DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.04.018

银残靶材的熔炼回收工艺研究

尚维国,孙　昊,郑云丰,赵　岩,赵　伟,陈　帅,牛秀林
(济源豫金靶材科技有限公司,河南 济源 459000)

摘　要:低辐射玻璃用银残靶材在熔炼回收时发现有较多浮渣,经分析研究发现浮渣主要为玻璃、$Al_2O_3 \cdot SiO_2$、NiO、Cr_2O_3。浮渣主要影响到木炭对银熔液中氧的吸附,从而致使银锭凝固时最终区域出现鼓泡。采用高除渣率的扒渣工艺,可以有效的解决木炭除氧问题。

关键词:银残靶材;低辐射玻璃;银熔炼;扒渣

中图分类号:TG244　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)04-0400-03

Study on Smelting Recovery Process of Residual Silver Target

SHANG Weiguo, SUN Hao, ZHENG Yunfeng, ZHAO Yan, ZHAO Wei, CHEN Shuai, NIU Xiulin
(Jiyuan Yujin Target Materials Technology Co., Ltd., Jiyuan 459000, China)

Abstract: Silver residue targets for low-radiation glass were found to have more dross during smelting and recovery. Through analysis and research, it was found that the dross was mainly glass, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, NiO and Cr_2O_3. The dross mainly affects the absorption of oxygen in silver melt by charcoal, thus resulting in silver ingot solidification, resulting in bubbling in the final area. The removal of oxygen in charcoal can be effectively solved by adopting a slag scraping process with high slag removal rate.

Key words: silver residual target; low-radiation glass; silver smelting; slagging

溅射银靶材有较大部分应用于低辐射玻璃,银层能够反射90%以上的红外线[1],从而达到保温作用。溅射银靶材的用量较大,但多为平面靶材,利用率却只有25%左右,剩余的靶材需要重新回收。回收工艺一般为将银残靶材熔炼,再浇铸成合格的国标IC-Ag99.99银锭。而在再熔炼的过程中发现银残靶材熔化后渣量较大,影响到铸锭质量。本文通过对比分析多种浮渣的处理方法,以改善铸锭质量。同时对浮渣成分进行分析,确定杂质的来源与影响。

1　实验

实验流程:检验残靶材纯度,符合国标IC-Ag99.99银锭要求。再将残靶材加入碳化硅石墨坩埚内熔炼,待残靶材熔化完后,加入木炭完全覆盖表面,待温度升至1 100~1 150 ℃进行浇铸。浇铸时均采用火焰保护浇铸[2],铸锭尺寸为295 mm×145 mm×90 mm,熔液倾倒完后,在模具内进行扒渣处理。

在熔炼过程中加入除渣工艺,分别采用不除渣、扒渣、造渣扒渣3种除渣方法进行实验。其中扒渣为熔液温度达到1 050 ℃时[3],采用扒渣工具直接将熔液表面浮渣扒出。造渣扒渣为熔液温度达到1 050 ℃时,采用草木灰或硼砂造渣,然后将浮渣捞出。

扒渣时将木炭捞出,扒渣后将木炭重新放入。

表1 实验数据及铸锭质量
Tab.1 Experimental data and ingot quality

序号	除渣类型	除渣率	浇铸温度/℃	铸锭质量
1	不除渣	0	1 150	中心位置严重塌陷
2	扒渣	＞50%	1 150	中心位置鼓泡
3	扒渣	＞80%	1 150	收缩均匀
4	造渣扒渣	＞70%	1 150	中心位置鼓泡
5	造渣扒渣	＞90%	1 150	中心位置鼓泡

2　实验结果与分析

2.1　实验结果

不除渣条件下,铸锭凝固时表面由于存在较多渣,导致火焰与银熔液无法直接接触,传递热量减少,表面的银熔液凝固速度增快,同时渣也起到异质形核的作用[4]。最终铸锭表面凝固时间短,未均匀的由边缘向中心逐渐凝固,而是周围急速凝固,在中心区域大面积急剧向下收缩,最终塌陷,塌陷面积约3 cm^2。

扒渣条件下,在较高的除渣率时,铸锭均匀收缩,最终无塌陷与鼓泡的情况。在较低的除渣率时,

收稿日期:2018-11-01
作者简介:尚维国(1974-),甘肃天水人,工程师,总经理.主要从事贵金属加工方面的工作.电话:0391-6665891,E-mail:shangweiguo@163.com

铸锭在边缘凝固时与高除渣率时收缩状况一致，但在最终中心区域开始鼓泡。出现这种情况的原因，经分析为银残靶材熔化完后浮渣在表面形成一层致密的膜，而这层膜阻隔了银熔液与木炭、空气的接触。由于银在熔化过程中会吸收大量的氧，而木炭会从熔融态的银中吸收氧，从而达到除氧的目的。而低除渣率时，浮渣未除净，仍旧可以在银熔液上形成一层致密的膜，降低了木炭吸氧的作用，导致凝固最终阶段氧气释放。同时从表 2 的氧含量数据可知，铸锭中心鼓泡时，氧含量一般较高。

表2 实验铸锭氧含量数据

Tab.2 Data of oxygen content in experimental ingots

序号	除渣类型	除渣率	氧含量（$\times10^{-4}$%）
1	不除渣	0	348
2	扒渣	＞50%	160
3	扒渣	＞80%	89
4	造渣扒渣	＞70%	179
5	造渣扒渣	＞90%	158

造渣扒渣条件下，无论低除渣率还是高除渣率，都出现与扒渣低除渣率一样的情况。经现场观察与分析，造渣时加入的草木灰，可以快速的将浮渣聚集，但是熔液表面仍旧不透亮。主要原因为草木灰的主要成分是碳酸钾，而碳酸钾的熔点只有 891 ℃，低于银的熔点。草木灰加入后，可以聚集大量浮渣，但同时自身也会扩散至熔液内，同时碳酸钾的密度较低，漂浮在银熔液表面形成一层致密的膜，作用机理与上述浮渣基本一致。

2.2　浮渣的来源

浮渣在高温下（银熔融态）多数为透明胶状，但上方漂浮有少量深色固态渣。而在浮渣捞出冷却后，多数呈灰白色，少量渣呈黄绿色，并且呈现玻璃状。但其强度更高、刚性更好、不透明。

银靶材在生产、回收过程中极少受到污染，而在溅射镀膜过程中，由于低辐射玻璃功能性膜层较多，与其他金属或化合物接触频繁。单层低辐射玻璃的膜层分别是 SiAl、NiCrOx、Ag、NiCrOx 等，如图 1。

图 1 低辐射玻璃的膜层结构

Fig.1 Film structure of low radiation glass

可能接触并引入的杂质有普通玻璃、Al、Si、Ni、Cr。普通玻璃在 1 050 ℃温度以上时处于软化态。Al、Si、Ni、Cr 在高温并与空气接触状态下，会形成各类型的氧化物。

在熔炼过程中，NiCrOx 在高温下发生以下反应：

$$Ni+O_2\rightarrow Ni_2O_3\rightarrow NiO+O_2 \quad (1)$$

$$Cr+O_2\rightarrow Cr_2O_3 \quad (2)$$

在熔炼过程中，SiAl 在高温下发生以下反应：

$$SiAl+O_2\rightarrow Al_2O_3\cdot SiO_2 \quad (3)$$

通过将这些化合物、混合物的性质分析发现浮渣的成分均由这几类物质组成。普通玻璃在高温处于软化态时，又融合进入了 $Al_2O_3\cdot SiO_2$，进一步提升了固态下玻璃的各项物理性能[5]。同时 NiO、Cr_2O_3 在高温下分别呈现黄绿色和棕色，但由于熔液发亮的缘故，而这两种氧化物的熔点远高于熔炼温度，观察下均为深色固态渣，在浮渣凝固后，粘附进入浮渣内，出现黄绿色。

这些膜层化合物与基材玻璃应为溅射镀膜过程中沉积于银靶材溅射面。银残靶材表面经常出现撞击坑，应该为大颗粒杂质向银靶材撞击留下的痕迹。综合分析出现撞击坑原因为溅射室内洁净度较差。

2.3　浮渣对熔炼工艺的影响

浮渣对熔炼的主要影响点有：①熔液内的氧含量变化；②浇铸成型阶段的凝固过程。

2.3.1　熔液内的氧含量变化

在银的大气熔炼过程中，氧溶解度在银熔点附近达到峰值，随着熔液温度升高，进入排氧阶段，氧的溶解度随着温度升高而微量减少[6]。

通过本次实验发现，浮渣隔绝了木炭与银熔液的接触，从而使银熔液中的氧含量较高。

通过检测不同阶段银熔液内的氧含量，发现随着木炭与银熔液接触时间的增长，氧含量急剧降低，在 5 min 时达到最低值，如图 2。

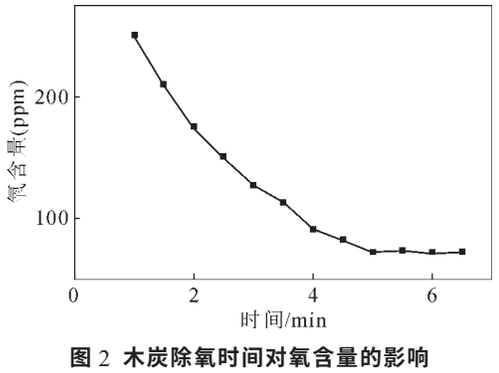

图 2 木炭除氧时间对氧含量的影响

Fig.2 The effect of the time of adsorbing oxygen by charcoal on oxygen content

2.3.2 浇铸成型阶段的凝固过程

从本次实验可知，如果对银熔液上漂浮大量浮渣不进行处理，在浇铸时大量浮渣进入铸锭，很快漂浮在表面，从而隔绝了火焰温度，导致银熔液快速凝固，由于银锭表面收缩速度过快，中心凝固速度慢，从而产生内部缩孔，导致中心区域塌陷。

如在熔炼过程中进行低除渣率的扒渣，则会影响到木炭除氧，导致在凝固最终阶段大量氧的释放，形成鼓泡现象，致使铸锭内部缺陷增多。

3 结论

(1)银残靶材熔炼回收时生成的大量浮渣，来源于银靶材溅射过程中基材与其他膜层材料。

(2)浮渣会阻隔木炭与银熔液的接触，从而使银熔液中的氧无法降低，最终影响到铸锭收缩效果。

(3)采用高除渣率的扒渣工艺，可以使木炭与银熔液充分接触，从而降低银的含氧量，同时提升了铸锭质量。

参考文献：

[1] 王孝丽，牛玉超，等. Ag系低辐射建筑节能玻璃性能研究进展[J]. 山东建筑大学学报，2015，30(3):277-281.

[2] 陈祖让. 银锭浇铸表面质量控制研究 [J]. 科技信息，2010，35:687-688.

[3] 李勇，姚禹. 白银铸锭与质量控制技术[J]. 贵金属，2014，35(S1):15-18.

[4] 孙昊，赵伟. 类铅玻璃混合物对白银铸锭的影响 [J]. 铸造技术，2017，38(6):1507-1509.

[5] 姜贵民，宋惠平. 玻璃材料设计与分析[J]. 硅酸盐通报，2017，36(增刊):387-390.

[6] 《贵金属材料加工手册》编写组编. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社，1978.

TSFA便携式非接触红外测温仪

铸造测温的跨越

采用德国技术，激光/望远镜瞄准，只要扣动按键，炉内熔化温度、出炉温度、浇包温度、浇注开始与终了温度、冒口溢流温度就会瞬间显示。全程检测，快速、准确、方便。4米内目标不受距离影响。测温范围：1000~2000℃，铸铁、铸钢、铝铜不同合金发射率可调。

产品特点及技术参数

- 瞄准方式：激光/望远镜瞄准
- 目标距离：4 m 内测量与距离无关
- 激光聚焦：3600 mm距离激光聚焦为24 mm光斑
- 测量模式：最大值/最小值显示/记忆功能
- 扫描功能：对测量目标快速扫描并显示出测量的最大值
- 报警方式：高低温声光报警
- 存储功能：2000 个数据点

唐盛电子

纳米级短波精确测量物体温度，特别是熔融金属液态温度；带USB接口及软件，可设定仪器参数、存取数据可下载、连接计算机可以显示实时温度及温度曲线，对合金熔化及浇注温度的控制提供可靠的适时测量。

西安唐盛电子有限责任公司

地址：西安市雁翔路132号开元新村4单元201室
电话：029-83290862　　传真：029-88473613
Email: xatomson@163.com　　QQ：517221382