doctor of Engineering, Associate Professor, Department of «Foundry engineering and strengthening technology», the Urals State Technical (city of Ekaterinburg). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).



**Смирнов Сергей Леонидович** – ассистент кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» Уральского государственного технического университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, Екатеринбург). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).

**Mr. Sergey L. Smirnov** - Assistant Lecturer, Department of «Foundry engineering and strengthening technology», the Urals State Technical (city of Ekaterinburg). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).



**Ильиных Максим Владимирович** – аспирант кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» Уральского государственного технического университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, Екатеринбург). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).

**Mr. Maxim V. Ilyinikh** – PhD Candidate, Department of «Foundry engineering and strengthening technology», the Urals State Technical (city of Ekaterinburg). E-mail: [kafedralp@mail.ru](mailto:kafedralp@mail.ru).



**Аннотация.** В работе проанализированы возможные механизмы модифицирования меди, предложены элементы, которые могут оказывать модифицирующий эффект. Исследовано влияние редкоземельных металлов в составе лигатуры мишметалл на формирование структуры меди с различным содержанием примесей.

**Summary** The article deals with potential mechanisms for modification of copper, and proposes some elements that can render a modifying. We show the influence of rare-earth metals as a part of a rich *misch-metal* alloy on making up of copper structure with different impurity level.

**Ключевые слова:** медь, модифицирование, полунепрерывное литье, кластер.

**Keywords:** copper, modification, semi-continuous casting, cluster

УДК 621.74:669.35.6

Важнейшая тенденция развития техники и технологии обработки цветных металлов – широкий переход от дискретных к непрерывным и совмещенным процессам. Уже сейчас непрерывным и совмещенным процессами в мире производят 96 % медной проволочной заготовки и лишь 4 % методом прокатки вайербарсов на сортовом стане. Примерно половина всего объема производства рафинированной меди перерабатывается в проволочную заготовку или катанку диаметром около 8 мм для последующего производства проволоки, кабеля и других проводников тока.

При непрерывном производстве катанки методами совмещенного литья и прокатки ее класс существенно зависит от качества непрерывно-литой заготовки. Для повышения качества непрерывно-литой заготовки необходимо устранять характерные дефекты, присущие ей, такие, как газовая пористость, поверхностные трещины, неслитины. Кроме того, в структуре непрерывнолитой заготовки наблюдается ярко выраженная транскристаллизация, которая является причиной возникновения трещин, так как для крупнозернистой столбчатой структуры характерны более слабые межзеренные связи, чем для мелкозернистой равноосной структуры [5]. Для устранения характерных дефектов литой заготовки необходимо измельчить структуру металла. Измельчения структуры металла можно добиться за счет применения электромагнитного перемешивания, воздействия вибрации на кристаллизующийся расплав, использования микрохолодильников, но наиболее действенный способ управления структурой – это введение в расплав малого количества добавок модификатора.

Степень модифицирующего влияния того или иного элемента можно оценивать по знаку разности эффективных ионизационных потенциалов матрицы и модификатора  $U_{ме} - U_{мод}$  [4]. Если эта разность больше нуля, т.е. положительна, то данный элемент может быть модификатором. Если эта разница меньше нуля, то данный элемент является демодификатором. Вторым фактором, характеризующим способность элемента оказывать влияние на рост кристаллов, следует считать фактор растворимости примеси в данной матрице. Модификатор, наиболее сильно измельчающий зерно, должен образовывать химические связи с кластерами, но не входить в их состав, т.е. модификатор должен образовывать фрактальные кластеры – это кластеры металла, химически связанные с кластером модификатора, где кластер модификатора располагается между кластерами металла. Соответственно элемент, обладающий свойствами модификатора, должен иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную – в жидком.

Оба выделенных фактора можно выделить в полуэмпирическую формулу для расчета коэффициента модифицирующей активности модификаторов:

$$\mu = (U_{ме} - U_{мод}) / C_s,$$

где  $\mu$  – коэффициент модифицирующей активности;  $U_{ме}$  – эффективный ионизационный потенциал матрицы;  $U_{мод}$  – эффективный ионизационный потенциал модификатора;  $C_s$  – растворимость модификатора в твердом металле, ат. %.

Величина  $\mu$  имеет только относительное значение и служит для сравнения коэффициентов модифицирования различных элементов. Значения коэффициента  $\mu$  для различных модификаторов и демодификаторов второго рода применительно к чистой меди приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты модифицирующей активности элементов применительно к чистой меди

Элемент	$C_s$ , ат. %	$U_{\text{мод}}$	$\mu$
Демодификаторы			
Fe	0,3	3	-0,3
Co	9	3,11	-0,022
Ni	100	3,2	-0,002
Ir	1	3,26	-0,350
Pt	14	3,34	-0,030
Pd	8	3,45	-0,068
Mn	25	3,66	-0,030
Ru	0,0001	3,45	-5400
Zn	39	3,17	-0,007
Cr	0,2	3,47	-2,8
Al	20	3,14	-0,012
Mo	0,0001	3,29	-3800
Ge	10,7	3,27	-0,034
Si	7	3,84	-0,133
C	0,0001	4,86	-19500
Nb	0,0001	3,42	-5100
Sn	0,0001	3,31	-4000
V	8	3,71	-0,1
Ta	0,0001	3,44	-5300
W	7	3,81	-0,129
P	0,6	4,3	-2,317
O	1,54	5,5	-1,682
S	1,5	4,76	-1,233
Модификаторы			
La	0,001	2,15	760
Ce	0,001	2,25	660
Pr	0,001	2,24	670
Nd	0,001	2,35	560
Ti	0,001	2,85	60
Zr	0,001	2,87	40
Mg	3	2,42	0,163
Ca	20	1,86	0,053
B	0,5	1,44	2,94
Y	0,001	2,3	610

К модификаторам согласно табл. 1 относятся в порядке убывания их модифицирующей способности: La, Pr, Ce, Y, Nd, Ti, Zr. Поскольку в каждом сплаве содержится какое-то свое сочетание контролируемых и неконтролируемых демодификаторов, очень трудно, а часто и невозможно с помощью какого-то одного модификатора подавить демодифицирующий эффект всего набора известных и неизвестных примесей. Это вызвано тем, что разные элементы имеют разное химическое сродство друг к другу, по-разному взаимодействуют или оказываются инертными друг к другу. Поэтому целесообразно для модифицирования меди применить комплексный модификатор, в состав которого входят элементы, имеющие наи-

большую модифицирующую способность. В данном случае таким модификатором может быть мишметалл (Ce – 60%, La – 22%, Nd – 15%, Pr – 3%).

На основании вышеизложенного был проведен эксперимент по модифицированию меди марки М00 и М1 мишметаллом. Плавка меди марки М1 производилась в промышленной печи ИЛК-1,6, а плавка меди марки М00 – в промышленной печи AZARKO. Нагрев металла производился до температуры 1120 °С. Расплав меди модифицировался в ковше ёмкостью 5 кг, затем выливался в подогретый до 250 °С стальной кокиль с внутренним диаметром 50 мм. Модификатор предварительно запрессовывался в медную трубку, которая вводилась в расплав. Было отлито пять образцов для каждой марки меди, в которых вводимое содержание модификатора изменялось от 0,0025 до 0,0125 мас.%. Для оценки эффективности модифицирования заливался контрольный образец без модификатора.

Был выполнен металлографический анализ, в ходе которого определялась средняя площадь сечения зерна согласно методике ГОСТ 21073.2-75 [3]. Макроструктура слитков и зависимость средней площади сечения зерна от количества введенного модификатора представлены на рис. 1 – 4.

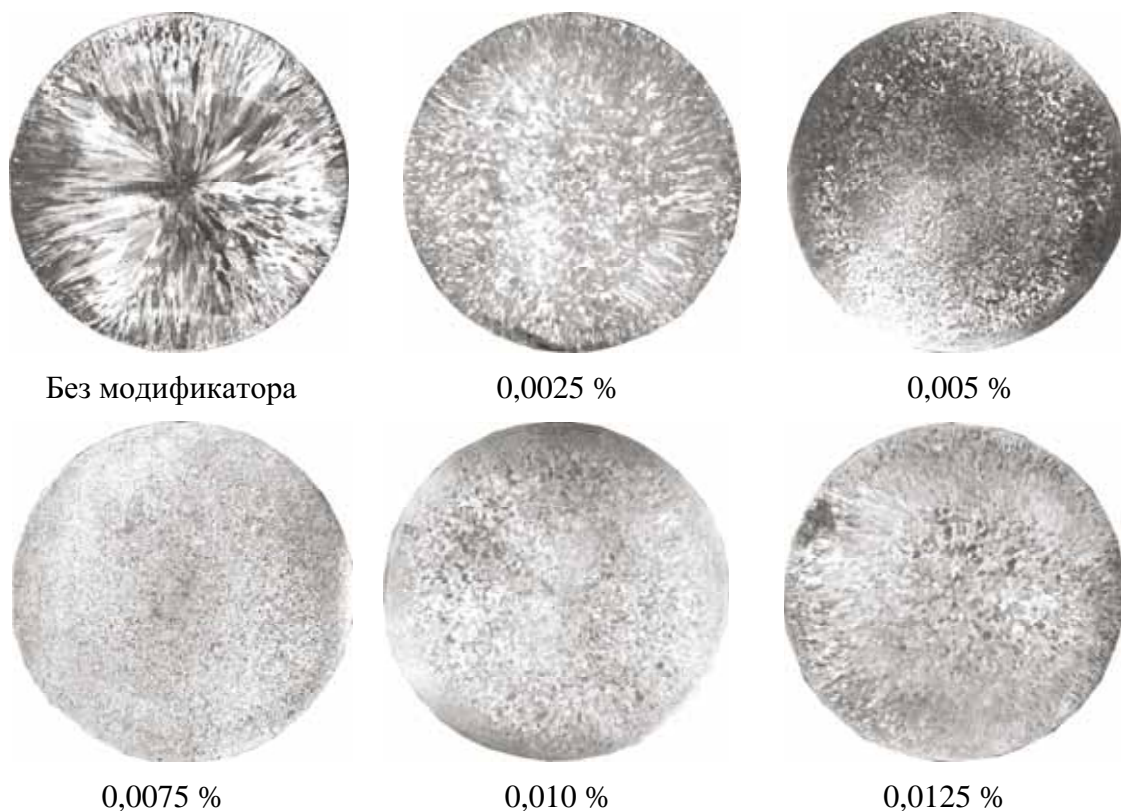


Рис. 1. Макроструктура слитков меди марки М00 в зависимости от количества введенного мишметалла

Из рис. 1, 2 видно, что при введении модификатора в медь марки М00 и М1 устраняется столбчатая структура и образуется равноосная, при этом средняя площадь сечения зерна меди марки М00 уменьшается от 1,2 до 0,05 мм<sup>2</sup> при введении 0,0075 мас.% мишметалла, а средняя площадь сечения зерна меди марки М1 уменьшается от 1,3 до 0,12 мм<sup>2</sup> при добавлении 0,01 мас.% мишметалла.

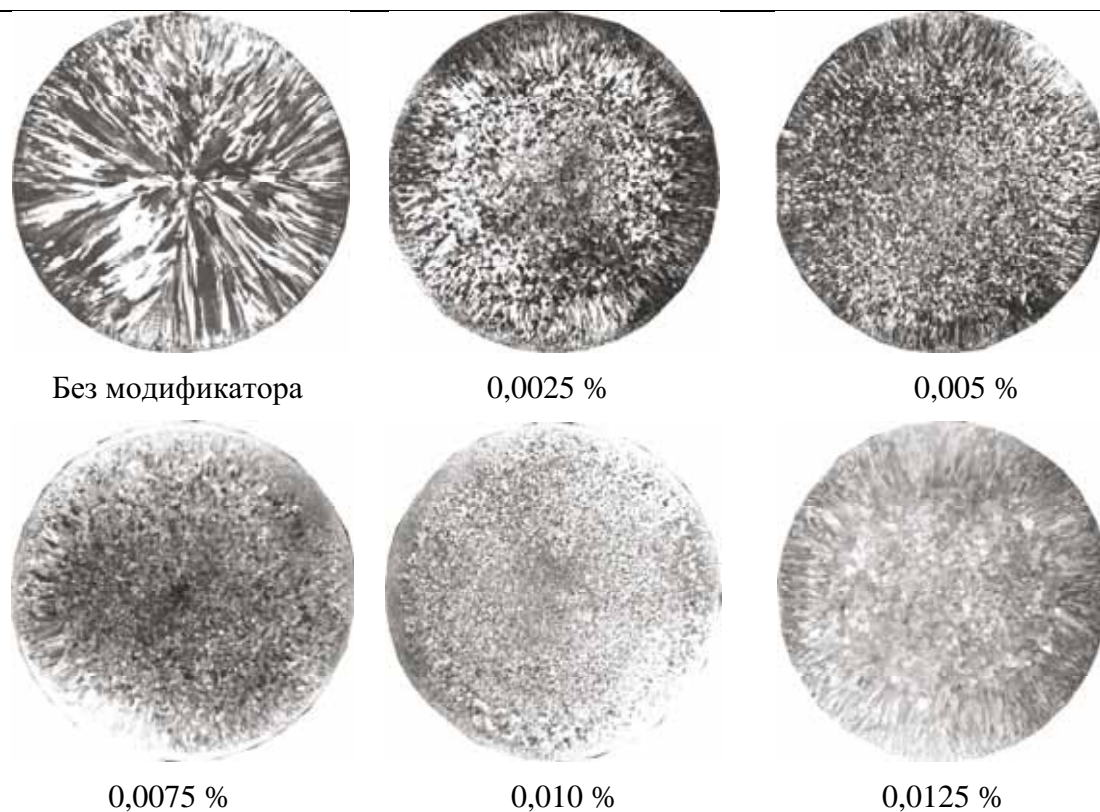


Рис. 2. Макроструктура слитков меди марки М1 в зависимости от количества введенного мишметалла

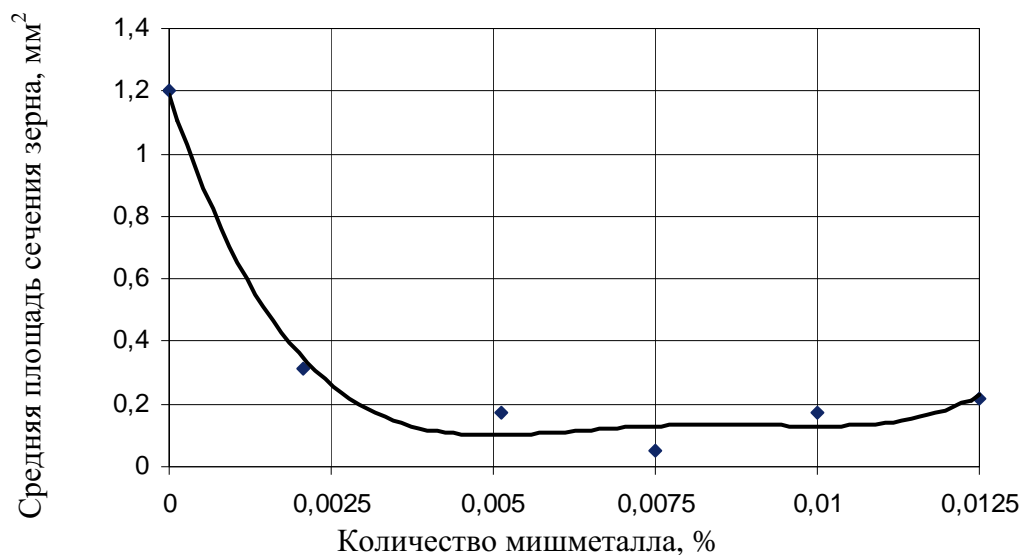


Рис. 3. Зависимость средней площади сечения зерна от количества введенного мишметалла для меди марки М00



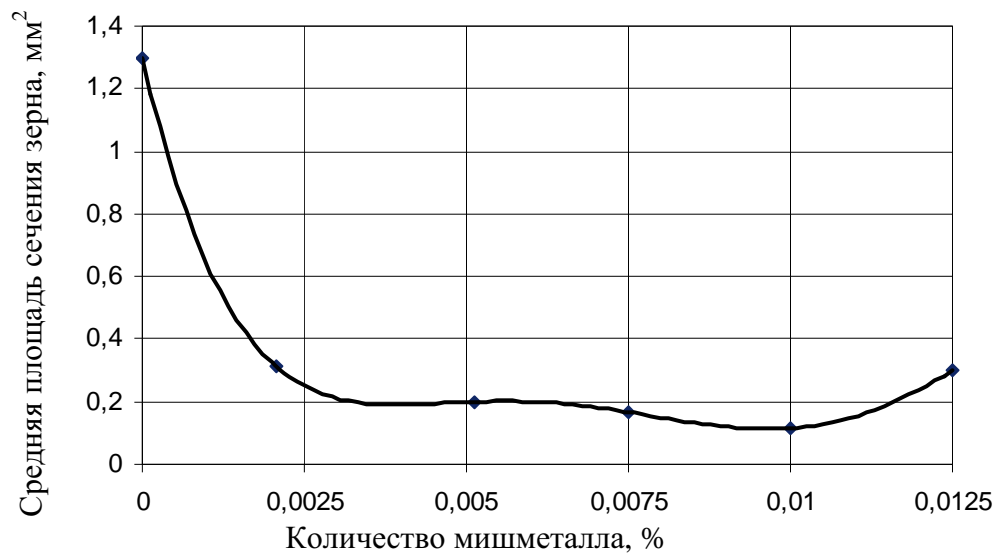


Рис. 4. Зависимость средней площади сечения зерна от количества введенного мишметалла для меди марки М1

Кроме исследования макроструктуры образцов была изучена и микроструктура образцов меди марок М00 и М1 (см. рис. 5, 6).



Без модификатора



0,0025 %



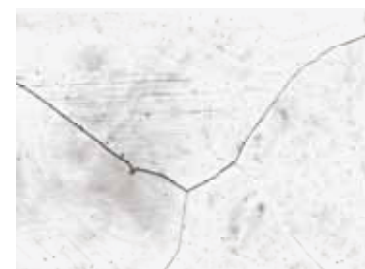
0,005 %



0,0075 %



0,010 %



0,0125 %

Рис. 5. Микроструктура меди марки М00 в зависимости от количества введенного мишметалла

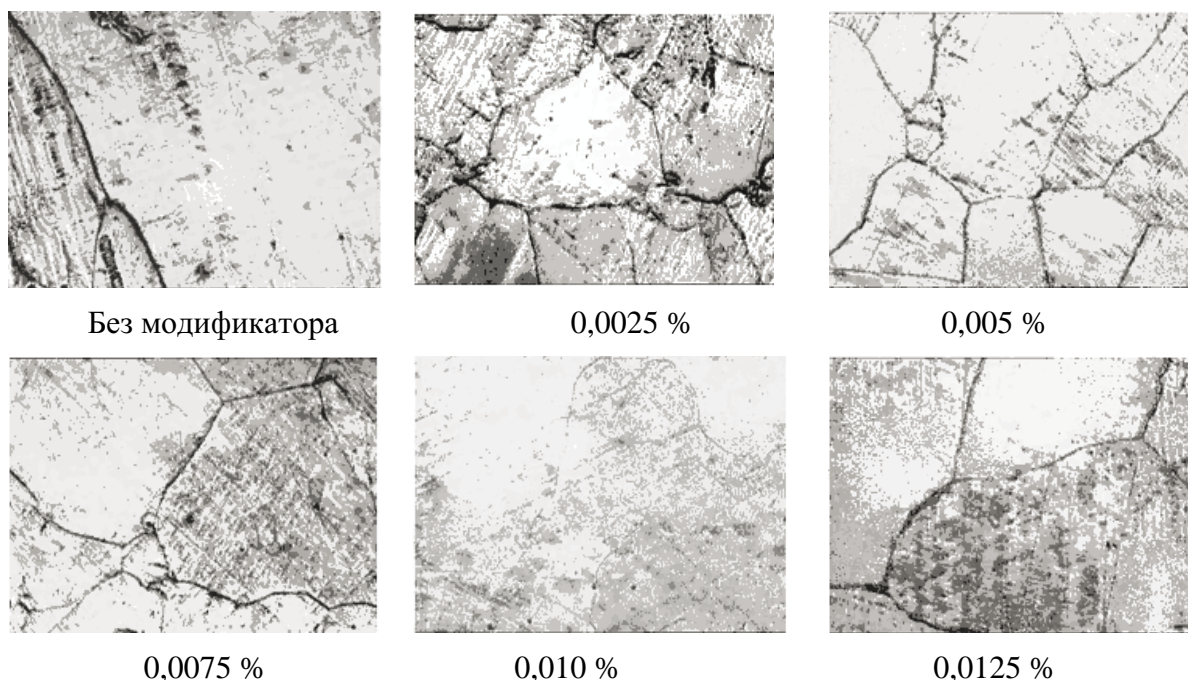


Рис. 6. Микроструктура меди марки М1 в зависимости от количества введенного мишметалла

Следует отметить, что границы зерен в немодифицированном образце меди марки М1 имеют большую толщину, чем границы зерен в немодифицированном образце меди марки М00, что обусловлено различной толщиной и чистотой меди по примесям (см. табл. 2).

Таблица 2

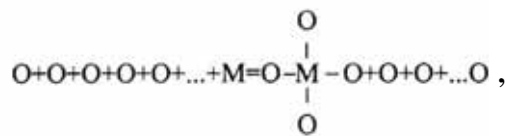
Химический состав выплавляемой меди М00 и М1

Марка	Примеси, %										
	Ag	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	Si	P
М00	0,0006	0,00006	0,00015	0,00005	0,0001	0,00011	0,00015	0,00008	0,0005	0,0002	0,00004
М1	0,0006	0,0003	0,00075	0,0002	0,0003	0,00011	0,001	0,00012	0,0013	0,0003	0,00005

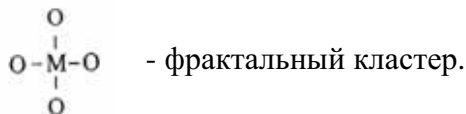
По-видимому, при введении модификатора в расплав меди происходит взаимодействие примесей и модификатора с образованием тугоплавких соединений, которые могут являться центрами кристаллизации. Косвенным доказательством взаимодействия модификатора и примесей служит уменьшение толщины межзеренных границ с увеличением количества введенного модификатора. Причем достижение максимального эффекта измельчения зерна происходит в различных марках меди при различном количестве вводимого модификатора, кроме того, не удастся достичь в различных марках меди одинаково сильного измельчения зерна. Так, для достижения наибольшего модифицирующего эффекта в меди марки М00 необходимо ввести 0,0075 мас.% мишметалла, при этом средний размер площади зерна уменьшается до 0,05 мм<sup>2</sup>, а для достижения наибольшего модифицирующего эффекта в меди марки М1 необходимо ввести 0,01 мас.% мишметалла, при этом средний размер площади зерна становится 0,12 мм<sup>2</sup> (см. рис. 3, 4). Более крупное зерно при модифицировании меди марки

М1 обусловлено наличием большего количества примесей в металле, которые могут являться демодификаторами. По всей видимости, модификатор оказывает рафинирующий эффект, при этом при связывании примесей могут образовываться тугоплавкие соединения, которые в свою очередь могут являться центрами кристаллизации. Вероятно, механизм модифицирования заключается не только в образовании дополнительных тугоплавких соединений, но и в химическом взаимодействии модификатора и металла растворителя.

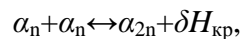
С учетом современной теории жидкого состояния металлы состоят из кластеров различного размера 1...5 нм, содержащих от тысячи до сотен тысяч атомов. При модифицировании кластеры модификатора химически взаимодействуют с кластерами модифицируемого металла, образуя динамические группировки разных размеров. Эти динамические группировки являются фрактальными кластерами. Схема образования фрактального кластера в жидком металле выглядит следующим образом:



где O – кластеры жидкого металла; M – кластер модификатора; – | – химические связи между кластерами модификатора и кластерами жидкого металла;



Если учесть, что уравнение элементарного акта кристаллизации-плавления имеет вид:



где  $\alpha_n$  – кластер металла;  $\alpha_{2n}$  – элементарный кристалл;  $\delta H_{кр}$  – элементарное количество скрытой теплоты кристаллизации, то согласно этому равенству элементарный кристалл образуется слиянием любых двух соседних кластеров с выделением строго определенного количества тепла  $\delta H_{кр}$ .

Для того чтобы элементарный кристалл образовался, теплота  $\delta H_{кр}$  должна быть поглощена расплавом без разогрева последнего выше температуры плавления. Вероятно, кластеры модификатора химически взаимодействуют с кластерами металла растворителя, причем при схлопывании межкластерной границы выделяется скрытая теплота кристаллизации, которая необходима для образования химической связи между металлом растворителем и модификатором, т. е. образования фрактального кластера. Механизм образования фрактального кластера связывается с изменением электронной концентрации вокруг примесного иона в связи с различием зарядов ионов примеси и растворителя [1].

Следует сказать о том, что кристаллы могут расти одновременно на разных размерных уровнях с использованием разного строительного материала. Согласно И. В. Гаврилину [2], может существовать не один, а несколько механизмов роста кристаллов в отливках.

В качестве основных можно назвать моноатомный механизм роста кристаллов, когда основным строительным материалом для кристаллов являются отдельные атомы, кластерный



механизм, когда строительным материалом служат кластеры, и микрокристаллический механизм, когда строительным материалом для роста крупных кристаллов служат мелкие и мельчайшие кристаллики.

Если придерживаться кластерного механизма роста, то в связи с тем, что фрактальные кластеры крупнее, чем кластеры металла, они выигрывают в условиях конкурентного роста, причем срастание фрактальных кластеров затруднено в связи с необходимостью подгонки большой площади структур, и таким образом в металле формируются отдельные центры кристаллизации.

Возможность конкурентного срастания кристаллов определяется наличием твердожидкой зоны, временем и условиями контакта кристаллов в этой зоне. Фактор времени во многом является определяющим для этого процесса. Нужно время для подгонки структур соседних витающих кристаллов. Чем больше время витания кристаллов в твердожидкой зоне, тем более крупными вырастают кристаллы, тем меньше их количество в отливке. Напротив, если отливка охлаждается быстро, то время на корреляцию, на подгонку структур соседних кристаллов уменьшается, они не успевают срастись и образуют в структуре отливки самостоятельные кристаллы с собственной границей раздела. Отливка в этом случае имеет мелкозернистую первичную кристаллическую структуру. Поэтому модификатор нужно вводить на стадии разлива металла при возможно более низкой температуре расплава.

Таким образом, при модифицировании меди марки М00 и М1 мишметаллом процесс модифицирования может складываться из двух параллельных процессов: процесса образования фрактальных кластеров и процесса образования тугоплавких центров кристаллизации.

Работа выполнялась при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Мальцев, М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М. В. Мальцев. – М. : Металлургия, 1964. – 213 с.
2. Григорович, В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В. К. Григорович. – М. : Наука, 1970. – 400 с.
3. ГОСТ 21073.2-75. Определение величины зерна методом подсчета зерен / под ред. В. В. Чекменева. – М. : Изд-во стандартов, 1975.
4. Базин, Ю. А. О механизме модифицирования сплавов растворимыми добавками / Ю. А. Базин, Б. А. Баум // Цветные металлы. – 1994. – № 7. – С. 55-58.
5. Гаврилин, И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В. Гаврилин. – Владимир : Владим. гос. ун-т, 2000. – 260 с.