

УДК 669.187.58

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ПЛАВКЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ ИЗ ОТХОДОВ

В. Н. Коледа, В. М. Илюшенко, Ф. К. Биктагиров,
А. В. Гнатушенко, Е. П. Лукьянченко

Приведены результаты исследований рафинирующей окислительно-раскислительной плавки меди с использованием в качестве окислителя заданного количества оксида меди, а раскислителя — расчетное количество фосфористой меди. Установлено значительное снижение содержания водорода и фосфора в металле, что положительно сказывается на качестве получаемой меди и сплавов на ее основе, в том числе и на их свариваемости. Показано, что электрошлаковая плавка позволяет получать из мелкодисперсных отходов медьсодержащих сплавов качественный металл с низким содержанием газов и неметаллических включений.

Results of investigations of refining oxidizing-deoxidizing melting of copper using a preset amount of copper oxide as a oxidizer, and a calculated amount of phosphorus copper as a deoxidizer are given. A significant reduction in hydrogen and phosphorus content in metal was found that shows a positive effect on quality of produced copper and alloys on its base, including also on their weldability. It is shown that the electroslag melting allows producing the quality metal with a low content of gases and nonmetallic inclusions from fine-dispersed wastes of copper-containing alloys.

Ключевые слова: медь; сплавы; плавка; рафинирование; кислород; водород; качество металла; свариваемость

При плавке меди и ее сплавов большое внимание уделяется проблеме получения качественных отливок, особенно при переработке шихты, содержащей отходы этих металлов. Одним из основных факторов, отрицательно влияющих на качество выплавляемых заготовок, является загазованность металла. Повышенное содержание кислорода и водорода в меди сказывается не только на плотности отливок, но и на механических свойствах металла и его свариваемости.

Особую опасность с точки зрения порообразования представляет водород, что объясняется его меньшей в несколько раз растворимостью в жидкой меди, по сравнению с твердой [1–4]. Поэтому в случае содержания водорода в меди более чем 2 ppm при кристаллизации металла происходит выделение его в виде газа, что может способствовать образованию пор.

Одним из путей повышения качества литой меди в результате удаления из нее примесей других металлов, имеющих большее сродство к кислороду, является рафинирование расплава способом окислительной плавки с последующим раскислением металла [5].

На первой стадии такой обработки из металла должен удаляться и водород, поскольку равнове-

сное содержание этого элемента в меди уменьшается при увеличении концентрации кислорода [1].

Представляет интерес изучение влияния на газонасыщенность жидкого металла и получаемых отливок окислительной рафинирующей плавки, предусматривающей выполнение следующих операций:

- окисление примесей;
- удаление оксидов из металла;
- раскисление основного металла.

Процесс окисления может производиться кислородом либо газообразным (из атмосферы или специально приготовленным), либо входящим в состав оксидов основного металла.

В первом случае сложно проконтролировать степень окисленности металла и остаточное содержание кислорода в меди. А это, в свою очередь, не позволяет точно определить нужное количество раскисляющего материала, требуемого для удаления кислорода из металла. В итоге в получаемой заготовке может быть избыточное содержание кислорода или элемента-раскислителя.

При производстве конечного продукта, идущего на изготовление тех или иных изделий, с целью снижения содержания водорода и вредных примесей в медных заготовках предложено производить окисление жидкого металла путем введения задан-

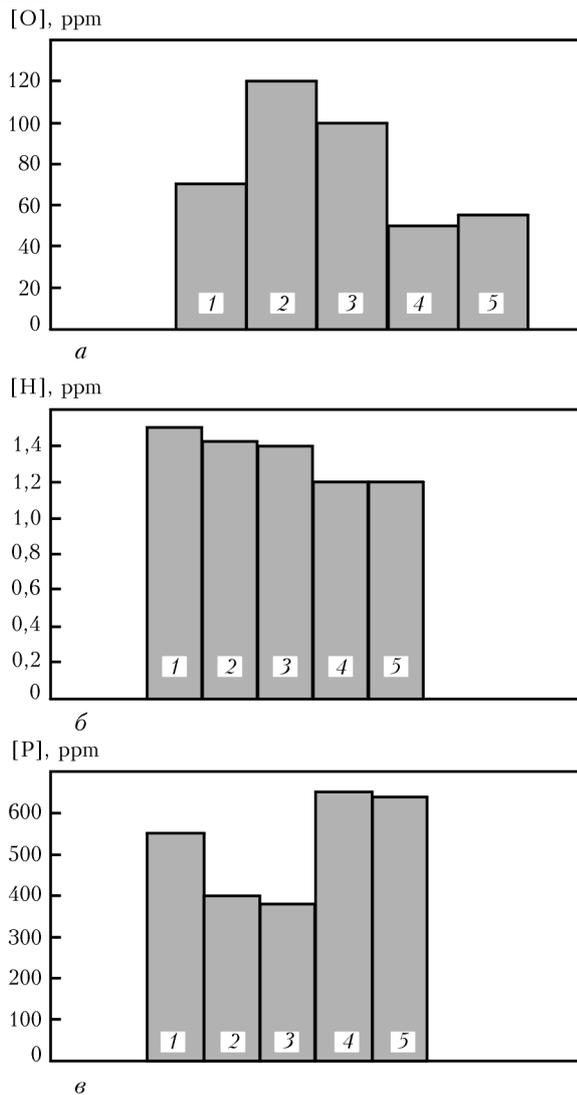


Рис. 1. Содержание кислорода (а), водорода (б) и фосфора (в) в шихте 1, жидком металле после расплавления 2, выдержки 3, раскисления 4 и в отливке 5; плавка по обычной технологии

ного количества оксида меди. Это дает возможность впоследствии при раскислении жидкого металла использовать расчетное количество раскислителя.

Для определения влияния способа плавки на содержание водорода, кислорода и примесей в жидком металле и отливках проведены сравнительные эксперименты по обычной и окислительно-раскислительной технологиям.

Плавки осуществляли в индукционной печи с графитовым тиглем. В качестве шихты использовали чушки меди, выплавленные в заводских условиях путем индукционного переплава медной стружки, полученной после механической обработки литых фурм. Газовый и химический анализ шихтового материала показал, что в нем содержится водорода 15, кислорода 70, фосфора 550 ppm.

Медь (10 кг) загружали в графитовый тигель вместе с 0,5 кг плавленной буры, служащей покровным шлаком. После получения жидкого расплава на каждой стадии фиксированной выдержки, обработки жидкого металла окислителем или раскислителем отбирали металлургические пробы, из кото-

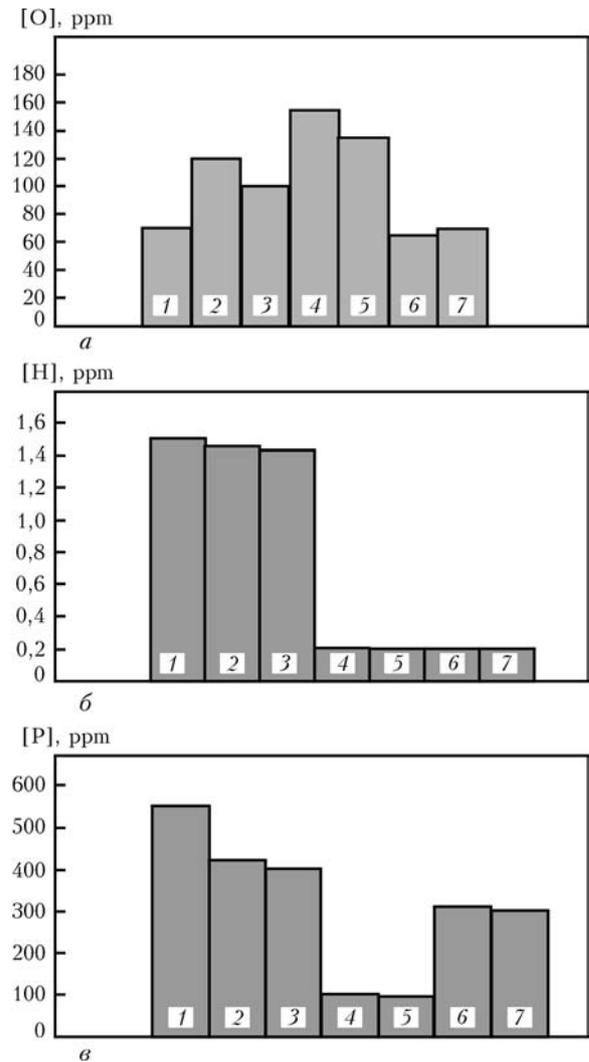


Рис. 2. Содержание кислорода (а), водорода (б) и фосфора (в) в шихте 1; жидком металле после расплавления 2; выдержки 3; окисления 4; выдержки 5; раскисления 6; в отливке 7; окислительно-раскислительная плавка

рых в дальнейшем изготавливали образцы для газового и химического анализов.

При плавке по обычной технологии после расплавления медь выдерживали в жидком состоянии 10 мин, затем раскисляли фосфористой медью МФ10. На плавку добавляли 0,03 кг фосфористой меди, что составляло 0,03 мас. % фосфора. После введения фосфористой меди расплав выдерживали в течение 5 мин и сливали в плоские графитовые формы для получения отливок толщиной около 20 мм.

Результаты газовых и химических анализов шихтовых материалов, отобранных проб и полученных отливок представлены на рис. 1. Как видно, массовая доля кислорода в жидком металле, по сравнению с его содержанием в шихте, увеличилась, что можно объяснить растворением в расплаве оксидов, находящихся на поверхности шихтовых материалов. Это несколько снизило содержание водорода в расплавленной меди вследствие его окисления и привело к частичному выгоранию фосфора. После выдержки металла в жидком состоянии в течение 15 мин содержание в нем водорода и фосфора



практически не изменилось, а кислорода — снизилось от 120 до 100 ppm, что объясняется взаимодействием последнего с углеродом графитового тигля.

Раскисление жидкого металла фосфористой медью способствовало резкому уменьшению содержания кислорода в жидком металле, увеличению количества фосфора в нем и незначительному уменьшению массовой доли водорода вследствие дегазации жидкого металла при испарении оксидов фосфора.

В полученных отливках содержание водорода и фосфора осталось таким же, как и в жидком металле перед разливкой, а кислорода — несколько увеличилось, что можно объяснить незначительным окислением расплава во время разливки.

При плавке по окислительно-восстановительной технологии после расплавления меди и выдержки ее в жидком состоянии в течение 15 мин на поверхность шлака засыпали 0,05 кг оксида меди в виде порошка, выдерживали расплав 20 мин, после чего его раскисляли 0,03 кг фосфористой меди и через 5 мин выливали в форму.

Как видно из данных, представленных на рис. 2, до введения оксида меди получены практически те же показатели, что и при плавке по обычной технологии. После введения в расплав оксида меди отмечено увеличение содержания кислорода и резкое снижение водорода и фосфора в жидком металле.

Такое значительное снижение массовой доли водорода можно объяснить его окислением при взаимодействии с кислородом и дополнительной дегазацией жидкого металла при испарении оксидов фосфора.

Последующая выдержка металла в жидком виде вызвала некоторое уменьшение содержания в нем кислорода. Количество водорода и фосфора при этом практически не изменилось. Раскисление фосфористой медью сократило содержание кислорода ниже такового в шихтовых материалах, а фосфора повысило до 0,03 %, что почти в два раза меньше, по сравнению с исходной шихтой. Незначительное окисление жидкого металла при разливке вызвало увеличение массовой доли кислорода в отливке до 50 ppm, что на уровне исходной шихты.

Анализ полученных результатов показал, что при выплавке меди по стандартной технологии наличие кислорода и водорода в отливке незначительно уменьшилось, по сравнению с шихтовыми материалами, но при этом возросла концентрация фосфора.

Плавка меди с окислением жидкого металла оксидом меди и последующим его раскислением позволила снизить содержание фосфора в отливках и резко уменьшить массовую долю водорода в них. При этом количество кислорода в отливках осталось на уровне шихтовых материалов.

Из полученных отливок изготовили плоские образцы для выполнения экспериментов по сварке меди с медью и меди со сталью. Показано, что сварные соединения металла, полученного при окислительно-восстановительной плавке, отличаются значи-

тельно меньшей склонностью к образованию пор и трещин вследствие более низкого содержания в них водорода и фосфора.

В дальнейшем изучали влияние количества вводимых оксида меди и фосфористой меди, а также время выдержки между окислением жидкого металла и его раскислением на содержание кислорода, водорода и фосфора в медных отливках.

Массовую долю вводимого в жидкий металл оксида меди изменяли от 0,5 до 1,0 %, фосфористой меди — от 0,1 до 0,5 % и время выдержки расплава между окислением и раскислением — от 10 до 30 мин.

На основании полученных результатов определены оптимальные технологические параметры и разработан способ рафинирования жидкой меди, выплавки заготовок из меди и ее сплавов в индукционной печи с графитовым тиглем.

С целью снижения содержания водорода и кислорода в металле после расплавления медной составляющей шихты в расплав в зависимости от загазованности исходного металла вводили до 1,0 % оксида меди, выдерживали расплав в течение 20... 25 мин, наводили шлаковую ванну из расплавленной буры и затем раскисляли расплав рассчитанным (в зависимости от концентрации введенного оксида меди) количеством фосфористой меди, при необходимости легировали медь компонентами для получения того или иного сплава.

Для испытания способа в заводских условиях проводили плавки в открытой индукционной печи ИАТ-04С2 с графитовым тиглем вместимостью до 700 кг металлического расплава. Выплавляли медь и бронзу БрАЖ9-4. В качестве шихтовых материалов использовали катодную медь и медную стружку, получаемую при механической обработке заготовок фурм. Для выплавки бронзы, кроме того, в расплав меди добавляли чушковый алюминий и железо в виде прутков.

Медную шихту массой 600 кг расплавляли в тигле и нагревали до 1150... 1200 °С. В расплав добавляли оксид меди, выдерживали его заданное время и наводили шлаковую ванну из буры. Затем расплав раскисляли при помощи выдержки под слоем шлака (раскисление углеродом тигля) и перед разливкой дополнительно раскисляли путем введения фосфористой меди МФ10, на 20... 30 % меньше требуемого количества фосфора для нейтрализации введенного в металл кислорода. При выплавке бронзы остальные составляющие металлической шихты вводили в медь после ее раскисления через слой шлака.

Выплавленную медь использовали для отливки наконечников фурм доменного и сталеплавильного производства с толщиной стенки 8... 50 мм и массой 5... 125 кг. Из каждой плавки отбирали одну отливку, разрезали и исследовали на пористость, содержание водорода, кислорода и примесей.

Исследования показали, что при соблюдении разработанных технологических параметров плавки получены высококачественные плотные отливки

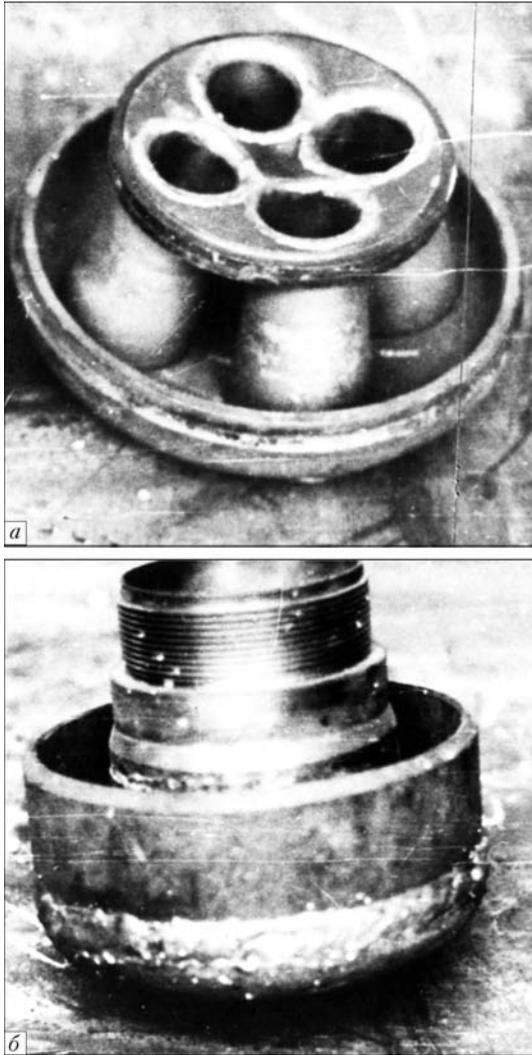


Рис. 3. Металлургическая фурма: а – литая заготовка; б – после механической обработки и сварки

с массовой долей водорода в них от 1 до 1,5 ppm кислорода от 15 до 20 ppm, а суммарное содержание примесей не превышало 500 ppm.

Для изготовления металлургических фурм медные заготовки после соответствующей механической обработки сваривали с кольцами из стали марки Ст3 (рис. 3). Изучение сварочных соединений меди со сталью показало, что в основном металле и швах поры и трещины отсутствуют.

Из бронзы БрАЖ9-4 отлиты подшипниковые втулки, в которых также не обнаружены поры и трещины. Содержание водорода в них составляло менее 1, кислорода – 8, примесей – 700 ppm.

На основании полученных результатов рассмотренный способ рафинирования меди рекомендовали для дальнейшего применения в промышленных условиях. Способ сравнительно прост и недорог, однако у него есть и ограничения: нельзя использовать при переплаве отходов медных сплавов, поскольку в этом случае будет происходить угар легирующих медь компонентов, таких как алюминий, кремний, марганец, цинк и др.

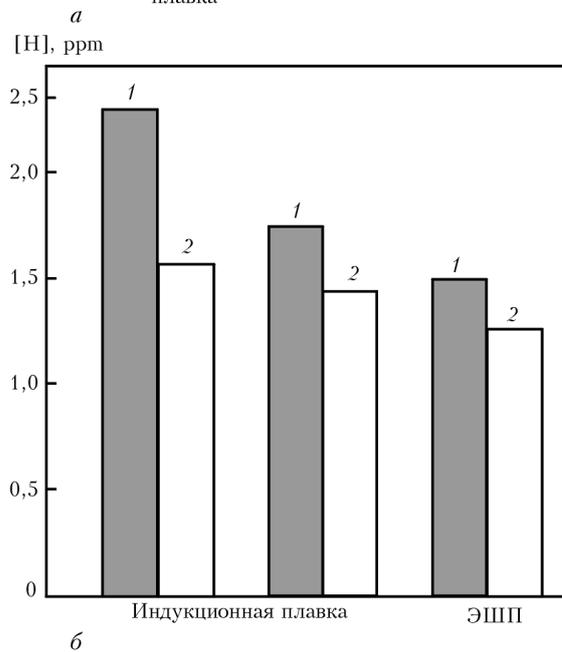
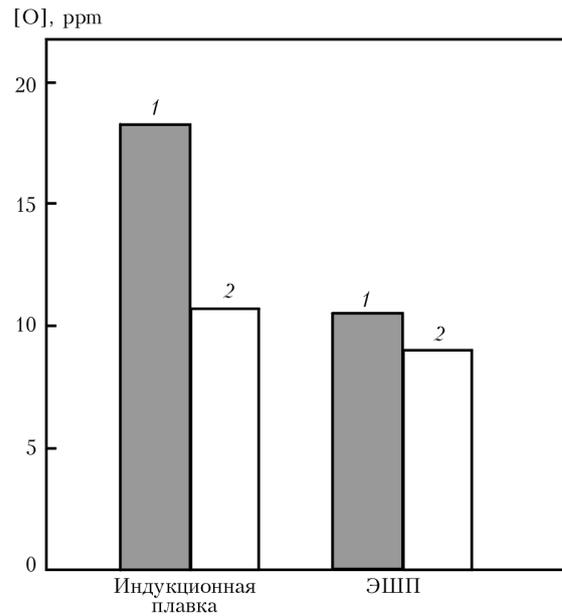


Рис. 4. Содержание следующих газов при плавке бронзы БрКН1-3 из отходов: а – кислорода; б – водорода; 1 – жидкий металл; 2 – отливка

В то же время большое количество вторичного цветного сырья представляет собой именно отходы медных сплавов (бронзы и латуни), зачастую мелкие, некомпактные, в виде стружки, имеющей повышенную влажность и загрязненность. Обычно стружку перерабатывают в результате двойного переплава в индукционных печах, так как металл после первой плавки чаще всего получается пористым и содержит повышенное содержание неметаллических включений.

Одним из способов повышения качества металлопродукции, получаемой из отходов медных сплавов, является их рафинирование шлаками, которые ассимилируют неметаллические включения и растворяют содержащиеся в металле газы [6, 7].



Рафинирование цветных сплавов шлаками можно совместить с плавкой, где шлак будет служить не только рафинирующей средой, но источником нагрева металла [8]. Это происходит при электрошлаковой плавке с нерасходуемыми электродами, когда некомпактная сыпучая металлическая шихта, в частности стружка, постепенно подается в шлаковую ванну, нагреваемую за счет выделения джоулевого тепла при прохождении через шлаковый расплав электрического тока.

Достоинством указанной плавки является то, что при попадании на зеркало шлакового расплава металл с более высокой плотностью плавится в толще шлака. При этом шлаковый расплав не только защищает металлическую ванну от окружающей атмосферы, но и растворяет в себе водород и кислород, содержащиеся в исходном металле. Кроме того, по ходу плавки можно осуществлять раскисление шлака и диффузионное раскисление металла, а также вводить в шлак компоненты, способствующие удалению из него водорода.

Еще одним достоинством данной плавки является то, что металл одновременно подвергается очистке от нежелательных примесей и неметаллической составляющей. При этом можно в широких пределах варьировать состав шлака и температурные условия плавки, выбирая оптимальные технологические параметры в зависимости от состава и вида перерабатываемого материала.

На рис. 4 приведены результаты газового анализа переплава стружки и мелких отходов бронзы КНЗ-1 в индукционной и электрошлаковой печах. В обоих случаях плавки проводили в графитовом тигле. При индукционной плавке зеркало металла защищали плавящей бурой, а при электрошлаковой использовали шлак типа АНФ-28М, обычно применяемый при такой же плавке меди.

Как видно, содержание водорода и кислорода как в металлической ванне, так и в полученных отливках при электрошлаковой плавке ниже, чем в металле двойного индукционного переплава. Уменьшается при такой плавке и содержание неметаллических включений в металле, которые ассимилируются шлаком. Из заготовок бронзы электрошлакового переплава изготовлены различные изделия ответственного назначения, которые прошли испытания и показали, что металл полностью соответствует требованиям технических условий на данный материал.

Выводы

1. Установлено снижение газонасыщенности и содержания фосфора в меди при применении окислительно-восстановительной плавки, по сравнению с обычной индукционной.

2. Определено влияние количества вводимых в расплав оксида меди и фосфористой меди, а также времени выдержки между окислением жидкого металла и его раскислением на содержание кислорода, водорода и фосфора в медных отливках.

3. Разработан новый способ рафинирования жидкой меди и выплавки заготовок из меди и ее сплавов в индукционной печи с графитовым тиглем, в который после расплавления медной составляющей шихты в расплав вводят до 1 % оксида меди, выдерживают расплав в течение 20... 25 мин, наводят шлаковую ванну из расплавленной буры, затем производят раскисление расплава расчетным количеством раскислителя.

4. Испытания в промышленных условиях показали, что при соблюдении разработанных технологических параметров плавки получают высококачественные плотные медные отливки с массовой долей в них водорода от 1 до 1,5 ppm, кислорода от 15 до 20 ppm (суммарное количество примесей не превышает 500 ppm), а также заготовки из бронзы БрАЖ9-4 с содержанием в них водорода менее 1, кислорода 8, примесей 700 ppm.

5. Показано, что электрошлаковая плавка позволяет получать из мелкодисперсных отходов медьсодержащих сплавов качественный металл с низким содержанием газов и неметаллических включений.

1. Галактионова Н. А. Водород в металлах. — М.: Металлургия, 1967. — 303 с.
2. Рабкин Д. Н., Рябов В. Г., Гуревич С. М. Сварка разнородных металлов. — Киев: Техника, 1980. — 203 с.
3. Машиностроение. Энциклопедия / Под ред. Б. Е. Патона. — Т. III-4. — Сварка цветных металлов и сплавов. — М.: Машиностроение, 2006. — 767 с.
4. Илюшенко В. М., Босак Л. К. Влияние степени окисленности флюса на пористость швов при сварке меди // Автомат. сварка. — 1984. — № 4. — С. 67-68.
5. Юдкин В. С. Производство и литье сплавов цветных металлов. — М.: Металлургия, 1967. — Т. 1. — 383 с.
6. Баранов А. А., Микуляк О. П., Резняков А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов. — Киев: Выща шк., 1988. — 162 с.
7. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник для вузов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин, Е. Л. Бибииков. — М.: Металлургия, 1986. — 416 с.
8. Биктагиров Ф. К. Применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и обработки металлов. Сообщение 2 // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 1. — С. 5-9.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 11.11.2010