

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РАФІНОВАНОЇ МІДІ У ЯКОСТІ МАТЕРІАЛУ ДЛЯ СТІНОК КРИСТАЛІЗАТОРІВ МБЛЗ

О.М. Смірнов, А.В. Нарівський, В.Є. Ухін, В.О. Туник

Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України.

03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського. E-mail: vladimir.tunik@gmail.com

Виконано комплексний аналіз фізико-механічних властивостей плит, виготовлених з міді вогневого рафінування та обґрунтовано можливість використання їх у якості конструкційного матеріалу для робочих стінок кристалізаторів. Показано, що мідь вогневого рафінування є перспективним конструкційним матеріалом і може розглядатися як вихідний при виготовленні плит для робочих стінок прямокутних кристалізаторів, що використовують при безперервному розливанні металів. У разі виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишається практично на тому ж рівні, що й для катодної міді. Дослідження показали, що у рафінованої міді температура початку рекристалізації приблизно на 45 °С вище, ніж у катодної, що слід пов'язувати з наявністю в її складі певної кількості срібла, нікелю та олова, які є у розплаві як супутні елементи. При цьому основні показники міцності і пластичності рафінованої міді знаходяться приблизно на тому ж рівні, що й у катодної. Бібліогр. 14, табл. 2, рис. 4.

Ключові слова: мідь, вторинні матеріали, вогневе рафінування, домішки, електропровідність, теплопровідність, механічні властивості, окислення, тепловідведення, кристалізатор

Вступ. Основним функціональним вузлом машин для безперервного розливання металів і сплавів є кристалізатор, який забезпечує формування геометричної форми та твердої скоринки заготовки. Ці процеси супроводжуються інтенсивним відведенням тепла від заготовок через робочі стінки кристалізатора, матеріалу яких пред'являються досить високі вимоги [1]. Як правило, робочі стінки кристалізаторів для розливання сталі і міді виконуються із катодної міді М1 або легованих сплавів міді високої чистоти [2]. Тим часом дотепер не існує єдиної думки щодо того, якими саме легуючими добавками (срібло, цирконій, фосфор, нікель, хром тощо) і в якій кількості слід віддавати перевагу при виборі сплаву для робочих стінок кристалізатора. Однак правильний вибір матеріалу стінок кристалізатора в сукупності з оптимізацією його конструктивних елементів, у тому числі складу і товщини захисного покриття, може значно підвищити експлуатаційний ресурс кристалізатора та забезпечити високу якість поверхневих і підповерхневих шарів безперервно-ливої заготовки [3].

Досить часто мідь високої чистоти одержують шляхом вогневого рафінування, використовуючи різноманітну вторинну мідну сировину [4–6]. При цьому на заводі виготовляють понад 100 марок високоякісних мідних сплавів [7, 8]. Рафінуюча піч зазвичай оснащена двома пальниками, один з яких працює на повітряно-газовій суміші, а другий є

додатковим кисневим, який використовується для прискорення процесу розплавлення брукхту. Вище за рівень дзеркала розплаву розташовані кілька (п'ять) продувних фурм. У задній стінці печі вмонтовані продувні фурми, які під час плавки при нахилі печі занурюються під дзеркало і в них подається повітря або газ залежно від перебігу того чи іншого металургійного процесу. У процесі рафінування міді використовуються спеціальні флюси, які при розплавленні взаємодіють з розплавом і продукти взаємодії, що утворюються в результаті хімічної реакції, переходять у шлак. Шлак після кожного присадження флюсу підлягає видаленню з поверхні розплаву через шлакове вікно.

Розплавлена таким чином рафінована мідь розливається у заготовки прямокутного перерізу (рис. 1) на машинах напівбезперервного розливання [9]. До особливостей такого розливання слід віднести порівняно низьку швидкість витягування заготовки і високу інтенсивність відводу тепла від розливного металу, що разом з високою теплопровідністю міді визначає досить складні умови роботи стінок кристалізатора.

У досягненні високої якості зливків, що розливаються, важливе значення має співвідношення потоків, що спрямовуються з литкової системи вгору і вниз.

При цьому подача струменя металу вгору є технологічно обґрунтованою, оскільки в цьому ви-

О.М. Смірнов — <http://orcid.org/0000-0001-5247-3908>, А.В. Нарівський — <http://orcid.org/0000-0002-1596-6401>,
В.Є. Ухін — <http://orcid.org/0000-0003-3560-4130>, В.О. Туник — <http://orcid.org/0009-0004-3777-5202>



Рис. 1. Загальний вигляд мідних прямокутних заготовок

падку відбувається підігрів верхніх шарів металу в кристалізаторі, а також гашення енергії струменів, які виходять з литкової системи.

Процес затвердіння зливків міді і більшості її сплавів, як правило, завершується в межах кристалізатора, які мають довжину 300...550 мм [10, 11].

Зливки відливають довжиною до 5 м, після чого їх розрізають на заготовки довжиною до 1760 мм, що обумовлено шириною нагрівальної печі. Після нагріву до температури 800...850 °С зливки прокатують на реверсивному стані ДУО800 на заготовки (плити) необхідної товщини (5...120 мм). Ширина плит може досягати 1000 мм, а довжина — 6000 мм.

Основною метою цієї роботи був комплексний аналіз і оцінка можливості використання плит з рафінованої міді як робочих стінок кристалізаторів з урахуванням її фізико-механічних властивостей як конструкційного матеріалу.

Методика досліджень. Обсяг проведених досліджень передбачав визначення електропровідності як опосередкованого показника теплопровідності; відносного подовження зразків при розтягненні до руйнування як показника пластичності; кількості обертів при випробуванні зразків на скручування до руйнування як показника термоциклювання; температури початку рекристалізації як показника термічної стійкості; здатності матеріалу до деформаційного зміцнення; стійкості матеріалу до окислення (втрата маси при нагріванні в окисній атмосфері) для коригування параметрів гарячої прокатки.

Порівнюючи дані хімічного складу зразків міді марки М1 та рафінованої міді марки CuFRTP (табл. 1), передусім слід відзначити значну різницю

у вмісті в них срібла, олова, нікелю та фосфору, а також той факт, що саме ці елементи зазвичай використовуються для мікролегування міді з метою підвищення термічної стійкості. Між тим можна припустити, що температура початку рекристалізації виробів з рафінованої міді буде вищою, ніж виробів з катодної міді, що забезпечить підвищення експлуатаційної стійкості кристалізатора.

Для оцінки впливу хімічного складу міді на теплопровідність матеріалу використовували показник електроопору, який визначали в зразках катанки, прокатої на одному і тому ж стані з катодної та рафінованої міді. Електропровідність матеріалу визначали методом вихору струму на пристрої «SIGMATEST 2.069» при частоті струму 60 кГц. Перерахунок значень електропровідності на показники теплопровідності можливо здійснити, наприклад, за відомою номограмою Відемана–Франца [12].

Результати виконаного статистичного аналізу даних (420 зразків) показали, що середнє значення величини електроопору катанки з рафінованої міді становило $0,017131 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, у той час як опір катанки з катодної міді складав $0,01710 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. При цьому вплив основних супутніх хімічних елементів на величину електропровідності катанки (γ) з рафінованої міді можна представити у вигляді наступної кореляційної залежності (вміст хімічних елементів у %):

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

Ця залежність була отримана на основі вимірів величини електроопору у 600-ох зразках мідної катанки діаметром 8 мм (зразок відбирали з бунта вагою 3,0...3,5 т). Усього в аналізі були враховані дані з 21 плавки. Усі плавки виконували за однією технологією, проте мало місце невід’ємне відхилення деяких технологічних режимів в межах встановлених допусків.

Загалом отримані дані свідчать про те, що у разі виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишиться на тому ж рівні, що і для катодної міді.

Для аналізу пластичності рафінованої міді використовували зразки катанки, які випробували на розрив, після чого визначали значення відносного видовження. Для досліджуваних зразків мідної катанки вміст домішок складав 0,007 %, а

Таблиця 1. Хімічний склад зразків міді

Мідь	%	ppm										
	Cu	Pb	Fe	Sn	Sb	As	Ni	Zn	Bi	P	S	Ag
Катодна М1	99,993	8	17	2	3	1	4	3	2	5	8	10
Вогневого рафінування	99,957	42	2	67	15	4	109	2	4	18	6	150

Таблиця 2. Показники величини скручування зразків для рафінованої і катодної міді

Мідь	Кількість обертів до руйнування				
	50...60	60...62	62...64	64...66	66...70
Вогневого рафінування, %	14	36	35	11	4
Катодна, %	11	3	4	33	49

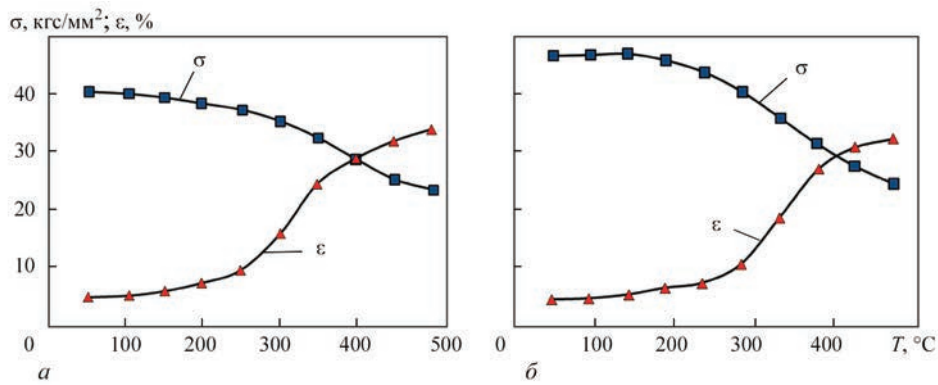


Рис. 2. Діаграми знеміцнення зразків з катодної (а) та рафінованої міді (б)

для рафінованої — 0,043 % (тобто в 6 разів вище). Встановлено, що значення відносного видовження зразків з катодної міді знаходиться в межах 44...46 % (90 % зразків) і вище, а для зразків з рафінованої міді — 40...42 % (30 % зразків), 42...44 % (50 % зразків) і 44...46 % (20 % зразків). Проте всі ці значення перевищують мінімально допустимі значення для прокатки м'якого стану за ГОСТ 1173–2006.

Оцінку стійкості матеріалу до термоциклічних навантажень проводили на зразках мідної катанки діаметром 8 мм шляхом порівняння кількості обертів при скручуванні до руйнування. Як видно з представлених у табл. 2 даних, катодна мідь витримує дещо більшу кількість скручувань, ніж рафінована. Це, ймовірно, обумовлено наявністю в рафінованій міді домішок олова та свинцю, розташованих переважно вздовж границь зерен. Проте різниця в показниках не є настільки критичною, що дозволяє використовувати рафіновану мідь як конструкційний матеріал.

Температуру початку рекристалізації порівнюваних марок міді визначали шляхом відпалу прокатаних з попереднім ступенем деформації 95 % зразків товщиною 0,4 мм у лабораторній муфельній печі при різних температурах. Тривалість відпалу складала 60 хв. Результати проведених досліджень представлені на рис. 2.

Встановлено, що у рафінованої міді температура початку рекристалізації приблизно на 45 °С вище, ніж у катодної. Це слід пов'язувати з наявністю у рафінованої міді певної кількості срібла, нікелю та олова, які неухильно присутні у розплаві як супутні елементи. Відомо, що срібло практично не вилуча-

ється з розплаву способами вогневого рафінування, а вміст олова та нікелю має певну нижню границю, що обумовлюється роботою флюсу.

Здатність рафінованої міді до деформаційного зміцнення оцінювали за допомогою побудови кривих наклепу під час випробувань зразків на розтягнення [13, 14]. Випробування на розтягнення виконували на розривній машині ІР 5040-5-11. Допустима похибка машини під час виконання випробувань на розтягнення складала ± 1 %.

У якості вихідних зразків використовували катанку діаметром 18 мм. Як видно з наведених на рис. 3 графіків, для зразків з рафінованої міді межа міцності вища у всьому дослідженому діапазоні. Наприклад, при ступені деформації приблизно 50 % межа міцності для зразків з рафінованої міді вище на 30 МПа (майже на 10 %) порівняно зі зразками з катодної.

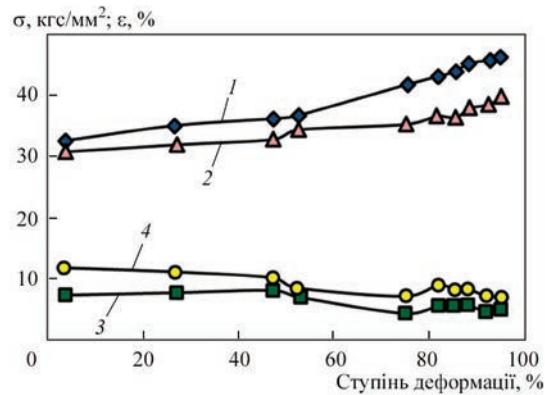


Рис. 3. Порівняння зміни межі міцності (1, 2) і відносного видовження (3, 4) залежно від ступеня деформації для зразків з рафінованої (1, 3) та катодної (2, 4) міді

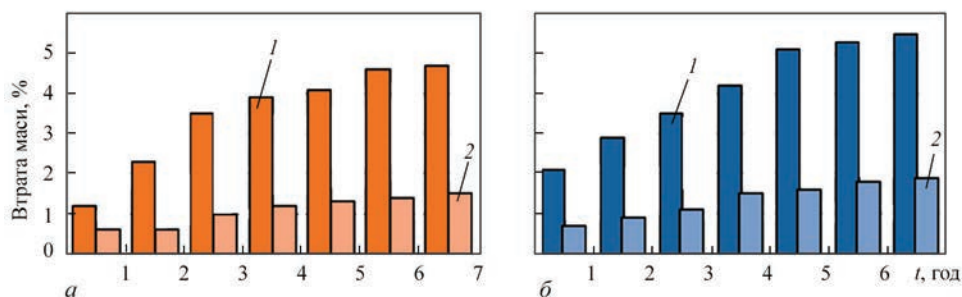


Рис. 4. Порівняльні результати випробувань зразків з катодної (а) та рафінованої (б) міді на схильність до окислення під час нагрівання в окисній атмосфері, °C: 1 — 700; 2 — 500

Загалом таке збільшення межі міцності для рафінованої міді слід розглядати як позитивний фактор з точки зору підвищення міцності та тривалості деталей або виробів, що працюють в умовах складних теплових та механічних навантажень. До числа таких виробів відносяться, наприклад, робочі стінки кристалізаторів, які піддаються коробленню.

Схильність рафінованої міді до окислення під час нагрівання є дуже важливим технологічним параметром, оскільки робоча поверхня пластин під час розливки нагрівається і контактує з атмосферою, що знаходиться в проміжку між заготовкою та стінками кристалізатора. Порівняння схильності рафінованої і катодної міді до окислення проводили шляхом одночасного нагрівання кількох зразків в лабораторній муфельній печі. Попередньо ці зразки зважували на аналітичних вагах. Після закінчення визначеного часу термічної обробки з печі виймали пару зразків і одразу ж занурювали у воду. Зазвичай більша частина утвореного шлаку внаслідок різкого охолодження руйнувалась і відокремлювалась від зразків, а залишкову частину шлаку видаляли з поверхні зразків методом хімічного травлення. Після цього проводили повторне їх зважування. За величиною втрати ваги зразками оцінювали схильність матеріалу до окислення. Узагальнюючи отримані дані (рис. 4), слід відзначити, що рафінована мідь окислюється під час нагрівання інтенсивніше у середньому на 18...20 %, ніж катодна. Напевно це слід пов'язувати з вищим вмістом кисню в міді вогневого рафінування.

Висновки

1. Отже, мідь вогневого рафінування виглядає перспективним конструкційним матеріалом і може розглядатися як вихідний при виготовленні плит для робочих стінок прямокутних кристалізаторів, які використовуються при безперервному литті металів. Так, у випадку виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишається практично на тому ж рівні, що і для катодної міді. Проте, як показали дослідження, у рафінованої міді темпера-

тура початку рекристалізації приблизно на 45 °C вище, ніж у катодної, що слід пов'язувати з наявністю в її складі певної кількості срібла, нікелю та олова, які неодмінно присутні у розплаві як супутні елементи. При цьому основні показники міцності і пластичності рафінованої міді знаходяться приблизно на тому ж рівні, що й у катодної.

2. При використанні робочих стінок кристалізаторів, виготовлених з рафінованої міді, необхідно враховувати її більш інтенсивне окислення при нагріванні (приблизно на 18...20 %) порівняно з катодною. На практиці це передбачає нанесення на робочу поверхню стінок кристалізаторів певного шару захисного покриття.

3. Подальші дослідження будуть спрямовані на виготовлення експериментальних зразків мідних плит для збірних кристалізаторів МБЛЗ і МНБЛЗ з міді, отриманої шляхом вогневого рафінування різноманітної вторинної сировини та визначення їх експлуатаційних характеристик в виробничих умовах.

Список літератури

1. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. (2007) *Металлургия цветных металлов*. Донецк, ДонНТУ.
2. Thomas B.G. (2001) Continuous casting: Complex models. *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2, 1599–1609. Oxford, Elsevier Sci. Ltd.
3. Смирнов А.Н., Куберский С.В., Штепан Е.В. (2011) *Непрерывная разливка стали*. Донецк, ДонНТУ.
4. Савенков Ю.Д., Дубоделов В.И., Шпаковский В.А. и др. (2008) *Рафинированная медь Украины*. Днепропетровск, АРТ-ПРЕСС.
5. Найдик В.Л., Наривский А.В. (2008) *Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов*. Киев, Наукова думка.
6. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. (2006) *Медь вторичная*. Донецк, ДонНТУ.
7. Шинкаренко П.С., Савенков Ю.Д., Кваченюк Н.Е. (2007) Комплекс огневого рафинирования меди на ОАО «Артемковский завод по обработке цветных металлов». *Металл*, 3, 60–62.
8. Arderiu O.G., Properzi G. (1996) Continuous copper rod production from 100 % scrap. Proc. of 65th Annual Convention of the Wire Association International (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). *Wire J. Inter.*, 75–82.
9. Савенков Ю.Д., Гридин С.В., Штепан Е.В. и др. (2009) Исследование процесса формирования прямоугольного

слитка при полунепрерывной разливке меди. *Наукові праці ДонНТУ. Сер. Металургія*, 159(11), 253–261.

10. Прокопович О.И., Морозов Ю.А., Прокопович И.В. (2004) Моделирование процессов кристаллизации при непрерывном литье меди. *Тр. Одес. политехн. ун-та.*, **22**, 1–4.
11. Грідін С.В., Спиридонов Д.В., Савенков Ю.Д., Смірнов О.М. (2009) Дослідження явищ усадки при формуванні мідних зливоків. *Металознавство та обробка металів*, **2**, 35–39.
12. Николаев А.С., Ашихмин Г.В. (2003) Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков. *Цветная металлургия*, **11**, 28–36.
13. Goode K., Preshaw D., Stalker B. (2004) Improvements in continuous casting mould technology. *Proc. Conf. AIST Technology 2004. Warrendale, 2004. Vol. II*, 1047–1051.
14. Brower J.K., Powers V.J., Rapp K.D. (2008) New developments and versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liners. *Proc. Continuous Casting Conf. Linz, 2008. Siemens AG*, 2–5.
5. Naidek, V.L., Narivsky, A.V. (2008) *Improvement of quality of castings from aluminium and copper alloys by plasma-reagent treatment of their melts*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
6. Bredikhin, V.N., Manyak, N.A., Kaftanenko, A.Ya. (2006) *Secondary copper*. Donetsk, DonNTU [in Russian].
7. Shinkarenko, P.S., Savenkov, Yu.D., Kvachenyuk, N.E. (2007) Complex of fire refining of copper at OJSC Artemovsk plant on treatment of nonferrous metals. *Metall.*, **3**, 60–62 [in Russian].
8. Arderiu, O.G., Properzi, G. (1996) Continuous copper rod production from 100 % scrap. In: *Proc. of 65th Annual Convention of the Wire Association International* (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). *Wire J. Inter.*, 75–82.
9. Savenkov, Yu.D., Gridin, S.V., Shtepan, E.V. et al. (2009) Investigation of the process of rectangular ingot formation in semi-continuous casting of copper. *Naukovi Pratsi DonNTU. Ser. Metalurgiya*, 159(11), 253–261 [in Russian].
10. Prokopovich, O.I., Morozov, Yu.A., Prokopovich, I.V. (2004) Modeling of crystallization processes in continuous casting of copper. *Tr. Odessa Politekh. Un-ta*, **22**, 1–4 [in Russian].
11. Gridin, S.V., Spyrydonov, D.V., Savienkov, Yu.D., Smirnov, O.M. (2009) Examination of shrinkage phenomena in formation of copper ingots. *Metaloznnavstvo ta Obrobka Metaliv*, **2**, 35–39 [in Ukrainian].
12. Nikolaev, A.S., Ashikhmin, G.V. (2003) Application of heat-resistant copper alloys in the moulds for continuous casting of ingots. *Tsvetnaya Metallurgiya*, **11**, 28–36 [in Russian].
13. Goode, K., Preshaw, D., Stalker, B. (2004) Improvements in continuous casting mould technology. In: *Proc. of Conf. AIST Technology 2004. Warrendale, 2004. Vol. II*, 1047–1051.
14. Brower, J.K., Powers, V.J., Rapp, K.D. (2008) New developments and versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liners. In: *Proc. Of Continuous Casting Conf. Linz, 2008. Siemens AG*, 2–5.

References

INVESTIGATIONS OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF REFINED COPPER AS A MATERIAL FOR CCM MOULD WALLS

O.M. Smirnov, A.V. Narivskyi, V.Ye. Ukhin, V.O. Tunyk

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine.

34 Acad. Vernatskyi Blvd, 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: vladimir.tunik@gmail.com

Comprehensive analysis of physical-mechanical properties of plates made from fire-refined copper was performed, and the possibility of their application as the structural material for the mould working walls was substantiated. It is shown that fire-refined copper is a promising structural material, and it can be regarded as initial material at manufacture of plates for the working walls of rectangular moulds used at continuous casting of metals. When the mould working walls are made from refined copper, the heat removal intensity stays at practically the same level, as for cathode copper. Investigations showed that in the refined copper the temperature of the start of recrystallization is approximately 45 °C higher than that of the cathode copper, which should be associated with a certain quantity of silver, nickel and tin in its composition, which are present in the melt as accompanying elements. The main strength and ductility values of refined copper are at approximately the same level, as those of the cathode copper. 14 Ref., 2 Tabl., 4 Fig.

Keywords: copper, secondary materials, fire refining, admixtures, electric conductivity, heat conductivity, mechanical properties, oxidation, heat removal, mould

Отримано 05.05.2024

Отримано у переглянутому вигляді 10.05.2024

Прийнято 27.05.2024

СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ

<https://patonpublishinghouse.com>

Передплата доступна
у друкованому
та цифровому
форматах