

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

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛИТ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ

Встановлено, що при концентрації фосфору в міді вогневого рафінування в межах 40-120 ррт забезпечується теплопровідність матеріалу 370-400 Вт/м·К, температура знеміцнення 410-440 °С, а початку рекристалізації 370-400 °С, що не поступається аналогічним показникам матеріалів для кристалізаторів виготовлених з електротехнічної міді.

Ключові слова: *мідь вогневого рафінування, матеріал для кристалізаторів, вміст фосфору, фізико-механічні властивості.*

Установлено, что при концентрации фосфора в меди огневого рафинирования в пределах 40-120 ррт обеспечивается теплопроводность материала 370-400 Вт/м·К, температура разупрочнения 410-440 °С, а начала рекристаллизации 370-400 °С, что не уступает аналогичным показателям материалов для кристаллизаторов изготовленных их электротехнической меди.

Ключевые слова: *медь огневого рафинирования, материал для кристаллизаторов, содержание фосфора, физико-механические свойства.*

Эффективность функционирования машин для непрерывной разливки заготовок (МНЛЗ) в значительной степени зависит от эксплуатационных показателей работы кристаллизаторов. Важнейшим технологическим фактором при оценке работоспособности кристаллизатора является его способность обеспечивать интенсивный отвод тепла от заготовки к охлаждающей воде. К числу важнейших эксплуатационных показателей относится длительность работы кристаллизатора, которая обычно зависит от износостойкости рабочих поверхностей плит, которые, как

правило, имеют специальное защитное покрытие, а также способность сохранять геометрическую форму внутренней полости (без деформации плит) в течение всего цикла разливки [1].

Соответственно, одним из ключевых элементов, определяющим технический уровень и эксплуатационные возможности кристаллизатора МНЛЗ, является комплекс физико-механических свойств используемых для его изготовления меди или медного сплава. При этом процесс изготовления кристаллизаторов требует обеспечения высокого технологического уровня производства. Между тем, применяемые отечественные технологии промышленного производства плит для кристаллизаторов в целом значительно уступают зарубежным аналогам, что требует их усовершенствования на основе более глубокого понимания связи дефектов непрерывнолитой заготовки с конструктивными параметрами кристаллизатора МНЛЗ. Сравнение физико-механических свойств медных сплавов для плит кристаллизаторов представлено в таблице 1.

Целью настоящего исследования является комплексная оценка возможности получения высококондиционных медных плит для кристаллизаторов МНЛЗ на базе отечественных технологий и оборудования при использовании рафинированной меди, выплавляемой в условиях ПАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов». При этом особое значение имеет необходимость оптимизации химического состава медного сплава в более узком диапазоне значений химических элементов.

Оптимизация химического состава сплава по критерию теплопроводность рассмотрена в работе [2]. Установлено, что для обеспечения оптимальных показателей теплопроводности и порога разупрочнения целесообразно обеспечивать наличие в сплаве остаточного содержания олова, серебра и никеля в пределах, указанных в таблице 1, а применительно к фосфору необходимо выполнить комплекс дополнительных исследований, направленных на определение его оптимального содержания в присутствии известного содержания других легирующих элементов.

Фосфор относится к примесям меди, которые образуют с ней химические соединения. Предельная растворимость фосфора в твердой меди при эвтектической температуре 714°C составляет 1,7%.

Фосфор является одним из основных раскислителей меди, повышает ее жидкотекучесть, улучшает механические свойства и способствует улучшению свариваемости. Однако остаток фосфора в меди после раскисления резко снижает ее электро- и теплопроводность. При содержании фосфора в сплаве 0,013-0,05% электропроводность меди снижается на 20-30% и более [5].

Таблица 1 – Физико-механические свойства низколегированных медных сплавов для кристаллизаторов МНЛЗ [3,4]

Марка меди (сплава)	Содержание легирующего компонента, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Температура разупрочнения, °С
БрСр0,1 по ГОСТ 18175-78	Ag – 0,08-0,12	≤ 390*	300-325
БрО0,15 по ТУ	Sn – 0,12-0,17	≤ 350*	400
М1Ф по ГОСТ859-2001	P – 0,012-0,04	335-380	300-375
М2Р по ГОСТ859-2001	P – 0,005-0,06	260-400	250-375
Cu-GS(фирма KMEGmbH)	P – 0,03	340	350
CuAg-GS (фирма KMEGmbH, VAI)	Ag – 0,09; P – 0,006	377	370
Elbodur-G (фирма KME GmbH)	Cr – 0,65; Zr – 0,1	355	700
CuAg0,1(фирмаSaar MetallGmbH)	Ag – 0,08-0,12	386	360
CuCrZr38 (фирмаSaar MetallGmbH)	Cr – 0,50-1,50; Zr – 0,05-0,25	370	410
SECuAg0,10P (Carl Schreiber GmbH)	Ag – 0,08-0,120; P – 0,001-0,007	370	255
CuCr1Zr (Carl Schreiber GmbH)	Cr – 0,50-0,80; Zr – 0,05-0,12; Fe ≤ 0,02; Si ≤ 0,01; Al ≤ 0,05	340	370

* В сплавах БрСр0,1 и БрО0,15 содержание фосфора входит в сумму примесей и стандартом отдельно не регламентируется. Теоретически оно может составлять до 0,1%, что резко снижает теплопроводность.

Исследование причин пониженной пластичности на тонких медных лентах показало существенное влияние малых добавок фосфора на формирование микроструктуры.

В работе [6] установлено, что рекристаллизация меди с низким содержанием фосфора (0,0006 %) начиналась уже при 150 °С, в то время как начало рекристаллизации меди с содержанием фосфора 0,0029 % происходило при 300 °С и заканчивался процесс при 400 °С. При 350 °С процесс рекристаллизации в начальной стадии тормозился.

После отжига медь с низким содержанием фосфора характеризуется образованием очень неравномерной, блочной микроструктуры, которая начинает формироваться уже при 150 °С сохраняя свои особенности и после отжига при высоких температурах, а также длительных выдержках.

Более раскисленная медь после завершения процесса рекристаллизации при 400 °С и выше имеет относительно равномерную и устойчивую микроструктуру с тенденцией к ее укрупнению. Пластические свойства такой меди после рекристаллизации выше, чем у более чистой меди. Это объясняется качественным отличием сформировавшейся структуры металла.

Проведенные статистические исследования механических свойств медных радиаторных лент толщиной 0,06-0,07 мм после отжига в печах ЦЕП-290 показали, что глубина выдавливания при испытаниях по методу Эриксона колеблется от 5,3 до 8,6 мм ($R_n = 10$ мм) или от 2,6 до 4,2 ($R_n = 4$ мм). Это связано с различным формообразованием микроструктуры в процессе отжига.

Изучение зависимости механических свойств от микроструктуры отожженной медной ленты толщиной 0,3 мм показало, что при низком содержании фосфора и образовании блочной структуры значительно снижается величина предела прочности, твердости и относительного удлинения.

Таким образом, нижний предел по содержанию фосфора должен обеспечивать одновременно температуру разупрочнения не менее 300 °С при его содержании не менее 30 ppm. При меньшем содержании фосфора возможно развития явления «провала пластичности» [6], а верхний предел его содержания должен обеспечивать теплопроводность сплава близкую к теплопроводности меди (377 Вт/м·К).

При проведении исследований был проведен анализ зависимостей электросопротивления и температуры начала рекристаллизации для меди электролитического рафинирования, не содержащей микродобавок никеля, олова и серебра с концентрацией фосфора 0-300 ppm [6, 7].

Основные производители кристаллизаторов используют материал с пределом текучести не менее 265 МПа.

Диаграммы упрочнения [6] и справочные данные [7] показывают, что для получения предела текучести сплава 265 МПа необходимо обеспечить степень его деформации не менее 40%. Поэтому, для исследований были отобраны пробы от труб и шин длиной около 4 м, изготовленных из слитков диаметром 185 мм, полученных методом полунепрерывного литья меди огневого рафинирования.

Пробы отбирались от 10 различных партий металлопродукции, из которых 2 представляли собой электротехнические шины размером 6×35 мм и 10×30 мм, деформированные на 48% и 31% соответственно, а 8 – трубу Ø 22×4 мм, деформированную на 59%.

Шины используются для электротехнических нужд. Их выбор для исследований был обусловлен низким содержанием примесей в электротехнической продукции.

Образцы подвергались испытанию на разрыв при температуре 20⁰С, а так же после отжига с выдержкой 1ч в интервале от 200⁰С до 550⁰С с шагом 50⁰С. В точках, соответствующих резкому снижению предела прочности и твердости интервал уменьшался до 25⁰С. Кроме испытания на разрыв дополнительно анализировалось электросопротивление и твердость образцов.

Испытания на твердость производились на образцах длиной 50 мм по ГОСТ9012 HB1/10 на твердомере модель ZHV10 фирмы «Zwick/Roell». На этом же образце производились испытания на электропроводность вихретоковым методом по ГОСТ 27333 прибором Sigma Test 2.069 фирмы «Foerster Instruments» при частоте тока 60 кГц.

Для оценки влияния химического состава медного сплава на теплопроводность материала использовался показатель электросопротивления.

Химический состав сплава определяли на предварительно механически обработанной поверхности образца с шероховатостью не более Ra 2.5 атомно-эмиссионным методом в среде аргона на приборе ARL4460 с цифровым искровым генератором производства швейцарской фирмы «TERMO ARIEL». Каждый образец тестировали 3 раза и результаты усредняли.

Испытания на разрыв выполнялись на разрывной машине ИР5113-100-11 с программно-техническим комплексом, усилием 10т, производства г.Иваново, для шин по ГОСТ1494 (из шины вырезалась галтель с шириной рабочей части 20 мм при общей длине образца 250 мм), а испытания труб осуществлялись на образцах длиной 250 мм путем разрыва целиком по ГОСТ10006.

Отжиг образцов производили в лабораторной муфельной печи СНОЛ 1,6-2,5-1/11-42.

Теплопроводность материала для изготовления кристаллизатора экспериментально определить сложно. Проще и точнее ее можно определить путем пересчета значений электропроводности или удельного электрического сопротивления по номограмме Видемана-Франца в показатели теплопроводности [4].

После определения экспериментальных параметров для каждой партии строились кривые разупрочнения и определялась температура разупрочнения и температура начала рекристаллизации. За температуру разупрочнения принималась температура часового отжига, соответствующая половине падения прочностных свойств, в частности прочности и твердости, между максимальным и минимальным ее значением. За температуру начала рекристаллизации принималась температура соответствующая 10% падения прочностных свойств. Содержание основных эле-

ментов в исследованных образцах сплавов, температуры разупрочнения и теплопроводность представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав и значения исследуемых параметров опытных образцов медных сплавов

Вид и размер-продукции, мм	Содержание основных примесей, ppm					Температура разупрочнения (°С) по		Теплопроводность, Вт/м·К
	Fe	Sn	Ni	P	Ag	прочности	твердости	
Шина 6×35	6	24	108	7	113	399,7	408,3	414,5
Шина 10×30	6	24	107	3	112	406,7	411,6	412,6
Труба 22×4	51	25	93	120	130	436,5	437,4	370,9
Труба 22×4	101	25	91	255	138	458,1	460,7	346,8
Труба 22×4	87	21	103	108	137	424,7	434,2	379,3
Труба 22×4	51	24	97	124	139	436,1	430	360,9
Труба 22×4	54	22	95	89	120	438,7	434,6	383,4
Труба 22×4	85	25	91	178	140	458,5	447,7	355,6
Труба 22×4	97	24	92	228	139	456,6	463,7	347,3
Труба 22×4	48	24	91	141	141	438,5	434,8	372,7

По результатам исследований были построены зависимости, представленные на рисунке 1. Зависимость теплопроводности от содержания фосфора получена для неотожженного металла с учетом влияния предварительного наклепа.

Зависимость теплопроводности, а также температур разупрочнения по прочности и твердости от содержания фосфора в медном сплаве (рисунок 1) описывается соответствующими уравнениями регрессии (1-3)

$$y = 0,0007x^2 - 0,4517x + 416,08, R^2 = 0,967, \quad (1)$$

$$y = -0,0005x^2 + 0,3589x + 401,53, R^2 = 0,914, \quad (2)$$

$$y = -2E-05x^2 + 0,217x + 409,46, R^2 = 0,947. \quad (3)$$

Анализ данных таблицы 1 показывает, что используемые в настоящее время для изготовления кристаллизаторов МНЛЗ медные сплавы имеют достаточно широкий диапазон колебаний основных эксплуатационных свойств, а именно теплопроводности (260-390 Вт/(м·К)) и температуры разупрочнения (250-700 °С). Однако большинству используемых сплавов характерны более узкие пределы колебаний допустимых значений, составляющие для теплопроводности 340-390 Вт/(м·К), а для температуры разупрочнения 300-370 °С и существенно зависящие от содержания примесей в медном сплаве.

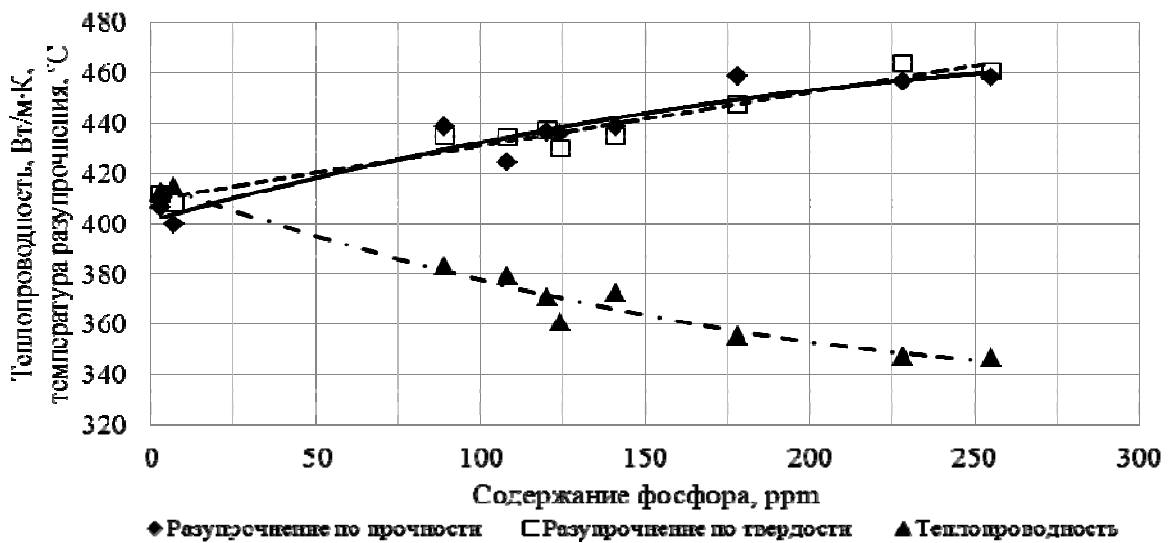


Рисунок 1 – Зависимости температуры разупрочнения и теплопроводности от содержания фосфора в сплаве

Обобщая графики зависимостей, представленные на рисунке 1, целесообразно предположить, что рациональное содержание фосфора в сплаве находится в интервале 40-120 ppm. При этом теплопроводность сплава будет находиться в интервале 370-400 Вт/м·К, температура разупрочнения составит 410-440 °С, а температура начала рекристаллизации 370-400 °С. Кроме того, такой интервал содержания фосфора технологически возможно выдержать в процессе отливки слитков.

Дополнительно установлено, что нормализационный отжиг после холодной деформации в интервале температур 320-350 °С способен повысить теплопроводность сплава на 1-2%.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные пределы содержания фосфора в меди огневого рафинирования обеспечивающие уровень ее физико-механических свойств не ниже показателей характерных для сплавов получаемых из катодной меди.

Однако кроме фосфора на свойства материала изготовленного из рафинированной меди могут оказывать влияние и другие примеси сплава содержание которых отличается от значений характерных сплавам получаемым из катодной меди. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на изучение их комплексного влияния на физико-механические свойства рафинированных сплавов.

Библиографический список

1. Смірнов О.М. Безперервне розливання сталі: підручник / О.М. Смірнов, С.В. Куберський, Є.В. Штепан // Алчевськ: ДонДТУ. – 2010. – 520 с.

2. Смирнов А.Н. Оценка физико-механических свойств рафинированной меди как материала для рабочих стенок кристаллизаторов МНЛЗ / А.Н. Смирнов, И.В. Шутов, Д.В. Спиридонов, С.В. Куберский, Е.Н. Смирнов // Сбор. науч. трудов. - Вып. №35. – Алчевск: ДонГТУ, 2011.– С. 114-122.

3. Brower J.K., Powers M.J., Rapp K.D. New developments and the versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liner // Proceedings Continuous Casting Conference'08. Linz, May 26-27, 2008. – Vienna: Siemens AG, 2008. – 10 p.

4. Николаев А.К. Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков / А.К. Николаев, Г.В. Ашихмин. - Цветная металлургия, 2003. - №11. – С.28-36.

5. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров/ - Москва, Машиностроение, 2004. – 336 с.

6. Сысоева А. И. Исследования структуры и свойств ленты и проволоки из меди и латуни / А. И. Сысоева, А. Я. Агужен, В. В. Бравая, Е. Н. Еловских. – Цветные металлы, 1994. - № 12. – С.58-60.

7. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник./ О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. - М.: – Машиностроение, 2004. – 336с.

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