

д.т.н. Смирнов А.Н.
(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина),
Шутов И.В.,
Спиридонов Д.В.
(ОАО «АЗОЦМ», г. Артемовск, Украина),
к.т.н. Куберский С.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина),
д.т.н. Смирнов Е.Н.
(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина)

ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАФИНИРОВАННОЙ МЕДИ КАК МАТЕРИАЛА ДЛЯ РАБОЧИХ СТЕНОК КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ

Виконано комплексний аналіз фізико-механічних властивостей плит виготовлених з міді вогневого рафінування і обґрунтована можливість використання їх у якості конструкційного матеріалу для робочих стінок кристалізаторів.

***Ключові слова:** мідь, вторинні матеріали, вогневе рафінування, домішки, електропровідність, теплопровідність, механічні властивості, окислення, тепловідведення, матеріал для кристалізатора.*

Выполнен комплексный анализ физико-механических свойств плит, изготовленных из меди огневого рафинирования и обоснована возможность использования их в качестве конструкционного материала для рабочих стенок кристаллизаторов

***Ключевые слова:** медь, вторичные материалы, огневое рафинирование, примеси, электропроводность, теплопроводность, механические свойства, окисление, теплоотвод, материал для кристаллизатора.*

Основным функциональным узлом машин для непрерывной разливки металлов и сплавов является кристаллизатор, который обеспечивает формирование геометрической формы и твердой корочки заготовки. Эти процессы сопровождаются интенсивным отводом тепла от заготовки через рабочие стенки кристаллизатора, к материалу которых предъявляются достаточно высокие требования [1].

Как правило, рабочие стенки кристаллизаторов для разливки стали и меди выполняются из катодной меди М1 или легированных сплавов меди высокой чистоты [2]. Между тем до настоящего времени не существует единого мнения относительно того каким именно леги-

рующим добавкам (серебро, цирконий, фосфор, никель, хром и т.п.) и в каком количестве следует отдавать предпочтение при выборе сплава для рабочих стенок кристаллизатора. Однако правильный выбор материала стенок кристаллизатора в совокупности с оптимизацией его конструктивных элементов, в том числе состава и толщины защитного покрытия, может в значительной степени повысить эксплуатационный ресурс кристаллизатора и обеспечить высокое качество поверхностных и подповерхностных слоев непрерывнолитой заготовки [3-4].

В условиях ПАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов» (ПАО «АЗОЦМ») медь высокой чистоты получают путем огневого рафинирования, используя в качестве сырья разнообразное вторичное медное сырье [5]. Завод изготавливает свыше 50 марок высококачественных медных сплавов. Рафинирующая печь оснащена двумя горелками, одна из которых работает на воздушно-газовой смеси, а вторая является дополнительной кислородной, которая используется для ускорения процесса расплавления лома. Выше уровня зеркала расплава расположены пять дутьевых фурм. В задней стенке печи вмонтированы продувочные фурмы, которые во время плавки посредством наклона печи погружаются под зеркало и в них подается воздух или газ в зависимости от протекания того или иного металлургического процесса. В процессе рафинирования меди используются специальные флюсы, которые при расплавлении взаимодействуют с расплавом и образующиеся в результате химической реакции продукты взаимодействия переходят в шлак. Шлак после каждой присадки флюса подлежит удалению с поверхности расплава через шлаковое окно.

Выплавленная таким образом рафинированная медь разливается на заготовки прямоугольного сечения (толщина 200 мм) на машинах полунепрерывной разливки [6]. К особенностям такой разливки следует отнести сравнительно низкую скорость вытяжки заготовки и высокую интенсивность отвода тепла от разливаемого металла, что в совокупности с высокой теплопроводностью меди обуславливает достаточно сложные условия работы стенок кристаллизатора. При этом процесс затвердевания слитка меди и большинства ее сплавов обычно заканчивается в пределах кристаллизатора, которые имеют длину 300-550 мм [7]. Слитки отливаются длиной до 5 м, после чего они режутся на мерные части длиной до 1760 мм, что обусловлено шириной нагревательной печи. После нагрева до температуры 800-850 °С слитки прокатываются на реверсивном стане ДУО 800 на заготовки (плиты) необходимой толщины (5-120 мм). Ширина плит может достигать 1000 мм, а длина 6000 мм. В случае необходимости получения нагартованного металла плиты могут быть прокатаны в холодном состоянии на ревер-

сивном стане Кварто 400 с толщины 60 мм при степени деформации 30-50%.

Основной целью настоящей работы был комплексный анализ и оценка возможности использования плит из рафинированной меди ПАО «АЗОЦМ» в качестве рабочих стенок кристаллизаторов с учетом ее физико-механических свойств как конструкционного материала. Объем проводимых исследований предполагал определение электропроводности, как косвенного показателя теплопроводности; относительного удлинения образцов при растяжении до разрушения как показателя пластичности; количества оборотов при испытании образцов на скручивание до разрушения как показателя термоциклирования; температуры начала рекристаллизации как показателя термической стойкости; способности материала к деформационному упрочнению; стойкости материала к окислению (потеря массы при нагреве в окислительной атмосфере) для корректировки параметров горячей прокатки.

Сравнивая данные химического состава образцов меди марки М1 и рафинированной меди марки CuFRTP (таблица 1), следует, прежде всего, отметить существенную разницу по содержанию в ней серебра, олова, никеля и фосфора, а так же тот факт, что именно эти элементы обычно используются для микролегирования меди с целью повышения термической стойкости. Между тем, можно предположить, что температура начала рекристаллизации изделий из рафинированной меди будет выше, чем из катодной, что обеспечит повышение эксплуатационной стойкости кристаллизатора.

Таблица 1 – Химический состав образцов меди

Материал	Содержание элементов											
	%	ppm										
	Cu	Pb	Fe	Sn	Sb	As	Ni	Zn	Bi	P	S	Ag
Катодная медь М1	99,993	8	17	2	3	1	4	3	2	5	8	10
Медь огневого рафинирования	99,957	42	2	67	15	4	109	2	4	18	6	150

Для оценки влияния химического состава меди на теплопроводность материала использовался показатель электропроводности, который определялся в образцах катанки, прокатанной на одном и том же стане из катодной и рафинированной меди. Электропроводность материала определялась вихретоковым методом на приборе «SIGMATEST 2.069» при частоте тока 60 кГц. Пересчет значений электропроводности в показатели теплопроводности представляется возможным осуществить, например, по известной номограмме Видемана-Франца [8].

Результаты выполненного статистического анализа данных (420 образцов) показывают, что среднее значение величины электросопротивления катанки из рафинированной меди составляет $0,017131 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, в то время как сопротивление катанки из катодной меди составляет $0,01710 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. При этом влияние основных сопутствующих химических элементов на величину электропроводности катанки (γ) из рафинированной меди можно представить в виде следующей корреляционной зависимости (содержание химических элементов в %)

$$\gamma = 0,01705 + 0,00233 \text{ Sn} + 0,006355 \text{ Ni} - 0,00129 \text{ Ag} . \quad (1)$$

Эта зависимость была получена по результатам замеров величины электросопротивления в 600 образцах медной катанки Ø8 мм (образец отбирали от бунта весом 3-3,5 т). Всего в анализе были учтены данные 21 плавки весом 110 т каждая. Все плавки отливались по одной технологии, однако имело место неизбежное отклонение технологических режимов в пределах установленных допусков.

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что в случае изготовления рабочих стенок кристаллизатора из рафинированной меди интенсивность теплоотвода останется на том же уровне, что и для катодной меди.

Для анализа пластичности рафинированной меди были также использованы образцы катанки, которые испытывались на разрыв, после чего определялась величина относительного удлинения. Для исследуемых образцов катодной катанки содержание примесей составляло 0,007%, а для рафинированной – 0,043% (то есть в 6 раз выше). Установлено, что величина относительного удлинения образцов из катодной меди находится в пределах 44-46% (90% образцов) и выше, а для образцов из рафинированной несколько ниже: 40-42 % (30% образцов), 42-44 (50% образцов) и 44-46% (20% образцов). Однако все эти значения превосходят минимально допустимые значения для проката мягкого состояния по ГОСТ1173-2006.

Оценка стойкости материала к восприятию термоциклических нагрузок выполнялась на образцах катанки Ø8 мм путем сравнения количества оборотов при скручивании до разрушения. Как видно из представленных в таблице 2 данных, катодная медь выдерживает несколько большее количество скручиваний, чем рафинированная. Это, видимо, обусловлено наличием в рафинированной меди примесей олова и свинца, располагающихся в основном по границам зерен. Однако различие в измеренных показателях не является столь критичным, что

позволяет использовать рафинированную медь в качестве конструкционного материала.

Таблица 2 – Сравнение показателя величины скручивания образцов для рафинированной и катодной меди

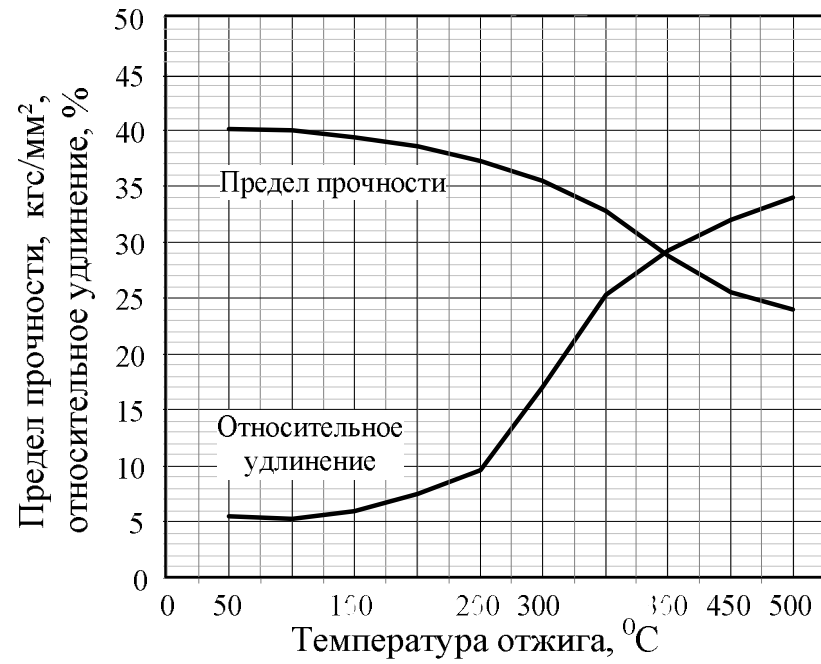
Материал	Количество оборотов до разрушения				
	50-60	60-62	62-64	64-66	66-70
Медь огневого рафинирования, %	14	36	35	11	4
Катодная медь, %	11	3	4	33	49

Температура начала рекристаллизации сравниваемых марок меди определялась путем отжига прокатанных с предварительной степенью деформации 95% образцов толщиной 0,4 мм в лабораторной муфельной печи при различных температурах. Продолжительность отжига составляла 60 минут. Результаты выполненных исследований представлены на рисунке 1.

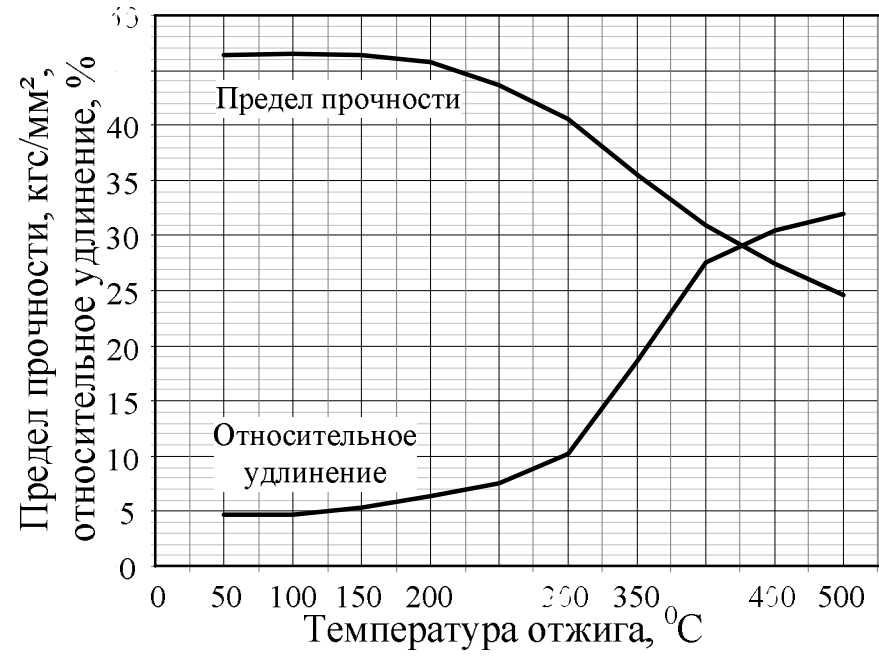
Установлено, что у рафинированной меди температура начала рекристаллизации примерно на 45 °С выше, чем у катодной. Это следует связывать с наличием в рафинированной меди определенного количества серебра, никеля и олова, которые неизбежно присутствуют в расплаве как сопутствующие элементы. Известно, что серебро практически не удаляется из расплава методами огневого рафинирования, а содержание олова и никеля имеет определенный нижний предел, обуславливаемый работой флюса.

Способность рафинированной меди к деформационному упрочнению оценивалась путем построения кривых наклепа при испытаниях образцов на растяжение. Испытания на растяжение выполнялись на разрывной машине ИР 5040-5-11 производства Ивановского ОАО «Точприбор». Допускаемая погрешность машины при выполнении испытаний на растяжение составляла +/-1%.

В качестве исходных образцов использовалась катанка диаметром 18мм. Как видно из приведенных на рисунке 2 графиков, для образцов из рафинированной меди предел прочности выше во всем исследуемом диапазоне. Например, при степени деформации порядка 50% предел прочности для образцов из рафинированной меди на 30 МПа (почти на 10%) выше, чем для образцов из катодной.



а)



б)

Рисунок 1 – Сравнительные диаграммы разупрочнения образцов из катодной (а) и рафинированной меди (б)

В целом увеличение предела прочности для рафинированной меди следует рассматривать как положительный фактор с точки зрения повышения прочности и долговечности деталей или изделий, работающих в условиях сложных тепловых и механических нагрузок. К числу таких изделий относятся рабочие стенки кристаллизаторов, которые подвергаются короблению.

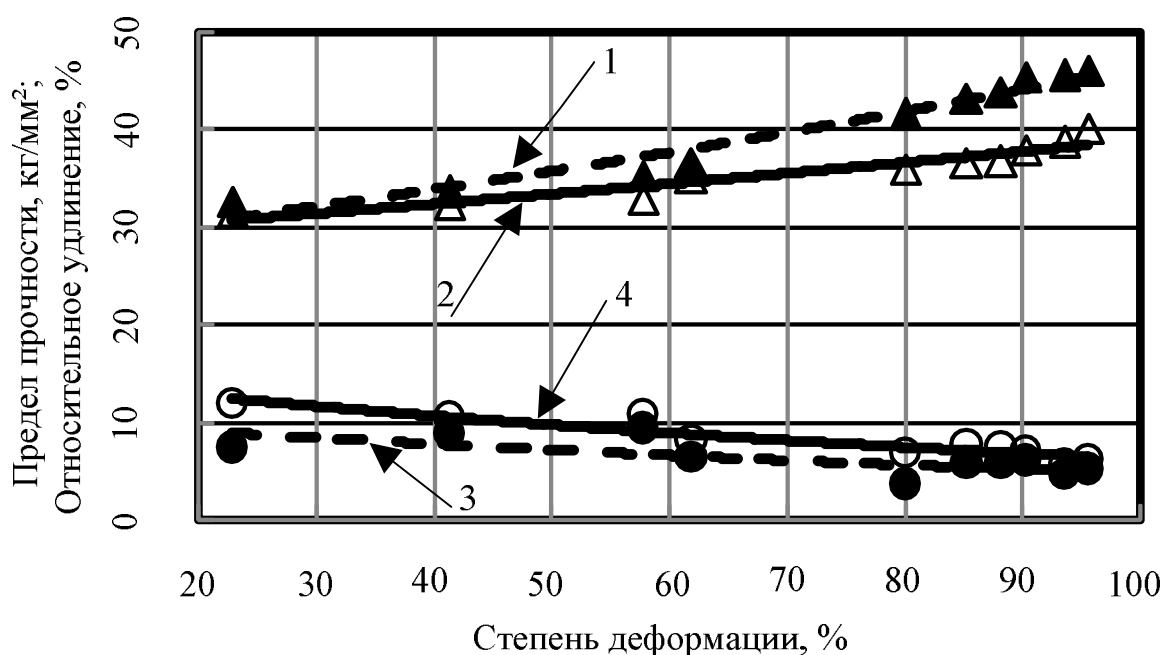


Рисунок 2 – Сравнение изменения величины предела прочности (1,2) и относительного удлинения (3,4) в зависимости от степени деформации для образцов из рафинированной (1,3) и катодной (2,4) меди

Склонность рафинированной меди к окислению в процессе нагрева является весьма важным технологическим параметром, поскольку рабочая поверхность пластин в ходе разливки нагревается и контактирует с атмосферой, находящейся в зазоре между заготовкой и стенками кристаллизатора. Сравнение склонности рафинированной и катодной меди к окислению проводилось путем одновременного нагрева нескольких образцов в лабораторной муфельной печи. Предварительно эти образцы взвешивались на аналитических весах. По истечению заданного времени термической обработки из печи доставалась пара образцов, и они сразу же погружались в воду. Как правило, большая часть образовавшейся окалины вследствие резкого охлаждения разрушалась и отделялась от образцов. Оставшаяся часть окалины удалялась с поверхности образцов методом химического травления. После этого производилось повторное их взвешивание. По величине потери веса образцами

оценивалась склонность материала к окислению. Обобщая полученные данные (рисунок 3), следует отметить, что рафинированная медь окисляется при нагреве интенсивнее в среднем на 18-20%, чем катодная. На наш взгляд, это следует связывать с более высоким содержанием кислорода в меди огневого рафинирования.

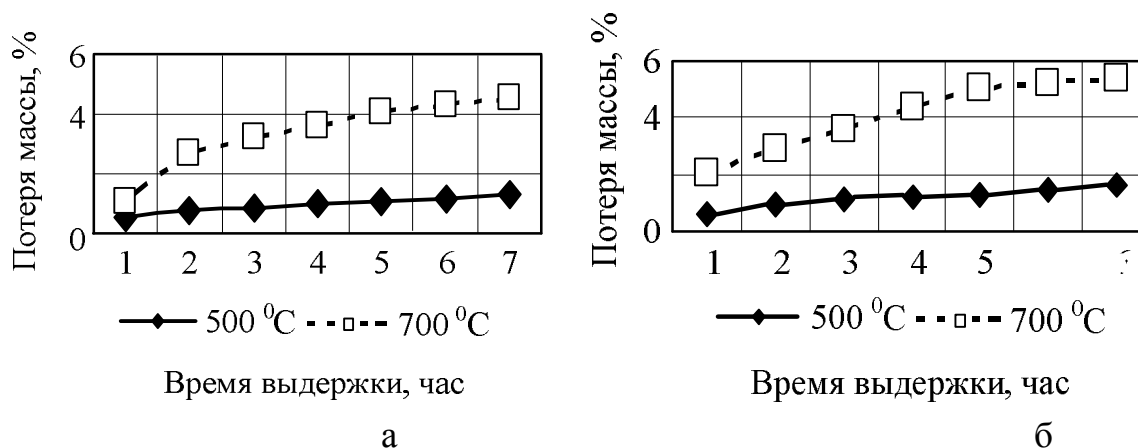


Рисунок 3 – Сравнительные результаты испытаний образцов из катодной (а) и рафинированной меди (б), на склонность к окислению при нагреве в окислительной атмосфере

Таким образом, медь огневого рафинирования, выплавляемая в условиях ПАО «АЗОЦМ», представляется перспективным конструкционным материалом и может рассматриваться в качестве исходного при изготовлении плит для рабочих стенок прямоугольных кристаллизаторов используемых при непрерывной разливки металлов. Так, в случае изготовления рабочих стенок кристаллизатора из рафинированной меди интенсивность теплоотода остается практически на том же уровне, что и для катодной меди. Между тем, как показали исследования, у рафинированной меди температура начала рекристаллизации примерно на 45 °С выше, чем у катодной, что следует связывать с наличием в ее составе определенного количества серебра, никеля и олова, которые неизбежно присутствуют в расплаве как сопутствующие элементы. При этом основные показатели прочности и пластичности рафинированной меди находятся примерно на том же уровне, что и у катодной.

При использовании рабочих стенок кристаллизаторов изготовленных из рафинированной меди необходимо учитывать ее более интенсивное окисление при нагреве (примерно на 18-20%) по сравнению катодной. На практике это предполагает нанесение на рабочую поверхность стенок кристаллизаторов определенного слоя защитного покрытия.

Дальнейшие исследования будут направлены на изготовление опытных образцов медных плит для сборных кристаллизаторов МНЛЗ и

МПНЛЗ из меди, полученной путем огневого рафинирования разнообразного вторичного сырья и определение их эксплуатационных характеристик в производственных условиях.

Библиографический список

1. Смирнов А.Н. *Непрерывная разливка стали: учебник* / А.Н. Смирнов, С.В. Куберский, Е.В. Штепан // – Донецк: ДонНТУ, 2011. – 482 с.
2. Абрамова Н.Б. *Состояние непрерывной разливки стали в России и конкурентоспособность материала для кристаллизаторов* / Н.Б. Абрамова, Ф.К. Ермохин // *Инструмент и технологии*. - 2001. - № 5-6. – С.135-138.
3. Измайлов В.А. *Новые конструкции кристаллизаторов для непрерывного литья меди и медных сплавов* / В.А. Измайлов, Р.М. Фридлянский, В.Ф. Головешко, А.И. Суворов // *Цветные металлы*. - 1992. - №7. – С. 56-58.
4. Ганкин В.Б. *Работы ВНИИМЕТМАШа в области создания кристаллизаторов для литья сортовых и круглых заготовок* / В.Б. Ганкин, Г.И. Николаев, А.С. Смоляков и др. // *Бюл. «Черная металлургия»*. - 2008. - №1. – С.62-67.
5. Савенков Ю.Д. *Рафинированная медь Украины* / Ю.Д. Савенков, В.И. Дубоделов, В.А. Шпаковский, В.А. Кожанов, Е.В. Штепан // – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2008. – 176 с.
6. Савенков Ю.Д. *Исследование процесса формирования прямоугольного слитка при полунепрерывной разливке меди* / Ю.Д. Савенков, С.В. Гридин, Е.В. Штепан, В.Е. Ухин, А.В. Кравченко, А.П. Верзилов // *Наукові праці ДонНТУ. Сер., Металургія*. – 2009. – №11(159). – С.253-261
7. Гридін С.В. *Дослідження явищ усадки при формуванні мідних зливків* / С.В. Гридін, Д.В. Спирідонов, Ю.Д. Савенков, А.Н. Смірнов // *Металознавство та обробка металів*. – 2009. – №2. – С.35-39.
8. Николаев А.С. *Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков* / А.С. Николаев, Г.В. Ашихмин // *Цветная металлургия*. - 2003. - №11. – С. 28-36.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.