

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО – ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Журило Алла Григорівна

УДК 621.74.047

**ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ЯКІСНИХ
БЕЗПЕРЕРВНОЛИТИХ ЗАГОТОВОК ДРІБНОГО ПЕРЕРІЗУ
ІЗ ВТОРИННОЇ МІДІ З ЗАСТОСУВАННЯМ
РОЗРОБЛЕНОГО ПРОЦЕСУ ЇЇ ВИПЛАВКИ**

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2003

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор,
Лауреат премії Ради Міністрів СРСР
Шатагін Олег Олександрович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Кірієвський Борис Абрамович, Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, старший науковий співробітник

кандидат технічних наук, доцент Хорошилов Олег Миколайович, Харківська інженерно-педагогічна академія Міністерства освіти і науки України, доцент кафедри ливарного виробництва

Провідна установа

ВО “Завод ім. Малишева” Міністерства промислової політики України, відділ Головного металурга, м. Харків

Захист відбудеться “_____” _____ 2003 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26. 232. 01 Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: 03680, м. Київ – 142. пр. Вернадського, 34/1

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: 03680, м. Київ – 142. пр. Вернадського, 34/1

Автореферат розісланий “_____” _____ 2003 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.232.01
доктор технічних наук

Тарасевич М. І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

У промислово-розвинених країнах, у тому числі і в Україні, актуальними є проблеми отримання та використання мідних заготовок для виробів кабельної промисловості. Найбільш розповсюдженою є технологія виробництва вайербарсів з первинної міді марки М1 з подальшим одержанням з них провідникової продукції. Для цього необхідно виробництво міді, яка містить мінімум домішок. Серйозним недоліком вказаної технології є низький вихід придатного литва, та низька продуктивність і великі працевитрати. В Україні виробництва первинної міді немає. З вищезгаданого належить, що на цей час потрібна нова технологія виробництва кабельно-провідникової продукції з вторинної міді з більш високою продуктивністю праці та більш високим виходом придатного литва.

Актуальність теми. Розвиток промисловості визначає значну потребу в провідниках електричного струму. Відсутність в Україні корисних копалин, що містять мідь, приводить до необхідності імпорту первинної міді, наприклад, з Росії, Казахстану або Ірану. Однак, у країні є достатня кількість вторинної міді, котра після спеціальної переробки може бути використана для виробництва кабельно-провідникової продукції. Але, з-за відсутності технологій, що забезпечують отримання відливок з високою електропровідністю, вторинна мідь перероблюється в латунь, бронзу, або вивозиться за кордон, як лом. Проблема виробництва кабельно - провідникової продукції із вторинної міді в Україні не вирішена, тому що існуюча технологія плавки не забезпечує необхідне зменшення вмісту домішок, що знижують, як фізико – механічні, так і спеціальні властивості міді, що не дає змоги для подальшої обробки металу тиском та не дозволяє отримувати кабельно – провідникову продукцію з необхідною електропровідністю. Тому робота є актуальною, бо направлена на заміну існуючої технології новою технологією отримання кабельно-провідникової продукції з вторинної міді, що дозволяє зменшити імпорт первинної міді, збільшити вихід придатного литва та продуктивність праці за рахунок скасування кількох операцій існуючої технології.

Зв'язок роботи з науковими темами, програмами, планами. Дисертаційна робота виконана автором у рамках держбюджетних тем “Створення обладнання та процесу безперервного лиття,” та “Дослідження засобів зростання ресурсу машин безперервного лиття”, № державної реєстрації 0193.0052886 та 0193.0009540, що були виконані на кафедрі Ливарного виробництва Національного Технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у 1993 – 1998 роках. Як виконавець робіт, автор брала активну участь в розробці методики досліджень, технічній підготовці і проведенні експериментів, обробці й узагальненні їх результатів, тобто в створенні нової технології.

Мета і задачі дослідження. Метою цієї роботи є створення промислової технології плавки вторинної міді, що містить обробку мідного розплаву в печі та технологію безперервного лиття мідних заготовок малого перерізу для виробництва кабельно-провідникової продукції (катанки, дроту, шин) з електропровідністю не менш, ніж 55 Сименсів. Для досягнення цієї мети були сформульовані наступні задачі:

- визначити параметри процесу окислення розплаву вторинної міді в залежності від часу, що забезпечує зниження вмісту водню та дослідити вплив вмісту кисню на фізико-механічні властивості міді;

- дослідити вплив флюсів, що використовуються в процесі плавки вторинної міді на газонасиченість мідного розплаву під час обробки та визначити оптимальний склад флюсів, що забезпечують необхідний рівень властивостей мідної продукції;

- дослідити вплив різних розкислювачів та дегазаторів на вміст кисню та водню, а також на властивості міді та визначити оптимальні режими обробки розплаву вторинної міді;

- визначити технологічні параметри процесу безперервного лиття та дослідити їх вплив на якість отриманої литої заготовки, у тому числі залежність зусилля витягування заготовки від швидкості лиття та часу витягування кожного кроку та вплив нахилу кристалізатора на інтенсивність видалення кульок газу;

- розробити параметри безперервного лиття заготовок малого перерізу (діаметром 11 – 14 мм) із вторинної міді та дослідити якість заготовок, що отримані по розробленій технології із вторинної міді, в тому числі щільність, електропровідність, межа міцності, відносне подовження, відсутність поверхневих дефектів безперервнолитої заготовки.

Об'єкт дослідження - лом вторинної міді електротехнічного походження в якості шихти, та заготовки, що отримані на машині горизонтального безперервного лиття.

Предмет дослідження - способи плавки, обробки розплаву вторинної міді та технологічні параметри безперервного лиття заготовок.

Методи дослідження - рентгеноспектральний аналіз – для дослідження хімічного складу вторинної міді на усіх етапах її переробки, а також залишкових кількостей розкислювачів в міді після обробки розплаву; методи оптичної металографії та електронної мікроскопії – для дослідження мікроструктури вторинної міді та оцінки впливу різних технологічних параметрів на її зміну; електропровідність вторинної міді – визначалась методами електромагнітного датчика та по хімічному складу вторинної міді.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше досліджено та розроблено процес одержання безперервнолитої мідних заготовок, що містить процеси плавки мідного лому: окислення розплаву у печі та забезпечення залишкового вмісту кисню в металі 0,15 – 0,2 %; наведення при температурі 1200 °С флюсу на основі соди, плавленої бури, кварцового піску у співвідношенні 1:4,5:4,5; розкислення розплаву лігатурою, що містить літій та кальцій (по 50 % кожного), що дозволило зменшити вміст кисню у металі до 0,01 %; розливка в кристалізатор горизонтальної машини безперервного лиття.

Дістало подальший розвиток уявлення про процес окислення розплаву вторинної міді під час плавки з відкритим дзеркалом металу та встановлено залежності змінення вмісту кисню на усіх етапах виплавки та обробки розплаву.

Встановлено залежності зміни вмісту кисню від виду шихти, що використовується, тривалості процесу та температури перегріву розплаву.

Досліджено вплив різного складу флюсів на газонасиченість розплаву в залежності від температури перегріву розплаву та способу наведення флюсу.

Вперше розглянуто вплив кута нахилу кристалізатора на рух кульок газу в розплаві та встановлено, що при куті нахилу 13 - 15⁰ до горизонту в безперервнолитої мідних заготовках діаметром 11 – 14 мм газова пористість практично відсутня.

Практичне значення отриманих результатів. Вперше отримані безперервнолитої мідні заготовки дрібного перерізу (діаметром 11 – 14 мм) із вторинної міді. Процес

горизонтального безперервного лиття був стабільним (без обривів заготовок) при наступних параметрах: швидкість лиття 0,48 м/хв, крок витягування 40 мм, тривалість витягування кожного кроку 4 – 6 секунд, тривалість паузи 5 – 6 секунд.

Отримані заготовки малого перерізу діаметром 11 – 14 мм з вторинної міді не мали поверхневих дефектів, газових пор та раковин, а електропровідність міді була не нижче 58 Сименсів, що перевищує потреби Нормалі 264 – 87 (55 Сименсів для первинної міді).

Таким чином, вперше розроблена технологія для виробництва кабельно – провідникової продукції з безперервнолитих заготовок дрібного перерізу, відлитих із вторинної міді.

Нова технологія виробництва кабельно – провідникової продукції (з безперервнолитих заготовок діаметром 10 – 20 мм), у порівнянні з існуючою технологією, дозволяє скасувати ряд енергоємних та трудомістких операцій: фрезування вайербарсів, прокатку, волочіння, термообробку.

Основні положення нової технології увійшли до технічного завдання на проектування дослідно–промислової горизонтальної машини безперервного лиття, що виконується УКРНДІМетом.

Особистий внесок здобувача. Автор проаналізувала існуючу технологію виробництва кабельно – провідникової продукції, методи плавки та обробки розплаву міді, які можуть бути використані для отримання безперервнолитих мідних заготовок дрібного перерізу, сформулювала задачі дослідження, розробила нову методику визначення електропровідності вторинної міді за допомогою електромагнітного датчика та по хімічному складу, виконала експериментальні дослідження процесу горизонтального безперервного лиття мідних заготовок малого перерізу, запропонувала рекомендації щодо удосконалення процесу безперервного лиття за рахунок кута нахилу кристалізатору до горизонту. Визначила параметри стабільного лиття, що дозволило отримати якісні заготовки для виробництва кабельно – провідникової продукції. Запропонувала склад флюсів та розкислювачів для плавки вторинної міді, що не впливають на її електропровідність.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи докладені та обговорені на:

- науково-технічній конференції “Пути повышения качества и экономичности литейных процессов” (м. Одеса, 1995 р.);
- на Міжнародній науково-технічній конференції “Информационные технологии: наука, техника, технологии, образование, здоровье” (м. Харків, 1995 р.);
- науково-технічній конференції “Пути повышения качества и экономичности литейных процессов” (м. Одеса, 1996 р.);
- дослідна установка експонувалась на виставці “НАУКА ХАРЬКОВЩИНЫ – 2000”.
- дослідна установка експонувалась на виставці “НАУКА ХАРЬКОВЩИНЫ – 2003”.

Публікації. По результатам досліджень опубліковано 6 статей у наукових часописах та 4 тези доповідей у матеріалах трьох міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків, додатків. Основна частина роботи містить 168 сторінок машинописного

тексту; 32 рисунка; 23 таблиці; 6 додатків на 29 сторінках; списку використаної літератури, що містить 106 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ. Проведено огляд сучасного стану отримання та використання мідних заготовок для виробництва кабельно – провідникової продукції. Обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, наведені дані про апробацію результатів дисертації та публікації за темою дисертаційної роботи.

У першому розділі на підставі огляду літератури розглянуто стан і перспективи технології отримання мідних провідників електричного струму, показано, що сучасна технологія виробництва кабельно – провідникової продукції, що базується на переробці вайербарсів, містить велику кількість трудомістких та енергоємних операцій, а вихід придатного лиття не більш, ніж 58 %. Доведено, що кабельно – провідникова продукція створюється лише з первинної міді, яка в Україну на цей час імпортується.

Технологія виробництва заготовок для кабельно – провідникової продукції з вторинної міді стримується, зокрема відсутністю промислової технології, як обробки розплаву вторинної міді, що забезпечує мінімальну кількість домішок, так і отриманням якісних заготовок діаметром 10 – 20 мм.

Встановлено, що заготовки такого діаметру найбільш перспективно отримувати за допомогою горизонтального безперервного лиття, що зв'язано з низькими капітальними затратами, простотою конструкції та обслуговування машини горизонтального безперервного лиття, великим виходом здатного лиття.

Відомо, що всі домішки в міді, у тому числі й кисень ($\geq 0,01\%$), знижують її електропровідність. Обробка розплаву вторинної міді шлаками, флюсами, інертними газами, розкислювачами, їх вплив на зміну електропровідності міді досліджено недостатньо. Практично відсутні рекомендації щодо параметрів цих процесів, що забезпечують виробництво заготовок з вторинної міді, які відповідають потребам для кабельно – провідникової продукції.

На основі проведеного аналізу визначено мету та задачі досліджень.

Другий розділ. Обґрунтовано вибір напрямку досліджень та запропоновано методику виконання роботи, яка містила:

- визначення залежності фізико-механічних властивостей (електропровідності, щільності, межі міцності, твердості, відносного подовження) вторинної міді від вмісту кисню;
- визначення вмісту кисню в безперервнолитих заготовках в залежності від технологічних параметрів;
- визначення оптимального складу розкислювачів за допомогою даних розрахунку ізобарного потенціалу на ЕОМ;
- дослідження впливу розкислювачів на фізико-механічні властивості вторинної міді;

- дослідження впливу технологічних параметрів, у тому числі кроку витягування, швидкості лиття, тривалості витягування та тривалості паузи на щільність металу та наявність дефектів на поверхні заготовки;

- дослідження впливу кута нахилу кристалізатора та обробки розплаву аргоном на пористість безперервнолитих заготовок з вторинної міді;

- визначення за допомогою ЕОМ залежності сили витягування заготовки з графітового кристалізатора від швидкості та тривалості витягування;

- визначення електропровідності вторинної міді по її хімічному складу, за допомогою електромагнітного датчика, та порівняння її з електропровідністю, що визначено за методом “амперметра – вольтметра”.

Під час експериментів на горизонтальній машині безперервного лиття досліджувались параметри стабільного процесу лиття без обривів та зависання заготовки при швидкостях - 0,06; 0,12; 0,18; 0,24; 0,48 м/хв та при кроках витягування 10, 20, 30, 40 і 50 мм. При цьому тривалість витягування була 3 - 8 секунд, а тривалість паузи - 2 - 7 секунд.

Третій розділ. Досліджено вплив вмісту кисню на властивості вторинної міді. Були отримані наступні (1-4) залежності електропровідності, межі міцності, твердості та відносного подовження від вмісту кисню (від 0,01 до 0,2 %), а саме:

$$\Xi = 52,673 * e^{-0,6773 * S_{[O]}} \quad (1)$$

де Ξ - електропровідність, См;
 $S_{[O]}$ - вміст кисню в міді, %.

$$\sigma_{\beta} = 353,67 * e^{-0,0091 * S_{[O]}} \quad (2)$$

де σ_{β} - межа міцності, МПа.

$$\delta = 1,5633 * e^{0,0582 * S_{[O]}} \quad (3)$$

де δ - відносне подовження, %.

$$HB = 142,61 * e^{0,0193 * S_{[O]}} \quad (4)$$

де HB – твердість по Бринеллю.

Відносна похибка отриманих залежностей не перевищує 5 %, при коефіцієнтах кореляції від 0,71 до 0,78.

Показано, що мідь з вмістом кисню більш, ніж 0,01% не є придатна для виробництва кабельно-провідникової продукції, бо з таким вмістом кисню суттєво знижується електропровідність.

Доведено, що газова пористість у заготовках з вторинної міді викликана наявністю водню. Рекомендовано при переплавці вторинної міді на першому етапі плавки забезпечити у печі окисну атмосферу для видалення органічних залишків (ізоляції, лаків, фарб, тощо) та

окислення більшості домішок, що містяться у розплаві. Підвищення вмісту кисню в розплаві (0,1 – 0,15 %) дозволяє також знизити рівноважний вміст водню, що є основною причиною газової пористості, до 0,00001 – 0,00002 %. З таким вмістом водню газова пористість у заготовках практично відсутня.

Для отримання заготовок із розплаву вторинної міді з властивостями, що відповідають аналогічним для первинної міді марки М1, необхідно в новій технології виконати наступні етапи:

1. Зробити у печі при плавці з відкритим дзеркалом металу окисну атмосферу для забезпечення вмісту кисню в розплаві не менш, ніж 0,1 – 0,15%, при цьому вміст водню складає 0,00001 – 0,00002 %. Такий вміст кисню дозволяє очищати розплав від залишків фарб, масел та випадкових домішок.

2. Навести на дзеркало металу флюс, що запобігає подальшому окисненню розплаву.

3. Розкислити розплав із забезпеченням остатнього вмісту кисню не вище, ніж 0,01%. Доведено, що вміст кисню більш, ніж 0,01% суттєво знижує електропровідність та фізико – механічні властивості міді.

4. Розлити розплав у кристалізатор з використанням захисного шару шлаку (флюсу) для запобігання окислення міді.

Показано, що мідь може поглинати кисень із атмосфери на трьох етапах плавки в індукційній печі: у процесі нагріву та розплавлення твердої шихти; у процесі нагріву рідкого розплаву до температури розливки; під час витримки розплаву при цій температурі. Таким чином, вміст кисню в міді можна представити у вигляді наступної залежності (5):

$$S_{[O]} = S_{[O] \text{ поч}} + \sum \Delta S_{[O]} = S_{[O] \text{ поч}} + \Delta S_{[O]p} + \Delta S_{[O]n} + \Delta S_{[O]в} \quad (5)$$

де $S_{[O]}$ - вміст кисню в міді;

$S_{[O] \text{ поч}}$ – початковий вміст кисню в ломі вторинної міді, %;

$\Delta S_{[O]p}$ – збільшення вмісту кисню в процесі нагріву та розплавлення твердої шихти, %;

$\Delta S_{[O]n}$ - збільшення вмісту кисню в процесі перегріву розплаву, %;

$\Delta S_{[O]в}$ - збільшення вмісту кисню в процесі витримки розплаву, %.

Отримані залежності (6, 7) збільшення вмісту кисню для кожного із вказаних етапів з визначенням різних типів використаної шихти. Відносна похибка отриманих залежностей не перевищує 5 %, при коефіцієнті кореляції – $0,93 \pm 0,055$. Так, для дроту:

$$\Delta S_{[O]p} = 0,1664 + 0,05 * e^{0,03 * \tau p} \quad (6)$$

де τp – час нагріву та розплавлення шихти в індукційній печі, (від 27 до 38) хв.

Для шин та кабеля:

$$\Delta S_{[O]p} = 0,2 + 0,05 * e^{0,03 * \tau p} \quad (7)$$

Зростання вмісту кисню $\Delta S_{[O]n}$ у процесі нагріву рідкої міді від температури плавлення до 1200 °С залежить від кількості розплаву в тиглі, тривалості її витримки та площі дзеркала металу. Математична обробка отриманих експериментальних даних дозволила знайти наступну залежність (8) зростання вмісту кисню в 40 кг розплаву при зростанні температури від 1083⁰ до 1200⁰С:

$$\Delta S_{[O]n} = 1,68 * (100 * R'')^{1,46} * 0,0125 * e^{0,0645 * \tau n} \quad (8)$$

де R'' - питома поверхня окислення розплаву (площа дзеркала металу від 0,0024 до 0,027), м²;

τ_n – час перегріву металу в індукційній печі, (від 5 до 20) хв.

Відносна похибка отриманої залежності не перевищує 5 %, при коефіцієнті кореляції – 0,9945 ± 0,005. Аналогічно отримана залежність (9) для зростання вмісту кисню в процесі витримки металу в індукційній печі:

$$\Delta S_{[O]B} = 0,0147 * (100 * R'')^{1,2} * \tau_e^{0,5748} \quad (9)$$

де τ_e – час витримки металу, (від 5 до 45) хв.

Відносна похибка отриманої залежності не перевищує 5 %, при коефіцієнті кореляції – 0,9712 ± 0,0284.

Визначено залежність (10) зростання вмісту кисню в розплаві міді від тривалості витримки та питомої поверхні окислення при плавці 40 кг металу в індукційній печі:

$$S_{[O]} = S_{[O]поч} + 0,2 * 10^{-4} * R' + 0,05 * e^{0,03 * \tau p} + 1,68 * (100 * R'')^{1,46} * 0,0125 * e^{0,0645 * \tau n} + 0,0147 * (100 * R'')^{1,2} * \tau_e^{0,5748} \quad (10)$$

де R' - питома площа поверхні окислення металу, м⁻¹.

Відносна похибка отриманої залежності не перевищує 5 %, при коефіцієнті кореляції – 0,9564 ± 0,0358.

Отримані залежності дозволяють визначити вміст кисню в рідкій міді в залежності від виду шихти, маси розплаву та часу нагріву, розплавлення та витримки розплаву. Вміст кисню в розплаві при плавці 40 кг міді в графітовому тиглі з відкритим дзеркалом металу можна розрахувати по наступним формулам (11, 12):

- для шин та кабеля

$$S_{[O]} = S_{[O]поч} + 0,2 + 0,05 * e^{0,03 * \tau p} + 1,68 * (100 * R'')^{1,46} * 0,0125 * e^{0,0645 * \tau n} + 0,0147 * (100 * R'')^{1,2} * \tau_e^{0,5748} \quad (11)$$

- для дроту

$$S_{[O]} = S_{[O]поч} + 0,1664 + 0,05 * e^{0,03 * \tau_p} + 1,68 * (100 * R'')^{1,46} * 0,0125 * e^{0,0645 * \tau_n} + 0,0147 * (100 * R'')^{1,2} * \tau_g^{0,5748} \quad (12)$$

Встановлено, що $S_{[O]поч}$ дорівнює 0,01 %. Враховуючи це, дані про вміст кисню при плавці 40 кг вторинної міді визначені та зведені у таблицю 1.

Не зважаючи на більш інтенсивне окислення дроту при розплавленні, кінцевий вміст кисню практично не залежить від виду шихти. (Сума $S_{[O]поч} + \Delta S_{[O]p}$ відповідно дорівнює для дроту - 0,25 %, для шин та кабеля – 0,23 %).

Таким чином встановлено, що вміст кисню при плавці з відкритим дзеркалом металу досягає 0,35 %, що забезпечує окислення домішок та від виду шихти практично не залежить. Вказаний вміст кисню відповідає рівноважному вмісту водню 0,000005 %. Аналіз зразків показав, що газові пори на зразках відсутні.

Таблиця 1

Вміст кисню у розплаві вторинної міді при плавці різного виду шихти в індукційній печі ємністю 40 кг

| Вид шихти | Початковий вміст кисню в ломі вторинної міді, $S_{[O]поч}$, % | Розплавлення | | Перегрів до 1200 °С | | Витримка | | Кінцевий вміст кисню $S_{[O]}$, % по масі |
|----------------|--|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|--|
| | | τ_p , хв. | $\Delta S_{[O]p}$, % | τ_n , хв. | $\Delta S_{[O]n}$, % | τ_b , хв. | $\Delta S_{[O]b}$, % | |
| Шини та кабелі | 0,01 | 39 | 0,22 | 10 | 0,087 | 5 | 0,016 | 0,323 |
| Дріт | 0,01 | 38 | 0,24 | 10 | 0,087 | 5 | 0,016 | 0,343 |

Четвертий розділ. Визначені параметри процесів плавки, розкислення та дегазування розплаву вторинної міді; виконані дослідження впливу флюсів на газонасиченість розплаву вторинної міді.

Доведено, що вміст кисню, рівний 0,35 %, є достатнім для видалення з розплаву міді домішок, тому необхідно обмежити подальше окислення міді. Для цього було використано флюс, що містить соду, буру, кварцовий пісок (1:4,5:4,5).

Цей флюс не реагує з поверхнями графітових тиглей та металоприймача, а також захищає дзеркало металу від окислення киснем повітря. Спроби увести у состав флюсів літій та його з'єднання

(з метою одночасного розкислення металу), довели, що:

- для розкислення вторинної міді з наступною заливкою у кокіль або в піскувато – глиністі форми використання флюсу ефективно;
- для розкислення вторинної міді з наступним використанням у машинах безперервного лиття - малоефективне.

Це зв'язано з тривалістю процесу безперервного лиття, котрий значно вище, ніж час активної дії флюсів (60 хв.), що видно з рис.1. Треба враховувати також деякі труднощі, що зв'язані з отриманням та зберіганням літію, що є активним лужним металом, а також з його дефіцитністю та високою вартістю літію (близько 25 – 30 доларів США за 1 кг.). Таким чином, було вирішено застосовувати літій в якості розкислювача міді у вигляді лігатури “літій-кальцій”, що була отримана з розплаву хлористих солей літію та кальцію.

Встановлено, що літій та літіймістящі флюси раціонально використовувати при обробці вторинної міді, як розкислювачі, а не флюси. Оптимальним при плавлі вторинної міді є флюс на

Рис. 1. Вплив тривалості плавки та складу флюсу на вміст кисню у вторинній міді:

1 - сода, бура, кварцовий пісок (1:4,5:4,5);

2 - сода, бура, літій, кварцовий пісок (10:45:5:45).

основі плавленої бури, що дозволяє підтримувати вміст кисню на рівні 0,05 % та, відповідно, рівноважний вміст водню зростає при цьому до 0,00005 %. У зразках з таким вмістом водню при литті в кокіль були одиничні пори, що займали 1 – 2,5 % площини зовнішньої поверхні зразка.

Під час вибору розкислювачів для вторинної міді було виконано розрахунок константи рівноваги хімічної реакції відновлення оксиду міді різними відновлювачами за методом

Л. П. Владимірова . За допомогою пакету програм MATLAB-5.3 було розраховано ізобарний потенціал Δz_T для елементів, котрі можуть бути використані, як відновлювачі міді, а саме: Zn, P, Na, Cd, Li, H, Ca, CO, CO₂, C, B. В результаті вирішення лінійного диференційного рівняння Бесселя, були отримані залежності ізобарного потенціалу реакції розкислення міді від температури розплаву.

Аналіз розрахованих значень ізобарних потенціалів розкислення міді при 1200° С, (рис. 2), дозволив визначити, що вуглекислий газ та натрій не можуть бути відновлювачами міді, бо їх ізобарний потенціал позитивний, а для розкислення міді найбільш підходять вуглець, фосфор та літій. Використання фосфору для розкислення електротехнічної міді не бажано, бо фосфор адже в малих кількостях (менш, ніж 0,2 %) суттєво знижує електропровідність міді (до 25 %). Використання вуглецю, не дивлячись на його добрі розкислюючі властивості, теж обмежено, бо він практично не розчиняється у міді, а це потребує інтенсивного перемішування розплаву під час розкислення. Ефективним розкислювачем є лігатура “літій – кальцій”. З підвищенням температури більш, ніж 1083 °С, ізобарний потенціал реакції розкислення розплаву вторинної міді зростає, а це означає, що розкислюючі властивості вибраних розкислювачів зменшуються. Літіймістящі реагенти добре розчинюються у міді, практично не змінюють її електропровідність, а тому дуже перспективні, як розкислювачі розплаву електротехнічної міді.

Експериментально підтверджено, що розкислення розплаву вторинної міді літій – кальцієвою лігатурою найбільш ефективно, порівнянно з іншими рекомендованими розкислювачами: електропровідність міді практично не змінюється, а витрати розкислювача мінімальні, а саме: від 200 до 250 г/тону міді.

Ізобарний потенціал, Дж/моль, $\times 10^5$

Рис. 2. Ізобарний потенціал розкислення вторинної міді деякими елементами при 1083° – 1200 ° С.

Під час горизонтального безперервного лиття для надійного захисту від вторинного окислення розплаву міді киснем використовують аргон. Продувку розплаву аргоном доцільно проводити крізь керамічну трубку, що занурена у розплав. При такій схемі обробки та витратах аргону від 0,7 до 0,8 м³/т міді, зниження температури розплаву незначне і не перевищує 10 °С, щільність металу досягає 8940 кг/м³, що підтверджує практично повне видалення розчинених у розплаві газів. Було встановлено, що перемішування дерев'яними стержнями (“дражніння”) розплаву вторинної міді знизило вміст кисню в металі, що дозволило зменшити кількість потрібних розкислювачів. Встановлено, що для отримання якісних відливок при безперервному литті на етапі розливки потрібен захист дзеркала металу аргоном та повторне введення розкислювачів, що містять літій, через кожні 50 - 55 хвилин у кількості від 200 до 250 г/тону міді.

Повнота видалення газів суттєво впливає на якість литої заготовки. Для поліпшення видалення газових кульок використовували нахил кристалізатора. Встановлено, що газові кульки з

металу, що кристалізується, можна ефективно видалити за рахунок нахилу кристалізатора на кут 13 – 15° до горизонту. Результати експериментів підтверджують, що при нахилі кристалізатора на кут у 15° при температурі лиття 1200 ±20° С газові пори в безперервнолитих заготовках практично відсутні.

У п'ятому розділі приведені результати дослідження впливу параметрів горизонтального безперервного лиття на якість заготовок з вторинної міді. Якість заготовок визначали по наявності дефектів на поверхні та в об'ємі заготовки. Дані, що дозволяють оптимізувати параметри процесу, приведені у таблиці 2.

Встановлено, що процес горизонтального безперервного лиття заготовок з вторинної міді є стабільним (без обривів) при швидкості лиття 0,48 м/хв, з кроком витягування 40 мм, з тривалістю витягування 4 – 6 секунд, з тривалістю паузи 5 – 6 секунд.

Використовуючи весь комплекс даних досліджень, запропонована технологія виробництва безперервнолитих заготовок для кабельно - провідникової продукції, що містить:

1. Горизонтальне безперервне лиття заготовок діаметром 10-15 мм.
2. Нагрів перед прокаткою до 900 °С на протязі 1-1,3 години.
3. Прокатка заготовок діаметром 10 - 15 мм на діаметр 5 - 10 мм (3 - 5 мм за один прохід).
4. Травлення міді у кислотних розчинах для видалення окалини.

5. Волочіння заготовок діаметром 5 - 10 мм на дріт діаметром 0,1- 1,5 мм (0,5 - 2,5 мм за один прохід).

6. Відпал при 750 °С на протязі 2 - 2,5 години після одного - двох проходів.

Розроблена технологія за рахунок заміни лиття вайербарсів на горизонтальне безперервне лиття заготовок з вторинної міді дозволила скасувати наступні операції: лиття вайербарсів перерізом від 90 x 90 до 145 x 145 мм, строжку та фрезерування поверхні вайербарсів, нагрів та прокатку вайербарсів на коло діаметром 20 – 30 мм, волочіння кола 20 – 30 мм на діаметр

10 – 15 мм (2,5 – 5 мм за один прохід) та термообробку після одного – двох проходів. Приведені оптимальні параметри горизонтального безперервного лиття, що отримані за допомогою ЕОМ. В результаті розв'язання лінійного диференційного рівняння Бесселя, отримані тримірні графіки залежності сили витягування заготовки з графітового кристалізатора від швидкості витягування та тривалості витягування, а також залежність сили опору витягуванню в графітовому кристалізаторі від діаметра заготовки та тривалості витягування, що є основою для проектування машини горизонтального безперервного лиття для отримання заготовок діаметром 11 –14 мм з розплаву вторинної міді.

Таблиця 2

Вплив технологічних параметрів на характер поверхні мідних заготовок

| Швид-кіс ть лиття, м/хв. | Крок витягування, мм | Тривалість часу, с. | | Характер поверхні заготовки | Щільність металу, *10 ³ , кг/м ³ |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------|-------|-----------------------------------|---|
| | | витягування | паузи | | |
| 0,06 | 10 | 3 ? 4 | 6 ? 7 | раковини та нерівності | 8,9 - 8,92 |
| 0,12 | 20 | 3 ? 4 | 6 ? 7 | гладка | 8,9 - 8,92 |
| 0,18 | 30 | 3 ? 4 | 6 ? 8 | гладка | 8,91 - 8,92 |
| 0,24 | 40 | 4 ? 6 | 2 ? 4 | гладка та обриви заготовки | 8,9 - 8,92 |
| 0,24 | 40 | 4 ? 6 | 4 ? 6 | гладка | 8,9 - 8,92 |
| 0,48 | 50 | 6 ? 8 | 2 ? 4 | гладка та обриви заготовки | 8,9 - 8,91 |
| 0,48 | 40 | 4 ? 6 | 5 ? 6 | гладка | 8,9 - 8,91 |

Виконано дослідження електропровідності вторинної міді за допомогою електромагнітного датчика та по її хімічному складу. Було використано електромагнітний

перетворювач з параметрами: $R_0 = 38,41 \text{ Ом}$; $L_v = 0,348 \cdot 10^{-3} \text{ Гн}$; $2a_n = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Значення електропровідності вторинної міді при різних способах обробки міді наведені у таблиці 3.

Розплав вторинної міді було оброблено різними реагентами: деревним вугіллем, фосфористою міддю, аргоном, літій – кальцієвою лігатурою та інше. Одержані дані підтвердили, що обробка розплаву літій – кальцієм та аргоном дала змогу отримати електропровідність зразків вище, ніж 58 Сименсів, що декілька перевищує потреби міжнародного стандарту IACS для кабельно – провідникової продукції . Було розраховано електропровідність зразків з вторинної міді за її хімічним складом. Визначив вміст Cu, Ni, Sn, Ag, Pb, P, Zn, Sb, S, As, Bi, Cd, Si, O, Fe, можна з великою достовірністю, як підтверджено дослідженнями, визначити електропровідність вторинної міді. Порівняння електропровідності за даними хімічного складу та по електромагнітному датчику визначило високу збіжність отриманих результатів (погрішність не перевищує 1,5 %). Розрахунок економічної ефективності дозволив визначити, що собівартість 1 тони безперервнолитих заготовок з вторинної міді нижче вартості 1 тони заготовок з первинної міді на 26,3 %, що на цей час становить 2793 гривень.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Запропоновано технологію обробки розплаву вторинної міді, яка містить чотири етапи. На першому етапі необхідно, використовуючи плавку з відкритим дзеркалом металу, створити в печі окислювальну атмосферу для видалення залишків лаків, ізоляції, випадкових домішок, що знижують електропровідність міді. Встановлено, що приріст вмісту кисню при плавці з відкритим дзеркалом металу практично не залежить від виду та типорозміру шихти та досягає 0,35 %. Такий вміст кисню забезпечує рівноважну концентрацію водню близько 0,000005 % і газові пори на зразках відсутні.

На другому етапі технології, після повного розплавлення міді, найбільш ефективним захисно – рафінуючим флюсом з досліджених є флюс на основі соди, плавленої бури та кварцового піску в співвідношенні 1:4,5:4,5. Такий флюс дозволяє підтримувати вміст кисню в розплавленій вторинній міді на рівні 0,05 %, що забезпечує рівноважний вміст водню близько 0,00005 %. В зразках були визначені лише одиничні газові пори, що займали 1 – 2 % площі зразків.

На третьому етапі технології апробована літій–кальцієва лігатура з вмістом кожного елемента по 50 %. Використання такого розкислювача у комплексі з обробкою розплаву аргоном дозволило отримати щільні відливки із вторинної міді з фізико–механічними властивостями, що відповідають стандартним потребам для кабельно–провідникової продукції (з електропровідністю більш, ніж 55 Сименсів та вмістом кисню 0,01 % і менш).

На четвертому етапі технології доведено, що процес горизонтального безперервного лиття заготовок з вторинної міді є стабільним (без обривів) при швидкості лиття 0,48 м/хв, кроку витягування 40 мм, тривалості витягування кожного кроку 4 – 6 секунд, тривалості паузи 5 – 6 секунд.

2. Під час переплавки вторинної міді необхідно в печі створити окислювальну атмосферу, яка б забезпечила вміст кисню в розплаві не менш 0,15 %, що відповідає

рівноважному вмісту водню близько 0,00001 %, та приводить до зниження газової пористості відливок.

3. Визначено залежності електропровідності, межі міцності, твердості, відносного подовження від вмісту кисню. Доведено, що мідь з вмістом кисню більш, ніж 0,01 % для виробництва кабельно-провідникової продукції не є придатна, тому що зі зростанням вмісту кисню твердість зростає, а електропровідність та відносне подовження зменшуються більш, ніж на 10 %.

4. Нахил кристалізатора на кут $13 - 15^\circ$ до горизонту дозволяє підвищити видалення газових кульок з металу, що кристалізується. Результати експериментів підтвердили, що при куті нахилу кристалізатору, що дорівнює 15° , газові пори в безперервнолитих заготовках діаметром

11 – 14 мм практично відсутні.

5. Розроблена технологія дозволяє, в порівнянні з існуючою технологією, скасувати ряд трудо- та енергоємних операцій, що зв'язані з литтям, фрезеруванням, термообробкою, волочінням та прокаткою вайербарсів перерізом від 90 x 90 до 145 x 145 мм на коло діаметром

10 – 20 мм. В результаті скасування вказаних операцій собівартість 1 тони безперервнолитих заготовок з вторинної міді нижче вартості 1 тони заготовок з первинної міді на 26,3 %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Журило А.Г. Исследование процесса газоудаления при непрерывном литье // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ.- 1999.- Вып. № 30.– С. 54-56.

2. Журило А.Г. Влияние кислорода на свойства вторичной меди // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ.- 1999.- Вып. № 46.– С. 54-56.

3. Шатагин О.А., Журило А.Г., Журило Д.Ю. Непрерывное литье вторичной меди для производства кабельной продукции // Металл и литье Украины.- 1997.- № 5.-С. 26-28.

Автором запропоновано та апробовано флюси та розкислювачі для плавки та обробки вторинної міді, розроблено та апробовано параметри горизонтального безперервного лиття.

4. Горбенко В.В., Журило А.Г., Журило Д.Ю. К вопросу определения электропроводности непрерывнолитых прутков из вторичной меди // Металл и литье Украины. - 1998.- № 11-12.- С. 35-36.

Автором розроблено методіку та виготовлено пристрій для визначення електропровідності вторинної міді по її хімічному складу.

5. Журило А.Г., Журило Д.Ю., Винник И.А. Использование непрерывнолитых прутков вторичной меди для производства кабельно-проводниковой продукции // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ.- 1998.- Вып. № 9.– С. 92-94.

Автором виконано дослідження фізико – механічних властивостей вторинної міді та електропровідності безперервнолитих заготовок.

6. Журило Д.Ю., Журило А.Г. Проектирование восьмиручьёвого кристаллизатора для горизонтального непрерывного литья меди // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ.- 1998.- Вып. № 17.– С. 114-116.

Здобувачем розроблено та виконано дослідження параметрів горизонтального безперервного лиття вторинної міді.

АНОТАЦІЯ

Журило А. Г. Технологія одержання якісних безперервнолитих заготовок дрібного перерізу із вторинної міді з застосуванням розробленого процесу її виплавки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю

05. 16. 04 – Ливарне виробництво. - Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2003.

Дисертація присвячена розробці параметрів плавки та обробки розплаву вторинної міді з метою отримання методом безперервного литва заготовок з електропровідністю 55 Сименсів та вище. Досліджено вплив вмісту кисню на властивості вторинної міді, що дозволило визначити залежності електропровідності, межі міцності та відносного подовження при вмісту кисню

0,01 – 0,2 %. Визначено збільшення вмісту кисню на різних етапах плавки металу в індукційній печі під час плавки та обробки розплаву вторинної міді.

В дисертації запропоновано технологію отримання кабельно – провідникової продукції з вторинної міді за допомогою горизонтального безперервного лиття, що містить чотири етапи:

1. Плавка вторинної міді з відкритим дзеркалом металу (з вмістом кисню 0,15 - 0,2 %). Це дозволяє рафінувати метал від домішок та знижувати рівноважний вміст водню до меж, що не приводять до з'явлення пор.

2. Наведення флюсу: сода, бура, кварцовий пісок (1:4,5:4,5) для припинення окислення міді, вміст кисню при цьому знижується до 0,05 %.

3. Обробка розплаву міді аргоном та розкислення лігатурою “літій - кальцій” (по 50 % кожного), що дає змогу отримати виливки з міді, щільність яких 8940 кг/м³, та електропровідність більш, ніж 58 Сименсів. Витрати аргону 0,7 - 0,8 м³/т розплаву.

4. Горизонтальне безперервне литво з такими параметрами:

- швидкість лиття – 0,48 м/хв;
- крок витягування – 40 мм;
- тривалість витягування кожного кроку – 4 – 6 с;
- тривалість паузи – 5 - 6 с.

В результаті розробки нової технології скасовано ряд операцій існуючої технології, що зв'язані з литтям вайербарсів, їх фрезеруванням, прокаткою, термообробкою, тощо. Основні результати роботи знайшли промислове впровадження у плавці та обробці вторинної міді.

Ключові слова: горизонтальне безперервне лиття, розплав, вторинна мідь, електропровідність, розкислення, кристалізатор.

АННОТАЦІЯ

Журило А. Г. Технологія отримання якісних неперервнолитих заготовок мелкого сечения из вторичной меди с использованием разработанного процесса её плавки. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05. 16. 04 – Литейное производство.- Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев, 2003.

Диссертация посвящена разработке параметров плавки и обработки расплава вторичной меди с целью получения методом горизонтального непрерывного литья заготовок с электропроводностью 55 Сименсов и выше. Исследовано влияние содержания кислорода на свойства вторичной меди и получены зависимости электропроводности, предела прочности, твердости и относительного удлинения от содержания кислорода (от 0,01 до 0,2 %). Определены зависимости содержания кислорода в расплаве вторичной меди от вида и типоразмера шихты, времени плавки и обработки расплава.

В работе обоснована необходимость замены вайербарсов из первичной меди при производстве кабельно – проводниковой продукции на непрерывнолитые заготовки из вторичной меди, что обеспечивает комплексное повышение физической однородности металла, электропроводности, выхода годного литья.

Разработана новая технология получения кабельно – проводниковой продукции из вторичной меди методом горизонтального непрерывного литья, которая включает в себя четыре этапа.

Установлено, что для окислительного рафинирования расплава вторичной меди от остатков лаков, изоляции и случайных примесей, характерных при переплавке лома вторичной меди, на первом этапе технологии необходимо применять плавку с открытым зеркалом металла. Содержание кислорода должно быть не менее 0,15 %. Такого количества кислорода достаточно для рафинирования от примесей и для снижения равновесного содержания водорода до величин, не приводящих к газовым порам.

После расплавления шихты необходимо на втором этапе технологии применять флюс на основе соды, буры, кварцевого песка (1:4,5:4,5). Это позволяет уменьшить содержание кислорода в расплавленной меди до уровня 0,05 % и предотвратить окисление расплава меди после окислительного рафинирования.

На третьем этапе технологии путем расчета изобарных потенциалов реакции раскисления меди было обосновано применение и апробирована лигатура “литий-кальций” с содержанием каждого элемента по 50 %. Расход лигатуры не превышает 250 г/тону расплава.

Установлено, что для обработки расплава вторичной меди аргоном рационально применять продувку через керамические трубки, опущенные в расплав. Обработка расплава аргоном с расходом последнего 0,7 - 0,8 м³/т расплава позволило получать медные заготовки с плотностью 8940 кг/м³.

Раскисление расплава вторичной меди литий – кальцием в комплексе с обработкой расплава аргоном позволило на третьем этапе технологии получить отливки с высокой электропроводностью (более 58 Сименсов) при содержании кислорода в металле - не более 0,01 %.

Установлено, что процесс горизонтального непрерывного литья заготовок из вторичной меди на четвертом этапе технологии является стабильным при следующих параметрах:

- скорость литья – 0,48 м/мин;
- шаг вытягивания – 40 мм;
- продолжительность вытягивания каждого шага – 4 – 6 с;
- длительность паузы – 5 - 6 с.

Доказано, что при наклоне графитового кристаллизатора на угол 13 – 15° к горизонту, газовые поры в непрерывнолитых заготовках из вторичной меди практически отсутствуют.

Предложены методы определения электропроводности вторичной меди, позволяющие с большой точностью определять значения электропроводности по химическому составу вторичной меди и при помощи электромагнитного датчика.

На основании проведенных исследований предложена новая технология производства кабельно–проводниковой продукции из непрерывнолитых заготовок, которая включает следующие операции:

1. Горизонтальное непрерывное литье заготовок диаметром 10 – 15 мм.
2. Нагрев перед прокаткой до 900 °С в течение 1 – 1,3 часа.
3. Прокатка заготовок диаметром 10 – 15 мм на диаметр 5 – 10 мм (3 – 5 мм за один проход).
4. Травление меди в кислотных растворах для удаления окалины.
5. Волочение заготовок диаметром 5 – 10 мм на диаметр 0,1 – 1,5 мм (0,5 – 2,5 мм за один проход).
6. Отпуск при 750 °С в течение 2 – 2,5 часов после одного – двух проходов.

Разработка новой технологии позволяет устранить ряд операций, по сравнению с существующей технологией, связанных с литьем, механической и термической обработкой вайербаров.

Основные результаты работы нашли промышленное применение на Опытном заводе НТУ “ХПИ” при плавке и обработке вторичной меди.

Ключевые слова: горизонтальное непрерывное литье, расплав, вторичная медь, параметры литья, электропроводность, раскисление, кристаллизатор.

SUMMARY

Zhurilo A. G. Production technology of qualitatively continuous casting of small sections from secondary copper with the use of the developed copper melting process. – Manuscript.

Thesis for submitting a Technical science candidate degree on specialty 05. 16. 04 – Foundry production.- Physico-technological Institute of Metals and Alloys of NAS of Ukraine, Kiyv, 2003.

This thesis describes the development of melting and treatment for the smelt of secondary copper for the manufacturing bars with 55 Siemens conductance and more using the horizontal continuous casting. The thesis proposes a new technology for the production of a cable-conductor product from secondary copper based on horizontal continuous casting that consists of 4 stages namely:

- melting secondary copper with an exposed mirror of metal (copper includes less than 0,15% of oxygen);
- flux melting metal (flux consists of: soda, quartz sand, borax (1:4,5:4,5)), the results of copper includes less than 0,05% of oxygen;
- the treatment of molten copper by argon and then deoxidizing by an alloy of “lithium-calcium” composition (50% per lach), the results of copper have density of 8940 kg/m^3 , 58 Siemens electroconductivity (then flow rate of argon then being $0,8 \text{ m}^3/\text{t}$ copper);
- horizontal continuous casting with the following parameters:
 - velocity of casting – $0,48 \text{ m/min}$;
 - space for drawing – 40 mm ;
 - time for drawing – $4 - 6 \text{ s}$;
 - time for pause – $5 - 6 \text{ s}$;
 - the angle of mould inclination to horizon – 15° .

The horizontal continuous casting has been shown to offer many advantages over wirebarce casting. The basic results of the work have found industrial implementation into the melting and treatment of secondary copper.

Key words: secondary copper, horizontal continuous casting, mould, casting, electroconductivity, deoxidizer.