

Д. Ю. ЖУРИЛО, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ", Харьков

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА МЕДНЫХ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК

В статье описана проблематика газового анализа в меди на примере горизонтального непрерывного литья. Приведена методика определения водорода в литом металле, получившая широкое распространение в производственных условиях. Описаны технологические параметры, позволяющие уменьшать вредное воздействие газов при горизонтальном непрерывном литье.

У статті описана проблематика газового аналізу в міді на прикладі горизонтального безперервного лиття. Наведено методику визначення водню в литому металі, що одержала широке поширення у виробничих умовах. Описано технологічні параметри, що дозволяють зменшувати шкідливий вплив газів при горизонтальному безперервному литті.

In this article describes the problems of gas analysis in copper on the example of horizontal continuous casting. The techniques for determination of hydrogen in a cast metal, widely applied in a production environment. Describes the technological options that enable you to reduce the harmful effects of gases in case of horizontal continuous casting.

Горизонтальное непрерывное литье является одним из наиболее перспективных методов получения цилиндрических заготовок. Сегодня таким способом изготавливают кабельно – проводниковую продукцию, электроды для сварки меди и чугуна, фланцы теплообменников, шайбы и прокладки для обеспечения герметизации и непригораемости [1, 2].

Медь имеет низкие литейные свойства: высокую линейную усадку – до 2,1 %, значительную объёмную усадку – до 11 %, высокую склонность к газопоглощению и к образованию трещин при затруднённой усадке, низкую жидкотекучесть. Вследствие этого процессы плавки и разливки чистой меди вызывают некоторые затруднения [3].

В качестве плавильного агрегата для плавки чистой меди наибольшее распространение получили индукционные тигельные и канальные печи с графитовым или графито – шамотным тиглем. Сравнив угар металла в газопламенной, отражательной и индукционной печах, можно доказать экономичность индукционной печи по сравнению с другими типами печей.

Как известно, плавильная кампания практически любого металла имеет окислительный и восстановительный период. В отличие от других металлов и сплавов на первом этапе процесс плавки вторичной меди начинают вести на воздухе с целью окислительного рафинирования расплава меди с нагревом расплава до 1200 °С. По существующим технологиям плавки лом и отходы вторичной меди должны обжигаться для удаления остатков смазки, лаков, красок, оплеток кабелей для предупреждения растворимости в расплаве меди водорода, входящего в состав указанных примесей. Однако на практике часто эту операцию игнорируют, вследствие чего ухудшается качество выплавленной меди.

Источниками водорода могут быть: газообразные продукты, образующиеся в процессе протекающих в расплаве меди реакций, влага, органические соединения, находящиеся в шихте, углеводородные соединения во флюсах, футеровке, древесный уголь. Но самой большой проблемой при плавке и обработке меди является ее свойство к повышенному газопоглощению. Действительно, расплав меди интенсивно поглощает кислород и водород. Содержание водорода в меди может составлять до 20 см^3 в 100 г металла. При содержании в меди только $0,22 \cdot 10^{-5} \%$ водорода объем газовых раковин в металле достигает 1% объема отливки [4], а с увеличением содержания водорода в расплаве, пропорционально увеличивается и объем газовых раковин в литом металле.

Как известно, процесс горизонтального непрерывного литья имеет склонность к осевой пористости, что зачастую усугубляется выделением растворенных в металле газов.

Водород является одним из наиболее сложных для идентификации газов, наиболее часто присутствующих в расплавленном металле. Связано это со следующим:

- водород имеет из всех химических элементов минимальный размер атома, что позволяет ему свободно диффундировать между атомами многих металлов;

- газовый анализ на водород необходимо проводить в течение 1-12 часов после разливки металла, в противном случае даже вакуумплавление не всегда позволяет идентифицировать водород и объяснить природу образующихся при этом пор и раковин;

- большинство отечественных установок для определения водорода в металлах содержат жидкую ртуть, которая является токсичным материалом (ртуть интенсивно испаряется, например, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в 1 м^3 воздуха может находиться до $0,15 \text{ г}$ ртути [5] при ПДК до $0,01 \text{ мг/м}^3$ (ГОСТ 12.1.005-76) [6].)

- до сих пор не существует четких рекомендаций по полному предупреждению порообразования, вызванного водородом, в меди и сплавах на ее основе;

- в большинстве случаев не производится надлежащая подготовка шихты, при плавке вторичной меди, что связано с низкой культурой производства;

- моральный и физический износ существующего оборудования и недостаточная подготовка специалистов, как связанных с плавкой и разливкой меди и сплавов на ее основе, так и определения газовых дефектов в литом металле, лишь усугубляют указанные проблемы.

Безусловно, долгий опыт плавки и обработки меди, включающий не одну тысячу лет, позволил наработать некоторые методы борьбы с газовой пористостью.

В качестве методов борьбы с водородом в меди применяют плавку в вакууме, используют добавки к меди цинка, окисляют расплав до предела

растворимости кислорода в меди, что по теории Аллена значительно уменьшает содержание водорода в расплавленной меди [4].

Дополнительно применяют на практике и продувку расплава аргоном.

Для продувки расплава аргоном используются три основных способа:

- продувка через пористые блоки, установленные на дне тигля (металлоприемника);

- продувка через керамические трубки, установленные в дно тигля (металлоприемника);

- продувка через керамические трубки, опущенные в расплав.

Для обработки расплавленной меди аргоном наиболее оправдал себя последний вариант, наиболее простой по конструкции.

К недостаткам обработки расплава аргоном можно отнести снижение температуры расплава, вследствие потери части его теплосодержания на нагрев больших количеств аргона. Однако, в ходе проведенных плавок, при измерении температур термопарой ППР снижение температуры при продувке расплава аргоном не было установлено. Возможно, что величина падения температуры незначительна, то есть не улавливается вторичным прибором с классом точности 0,2. Для подтверждения этого, были рассчитаны потери тепла, необходимого для нагрева аргона, проходящего через расплав вторичной меди.

Количество тепла, необходимое для нагрева 1 м³ аргона (1,78 кг) от 20 °С до 1200 °С составит:

$$Q_{\text{арг}} = m_{\text{арг}} \cdot (t_{\text{расп}} - t_{\text{комн}}) \cdot C_{\text{арг}} \quad (1)$$

где $C_{\text{арг}}$ – теплоемкость аргона, $C_{\text{арг}} = 520$ Дж/кг;

$t_{\text{расп}}$ – температура расплавленного металла, $t_{\text{расп}} = 1200$ °С;

$t_{\text{комн}}$ – температура окружающей среды; $t_{\text{комн}} = 20$ °С

$m_{\text{арг}}$ – масса 1 м³ аргона, $m_{\text{арг}} = 1,78$ кг.

$$Q_{\text{арг}} = 1,78 \cdot (1200 - 20) \cdot 520 = 1,1 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Тогда снижение температуры расплава составит:

$$t^0 = \frac{Q_{\text{арг}}}{G_{\text{мет}} \cdot C} \quad (2)$$

где $G_{\text{мет}}$ - масса металла, кг;

C - удельная теплоемкость меди, $C = 837,4$ Дж/кг.

$$t = \frac{1,1 \cdot 10^6}{1000 \cdot 837,4} = 1,3^\circ.$$

Расход аргона не превышал 0,8 м³ на тонну жидкой меди. Следовательно, снижение температуры расплава будет составлять около 1 °С или менее 0,1 % , а, значит, им можно пренебречь. Дегазация расплава меди

одним аргонном нерациональна: для снижения содержания водорода в меди с 2 до 0,1 см³/100 г металла необходим расход инертного газа около 18 м³/т. Обычная обработка металла инертными газами редко превышает 1,5 – 2,0 м³/т.

Но все указанные мероприятия усложняют процесс плавки и разливки меди. Само по себе окисление меди способно ухудшить её качество. При окислении образуется закись меди Cu₂O, которая растворяется в расплавленной меди. При кристаллизации она способна образовывать легкоплавкую эвтектику Cu-Cu₂O и существенно ухудшать свойства металла. Но в случае наличия в расплаве меди водорода окисление является полезным, так как позволяет значительно снизить содержание водорода в расплаве.

Но окисленную медь впоследствии необходимо раскислить. Для раскисления меди наиболее часто применяют фосфор в виде лигатуры «фосфор – медь». Однако анализ влияния фосфора на свойства меди отмечает резкое снижение электропроводности при содержании фосфора более 0,02 %. При содержании 0,06 % фосфора в меди электропроводность металла падает на 36 % [3]. Для электротехнической меди в качестве раскислителя часто используют углеродосодержащие присадки. Применение углерода, несмотря на его хорошую раскисляющую способность, тоже ограничено, так как он нерастворим в меди, а это требует перемешивания металла при раскислении.

Еще одним технологическим мероприятием, направленным на снижение пористости при горизонтальном непрерывном литье является наклон оси кристаллизатора к горизонту на угол 10...15°. Это позволяет дополнительно дегазировать непрерывнолитую заготовку, без каких – либо дополнительных влияний на металл, не внося в его состав посторонних примесей и не снижая вследствие этого его физических и механических свойств.

Учитывая вышеизложенное, вопросы технологии определения содержания водорода имеют первостепенную важность в современном производстве изделий из меди и ее сплавов при помощи литья.

Наиболее рационально решать данную проблему следующим образом.

Для получения объективных результатов необходимо подготовить исследуемый образец, содержащий газовую пору или каверну, вызванную выделяющимся при кристаллизации металла водородом (или другим газом). Для этого наиболее рационально использовать рентгеновские лучи, облучая образец в перпендикулярных плоскостях. Делается это для того, чтобы было можно удалить ту часть образца, которая не имеет дефектов газового происхождения и одновременно не вскрыть газовый дефект, что непременно приведет к удалению водорода из образца в атмосферу и искажению данных газового анализа. Схема подготовки образца к исследованию приведена на рис.

Следующим технологическим мероприятием, направленным для определения газового анализа, является вакуум-плавление, например, на эскалографе фирмы «Бальцерс» или аналогичного типа. Это позволяет достаточно точно определять не только наличие в газовой поре водорода или другого газа, но и уточнить его количество. Таким образом, эскалограф позволяет выполнять не только качественное, но и количественное определение газов, выделяющихся из расплавленного металла при его кристаллизации.

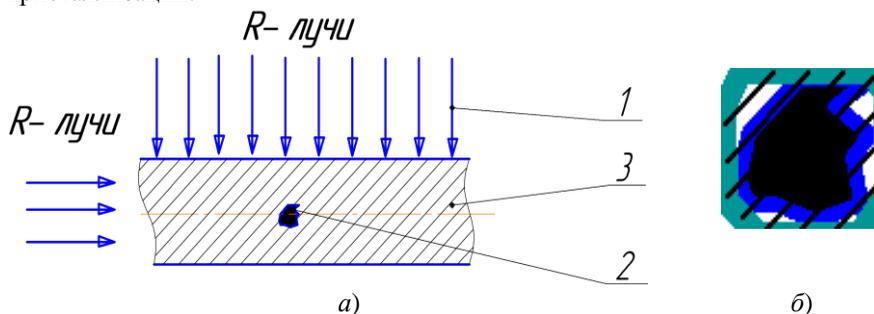


Рис. Схема подготовки образца к исследованию:

а – до удаления частей образца; *б* – подготовленный к газовому анализу образец после удаления металла. 1 – идентифицирование размеров и расположения дефекта в образце при помощи рентгеновского излучения; 2- газовая пора; 3 – исследуемый образец.

Однако, одним из сдерживающих факторов, препятствующих развитию данного метода в современное производство является то, что с проведенной приватизацией, резко ухудшилось материально-техническое обеспечение предприятий, связанных с плавкой, литьем и горячей металлообработкой. Появление небольших мини – предприятий, часто не имеющих собственной лабораторной базы, или с лабораторной базой, не позволяющей проводить необходимые химические и механические исследования, высокая цена исследований для посторонних организаций на работающих предприятиях, дефицитность и резкое увеличение стоимости расходных материалов, - все это привело к тому, что качество металла существенно ухудшилось. Очевидно, что необходимы четкие рекомендации по предупреждению образования дефектов газового происхождения. Но мини – предприятия в условиях экономического кризиса и вызванного им снижения спроса на их продукцию, оказались не в состоянии оплачивать данные исследования в виде хозяйственных договоров. А резкое снижение тематики, оплачиваемой государством, еще более усугубляет данную проблему. Расплачивается же за такую нерасторопность потребитель, вынужденный оплачивать изделия, имеющие большие габариты и массу, чем у изделий, изготовленных из качественного металла.

Выводы. Горизонтальное непрерывное литье является одним из наиболее перспективных методов получения цилиндрических заготовок.

Одной из важнейших проблем при плавке и обработке меди является ее свойство к повышенному газопоглощению.

Водород является одним из наиболее сложных для идентификации газов, наиболее часто присутствующих в расплавленном металле, что связано с его способностью диффундировать в металл, растворяться в металле в значительных количествах и существенно ухудшать его качество, приводя к повышенному порообразованию.

Наиболее рациональным технологическим мероприятием, предназначенным для определения газового анализа, является вакуум-плавление, например, на эскалографе фирмы «Бальцерс» или аналогичного типа.

В современных экономических условиях покупка оборудования для газового анализа часто становится неподъемной ношей для небольших предприятий, что часто приводит к снижению качества металла изделий.

Список литературы: 1. *Шатагин О.А.* Непрерывное литье вторичной меди для производства кабельной продукции / *О.А. Шатагин, А.Г. Журило, Д.Ю. Журило* // *Металл и литье Украины.*- 1997.- № 5. С. 26-28. 2. *Шатагин О.А.* Электроплавка и стабильное непрерывное литье вторичной меди / *О.А. Шатагин, А.Г. Журило, Д.Ю. Журило* // *Электрометаллургия.* - 2008.- № 6. - С. 20-26. 3. *Горшков И. Е.* Литье слитков цветных металлов и сплавов. - М. : *Металлургиздат,* 1952. - 416 с. 4. *Журило Д.Ю.* Исследование процесса газоудаления при непрерывном литье // *Вестник Харьковского государственного политехнического университета.*– Харьков: ХГПУ.- 1999.- Вып. № 30.– С. 54-58. 5. *Химическая энциклопедия в 5 томах.* / Под ред. *И.Л. Кнунянц.* М.: *Энциклопедия,* 1990- 1998. 6. *Вредные вещества в промышленности. Т. 3./* Под ред. *Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной.* Л. : *Химия,* 1977.- 608 с. 7. *Журило Д.Ю.* Проектирование восьмиручьевого кристаллизатора для горизонтального непрерывного литья меди / *Д.Ю. Журило, А. Г. Журило* // *Вестник Харьковского государственного политехнического университета.*– Харьков: ХГПУ.- 1998.- Вып. № 17.– С. 114-116.

Надійшла до редакції 15.04.12