



УДК 669.3

Поступила 07.09.2015

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ КУПРИТА ПРИ АНАЛИЗЕ КИСЛОРОДНОЙ МЕДИ DETERMINATION OF CUPRITE DENSITY BY ANALYSIS OF OXYGENOUS CUPPER

А. Г. АНИСОВИЧ, Т. П. УРБАН, А. С. БУЙНИЦКАЯ, ГНУ «Физико-технический институт  
НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

A. G. ANISOVICH, T. P. URBAN, A. S. BUYNITSKAYA, Physical and Technical Institute of National Academy  
of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Рентгеноструктурным и металлографическим способами определена плотность куприта (закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в составе эвтектики кислородной меди. Показано, что величина плотности  $6,2 \text{ г/см}^3$ , наиболее часто встречаемая в справочной литературе, не может быть использована для расчета количества кислорода в деформированной меди. Рентгеноструктурным анализом найдено значение плотности, равное  $2,14 \text{ г/см}^3$ . Металлографический анализ на основании определения площади куприта в эвтектической фазе дает значение плотности  $3,3 \text{ г/см}^3$ .

The cuprite density ( $\text{Cu}_2\text{O}$  cuprous oxide) as a part of an eutectic of oxygen copper was determined by X-ray diffraction and by metallographic way. It is shown that the size of density of  $6,2 \text{ g/cm}^3$ , the most often met in the reference books, cannot be used for calculation of quantity of oxygen in the deformed copper. By the X-ray diffraction analysis it is found value of density equal  $2,14 \text{ g/cm}^3$ . By the metallographic analysis, on the basis of determination of the area of cuprite in the eutectic phase, gives value of density of  $3,3 \text{ g/cm}^3$ .

**Ключевые слова.** Куприт, закись меди, кислородная эвтектика.

**Keywords.** Cuprite, cuprous oxide, oxygenous eutectic.

Определение количества кислорода в меди металлографическим методом разработано только для литого состояния [1, 2]. Основой этого метода является постоянное количество кислорода в эвтектике состава  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  (0,39 мас.%). Вычисление количества кислорода производится по площади, занимаемой эвтектикой. Представленные в литературе данные по плотности куприта относятся в основном к минералам. Плотность закиси меди, сформировавшейся в результате кристаллизации расплава, в литературе не приводится. Для реализации компьютерных методов анализа кислородной меди необходимо проведение исследований по определению точного значения плотности соединения  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Также определение плотности закиси меди металлографическим анализом эвтектики  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  осложнено отсутствием методик компьютерного анализа изображений, современных стандартов на металлы и сплавы и низким качеством графических материалов уже существующих ГОСТ [3].

Существует возможность определения плотности куприта методом гидростатического взвешивания образцов литой меди с различным содержанием кислорода. Количество кислорода определено металлографически по методике [4]. Результаты определения количества кислорода, а также плотности методом гидростатического взвешивания приведены в табл. 1. В расчете плотность меди принималась равной  $8,96 \text{ г/см}^3$ . Учитывая, что плотность куприта меньше плотности меди, при повышении количества кислорода следовало бы ожидать снижения плотности сплава. В соответствии с полученными данными с повышением содержания кислорода плотность сплава увеличивается. По-видимому, основное влияние на плотность кислородной меди оказывают параметры литейного процесса.

Определение плотности закиси меди возможно провести рентгенографически, а также металлографическим анализом эвтектики  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ .

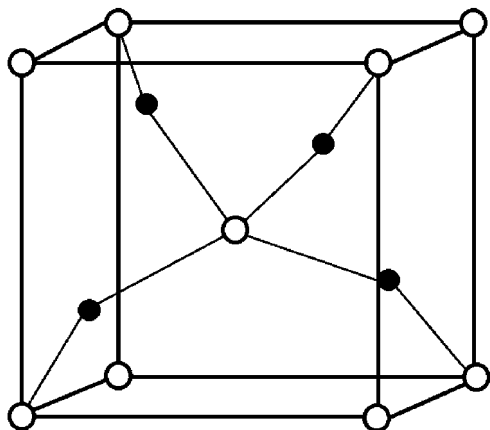


Рис. 1. Схема кристаллической структуры куприта: ● – медь; ○ – кислород

Таблица 1. Результаты определения гидростатической плотности и количества кислорода в меди

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Количество кислорода, мас.%, определение металлографически
8,650	Нет
8,867	0,0186
8,920	0,10

**Рентгенографическое определение плотности.** Схема кристаллической решетки куприта показана на рис. 1 [5]. Согласно этой схеме, в элементарной ячейке содержится 1 атом кислорода в центре и 8 атомов кислорода по углам куба, а также 4 атома меди, т.е. по две формульные единицы состава Cu<sub>2</sub>O на элементарную ячейку.

Для соединения состава Cu<sub>2</sub>O в картотеке ASTM имеются следующие данные:

1. Кубическая форма закиси меди, структурный класс Pn3m, параметр решетки  $a = 4,267$  (карточка 78-2076).
2. Кубическая форма закиси меди, структурный класс Pn3m, параметр решетки  $a = 6,0$  (карточка 02-1067).

Таким образом существуют два варианта индексирования линий рентгенограммы (табл. 2).

Таблица 2. Варианты индексирования рентгенограммы куприта по картотеке ASTM

Карточка № 78–2076, $a = 4,267 \text{ \AA}$		Карточка № 02–1067, $a = 6,0 \text{ \AA}$	
$d, \text{ \AA}$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$hkl$
3,0172	110	3,01	200
2,4635	111	2,46	211
2,1335	200	2,13	220
1,7420	211	1,74	222
1,5086	220	1,51	400
1,4223	221		
1,3493	310		
1,2865	311	1,28	332
1,2317	222	1,23	422
1,1404	321	1,06	440
		0,97	611
		0,95	620
		0,87	444
		0,82	641

Определение рентгеновской плотности проведено согласно методике [6]. Расчет плотности производили по формуле

$$\rho = \frac{zM}{V}, \quad (1)$$

где  $z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке,  $z = 2$ ;  $V$  – объем элементарной ячейки куприта: при  $a = 6,048 \text{ \AA}$   $V = 221,22 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ; при  $a = 4,27 \text{ \AA}$   $V = 77,85 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ;  $M$  – молекулярная масса:  $M = 143,0794 \text{ у.е.}$

Рентгенограмма кислородной меди показана на рис. 2, а ее расшифровка приведена в табл. 3. На рентгенограмме линии закиси меди отмечены стрелками.

Определение параметра решетки куприта при различном индексировании рентгенограммы показало, что для параметра решетки  $a = 6,0 \text{ \AA}$  плотность составляет  $6,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  ( $6,1 \text{ г/см}^3$ ), что соответствует большинству справочных данных. Для параметра кристаллической решетки  $a = 4,267 \text{ \AA}$  плотность составляет  $2,14 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  ( $2,14 \text{ г/см}^3$ ). Использование значения плотности куприта  $6,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  при определении количества кислорода в деформированной меди создает трудности, описанные в [3]. Значение плотности  $2,14 \text{ г/см}^3$  попадает в интервал значений, приведенных в [7], и согласуется с оценками [3].

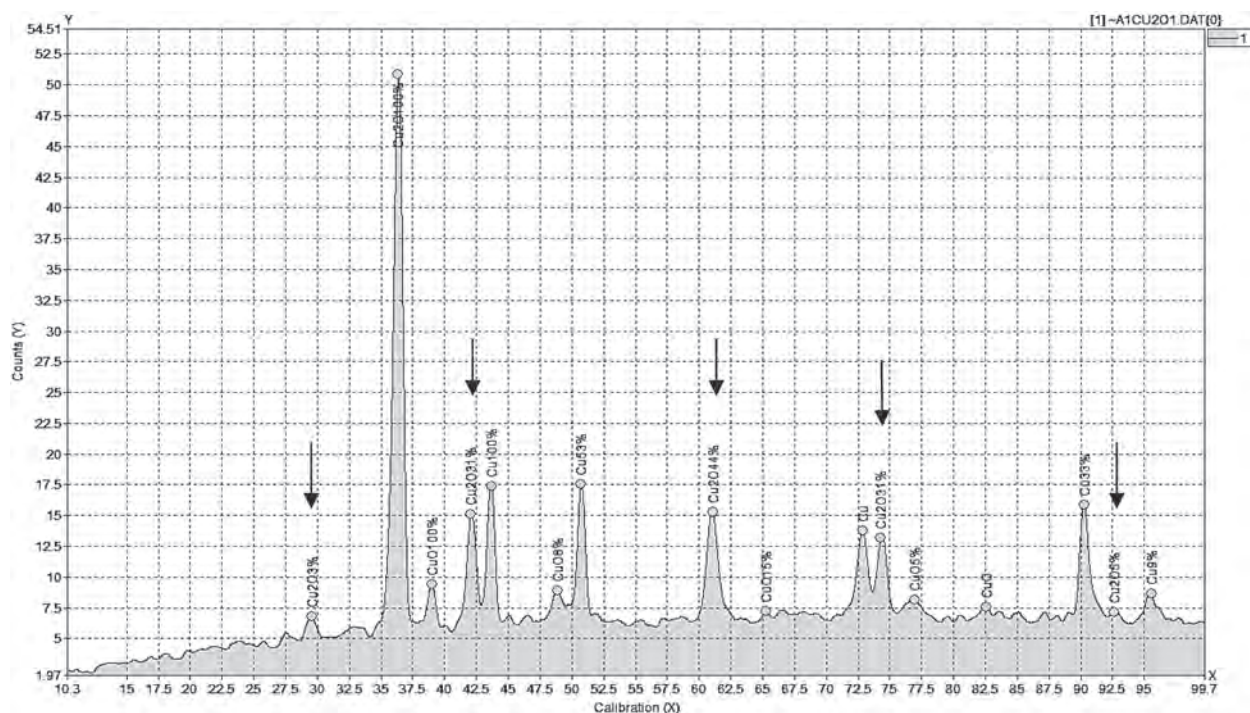


Рис. 2. Рентгенограмма кислородной меди

Таблица 3. Результаты фазового анализа кислородной меди

Угол дифракции $\theta$ , град	Межплоскостное расстояние $d$ , Å	Вещество
29,36	3,04	Cu <sub>2</sub> O
36,2	2,48	Cu <sub>2</sub> O
38,8	2,32	CuO
41,92	2,15	Cu <sub>2</sub> O
43,39	2,08	Cu
48,68	1,87	CuO
50,67	1,8	Cu
60,98	1,52	Cu <sub>2</sub> O
65,22	1,43	CuO
72,76	1,3	CuO
74,23	1,28	Cu, Cu <sub>2</sub> O
76,83	1,24	CuO
82,46	1,17	CuO
90,17	1,09	Cu
92,86	1,06	Cu <sub>2</sub> O
95,28	1,04	Cu

**Металлографическое определение плотности.** Оценка плотности закиси меди по доле площади, занимаемой ею в эвтектике, предпринята в [3]. Было получено, что объемная доля закиси меди в эвтектике составляет 33%. Исходя из этого результата, плотность Cu<sub>2</sub>O была оценена как 1,53 г/см<sup>3</sup>, что также согласуется с данными [7]. Тем не менее, величина объемной доли закиси меди в эвтектике, определенная как 33%, представляется несколько завышенной. В процессе проверки методики определения доли площади куприта выяснилось, что имеет место декорирование включений куприта оксидом хрома, на котором производилась окончательная полировка шлифа. На рис. 3, а представлена структура кислородной меди, на которой включения закиси меди декорированы оксидом хрома. Оксид хрома имеет зеленый цвет, при освещении желтым светом лампы микроскопа включения приобретают голубоватый оттенок. По-видимому, на фотографии, приведенной в [8], также показан не куприт, а результат декорирования включений куприта оксидом хрома (рис. 3, б).

Эффект осаждения оксида хрома на бескислородной меди показан на рис. 4, а. Осаждение имеет место по всей площади шлифа, предпочтительно на межзеренных и двойниковых границах. При промывке шлифа этиловым спиртом осадки частично растворяются (рис. 4, б). Наиболее полное удаление продук-

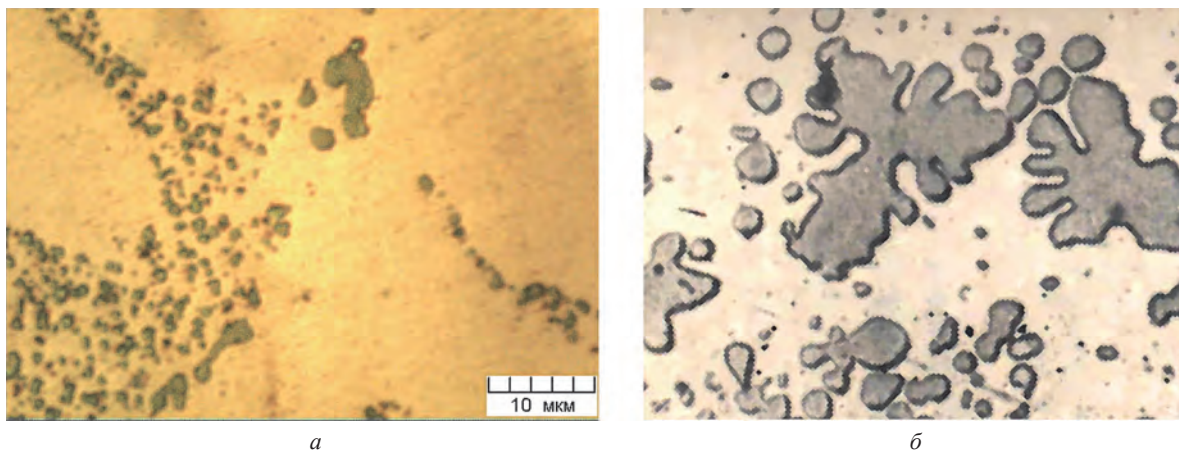


Рис. 3. Декорирование кислородной эвтектики оксидом хрома (а), структура из [11] (б)

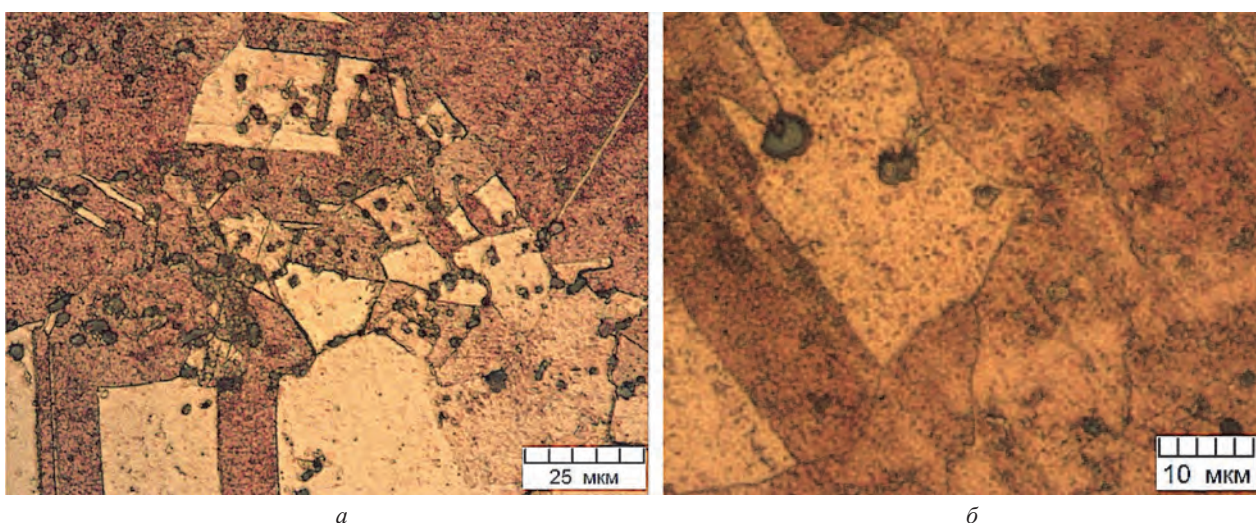


Рис. 4. Осаждение оксида хрома на поверхности бескислородной меди (а) и результат промывки шлифа этиловым спиртом (б)

тов полировки достигается при травлении шлифа реактивом Келлера (рис. 5). При этом вид эвтектики существенно изменяется.

Оценку плотности закиси меди возможно провести из анализа эвтектической фазы, как для сплава эвтектической концентрации (0,39% O<sub>2</sub>). Определение площади куприта в эвтектике выполнено по шести независимым кадрам после травления реактивом Келлера. Доля площади куприта в эвтектике составила 9% (табл. 4).

Согласно [4], возможно определение массовой доли компонента сплава, если известна объемная доля фазы. Плотность закиси меди можно рассчитать по соотношению:

$$G_a = \frac{d_{Cu_2O} \sum V_{Cu_2O}}{d_{Cu_2O} \sum V_{Cu_2O} + d_{Cu} (1 - \sum V_{Cu_2O})} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\sum V_{Cu_2O}$  – объемная доля куприта в эвтектике, %;  $d_{Cu_2O}$ ,  $d_{Cu}$  – соответственно плотность куприта и меди, г/см<sup>3</sup>. Оценку плотности закиси меди проводили для сплава эвтектической концентрации: при 0,39% содержания кислорода в сплаве и 11% содержания кислорода в закиси меди величина  $G_a$  составляет 3,48%.

Результаты представлены в табл. 4. Исходя из полученных данных, была определена плотность куприта, которая составила 3,3 г/см<sup>3</sup>.

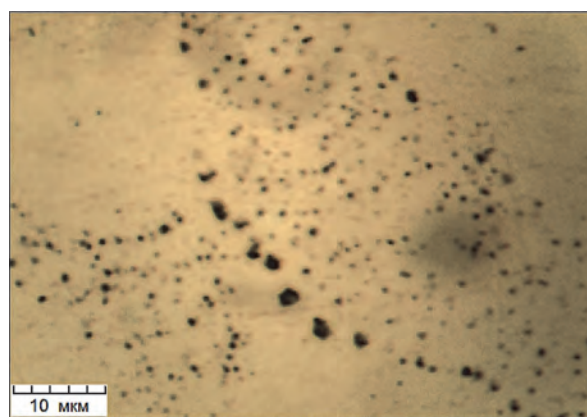


Рис. 5. Эвтектика в кислородной меди; травление реактивом Келлера

Таблица 4. Результаты определения плотности куприта металлографическим методом

№ п.п.	Площадь куприта, мкм	Площадь эвтектики, мкм	Доля площади куприта, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	156,17	1772,98	8,8	3,3
2	129,01	1636,08	7,9	3,8
3	58,4	605,38	9,65	3,0
4	108,01	936,14	11,5	2,5
5	97,08	1053,49	9,2	3,2
6	82,82	1100,87	7,5	4,0
Среднее			9,091	3,3

Таким образом, в результате исследования были получены следующие значения плотности: рентгеновская плотность –  $2,14 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, металлографически определенная плотность –  $3,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Рентгеновская плотность является «идеальной» плотностью вещества; реальная плотность материалов обычно не достигает этих значений вследствие наличия дефектов структуры – вакансий, дислокаций, несплошностей и т.п. Металлографически полученное значение может быть несколько завышенным в силу ошибки оператора из-за высокой дисперсности включений куприта (рис. 5). Поэтому на данном этапе целесообразно принять среднее значение плотности куприта по результатам металлографического и рентгеновского анализов –  $2,72 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

### Литература

- ГОСТ 13938.13-93. Медь. Методы определения кислорода.
- 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.
- Анисович А. Г. Проблемы металлографического определения количества кислорода в деформированной меди // А. Г. Анисович // *Литье и металлургия*. 2014. № 1. С. 74–78.
- Салтыков С. А. *Стереометрическая металлография*. М.: Металлургия, 1976. 270 с.
- Куприт // Про камни [Электронный ресурс]. 2015 – Режим доступа: <http://pro-kamni.ru/kuprit>.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Практическое руководство по рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии металлов, полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
- Камень куприт // Инмомент [Электронный ресурс]. 2013-Режим доступа: <http://www.inmoment.ru/magic/healing/kuprit.html>.
- Геллер Ю. А., Рахштадт А. Г. *Материаловедение*. М.: Металлургия, 1975. 447 с.

### References

- State Standard 13938.13-93. Copper. Methods of oxygen concentration determination. Moscow, Standartinform Publ., 1993. 24 p. (In Russian).
- Anisovich A. G., Rumjantseva I. N., Misuno P. N. Determination of oxygen content in copper by means of computer analysis of images. *Foundry production and metallurgy*, 2010, no. 1–2, pp. 306–310 (in Russian).
- Anisovich A. G. Problems of metallographic definition of oxygen quantity in the deformed copper. *Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 1, pp. 74–78 (in Russian).
- Saltikov S. A. *Stereometric metallography*. Moscow, Metallurgy Publ., 1976. 270 p.
- Cuprite (2015). Available at: <http://www.pro-kamni.ru/kuprit> (accessed 3 November 2015).
- Gorelic S. S., Rastorguev L. N., Scaikov Ju. A. X-ray and electron-optical analysis. Moscow, Metallurgy Publ., 1970. 366 p.
- Stone of Cuprite (2015). Available at: <http://www.inmoment.ru/magic/healing/kuprit.html> (accessed 3 November 2015).
- Geller Ju. A., Rachstadt A. G. *Material Science*. Moscow, Metallurgy Publ., 1975. 447 p.

### Сведения об авторе

Анисович Анна Геннадьевна, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», 220141, Минск, ул. Купревича, 10. Тел. 237-06-13 (паб). E-mail: [anna-anisovich@yandex.ru](mailto:anna-anisovich@yandex.ru).

### Information about the author

Anisovich Anna, Physical and Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, 10, Kuprevich str., Minsk, 220141, Belarus. E-mail: [anna-anisovich@yandex.ru](mailto:anna-anisovich@yandex.ru).