

О.М. Смірнов¹, д-р техн. наук, проф., зав. відділу, e-mail: stalevoz@i.ua, <https://orcid.org/0000-0001-5247-3908>,
Web of Science ResearcherID: N-1890-2017

А.В. Нарівський¹, чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф., директор, e-mail: av.narivskii@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0002-1596-6401>, Web of Science ResearcherID: AAE-8282-2022

В.С. Ухін², канд. техн. наук, інженер з патентно-винахідницької роботи, e-mail: ukhinvladimir@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0003-3560-4130>, Web of Science ResearcherID: P-9805-2015

В.О. Туник¹, інженер, e-mail: vladimir.tunik@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-3777-5202>

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

²ТОВ «Шеффілд Рефракторіс Україна» (Дніпро, Україна)

Ефект вмісту фосфору в мідних сплавах, що використовуються для кристалізаторів машин безперервного лиття заготовок

Одним із ключових елементів, що визначає технічний рівень та експлуатаційні можливості кристалізатора машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ), є комплекс фізико-механічних властивостей міді або мідних сплавів, що використовуються для його виготовлення. В роботі проведено комплексну оцінку можливості отримання високо-кондиційних мідних плит для кристалізаторів машини безперервного лиття заготовок на базі вітчизняних технологій та обладнання під час використання рафінованої міді. Особливу увагу приділяли потребі оптимізації хімічного складу мідного сплаву в більш вузькому діапазоні значень хімічних елементів. Аналіз досліджень показує, що використовувані на даний момент для виготовлення кристалізаторів МБЛЗ мідні сплави мають достатньо широкий діапазон коливань основних експлуатаційних властивостей, а саме теплопровідності (260–390 Вт/(м·К)) і температури знеміцнення (250–700 °С). Проте більшості використовуваних сплавів притаманні більш вузькі межі коливань допустимих значень, що складають для теплопровідності 340–390 Вт/(м·К), а для температури знеміцнення 300–370 °С і суттєво залежать від вмісту домішок у мідному сплаві. Узагальнюючи графічні залежності, слід припустити, що раціональний вміст фосфору у сплаві знаходиться в інтервалі 40–120 ррт. При цьому теплопровідність сплаву буде в інтервалі 370–400 Вт/(м·К), температура знеміцнення становитиме 410–440 °С, а температура початку рекристалізації 370–400 °С. Крім того, такий інтервал вмісту фосфору технологічно можливо зберегти під час відливки заготовок. Також показано, що нормалізаційний відпал після холодної деформації в інтервалі температур 320–350 °С здатний підвищити теплопровідність сплаву на 1–2 %. В результаті проведених досліджень встановлено оптимальні межі вмісту фосфору в міді вогневого рафінування, що забезпечують рівень її фізико-механічних властивостей не нижче показників, характерних для сплавів, отриманих з катодної міді. Проте, крім фосфору, на властивості матеріалу, виготовленого з рафінованої міді, можуть впливати інші домішки сплаву, вміст яких відрізняється від значень, характерних для сплавів, отриманих з катодної міді. Тому подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення їх комплексного впливу на фізико-механічні властивості рафінованих сплавів.

Ключові слова: машина безперервного лиття заготовок (МБЛЗ), мідь вогневого рафінування, матеріал для кристалізаторів, вміст фосфору, температура знеміцнення, температура початку рекристалізації, фізико-механічні властивості.

Вступ. Ефективність функціонування машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) значною мірою залежить від експлуатаційних показників роботи кристалізаторів. Найважливішим технологічним фактором при оцінці працездатності кристалізатора є його здатність забезпечувати інтенсивне відведення тепла від заготовки до охолоджувальної води. До найважливіших експлуатаційних показників відноситься тривалість роботи кристалізатора, яка зазвичай залежить від зносостійкості робочих поверхонь плит, що, як правило, мають спеціальне захисне покриття, а також здатність зберігати геометричну форму внутрішньої порожнини (без деформації плит) протягом всього циклу розливання [1]. Відповідно, одним із ключових елементів, що визначає технічний рівень та експлуатаційні можливості кристалізатора МБЛЗ, є комплекс фізико-механічних властивостей, що використовуються для його виготовлення міді або мідного сплаву. При цьому процес виготовлення кристалізаторів вимагає забезпечення високого рівня виробництва. Тим часом вітчизняні технології промислового виробництва плит для кристалізаторів, що застосовуються в цілому, значно поступаються закордонним аналогам. Це вимагає їх удосконалення на основі більш глибокого розуміння зв'язку дефектів безперервнолитої заготовки з конструктивними параметрами кристалізатора МБЛЗ. Порівняння фізико-механічних властивостей мідних сплавів плит кристалізаторів представлено в табл. 1.

Метою роботи є комплексна оцінка можливості отримання високоякісних мідних плит для кристалізаторів МБЛЗ на базі вітчизняних технологій та обладнання під час використання рафінованої міді. При цьому особливе значення має необхідність оптимізації хімічного складу мідного сплаву в більш вузькому діапазоні значень хімічних елементів.

Результати дослідження та їх обговорення.

Оптимізація хімічного складу металу за критерієм теплопровідності розглянута у роботі [2]. Встановлено, що для забезпечення оптимальних показників теплопровідності та порога зміцнення доцільно забезпечувати наявність у сплаві залишкового вмісту олова, срібла та нікелю в межах, зазначених у табл. 1. Що ж стосовно фосфору, необхідно виконати комплекс додаткових досліджень, вкладених у визначення його оптимального вмісту у присутності відомого вмісту інших легуючих елементів. Фосфор відноситься до домішок міді, які утворюють із нею хімічні сполуки. Гранична розчинність фосфору у твердій міді при евтектичній температурі 714 °С становить 1,7 %.

Фосфор є одним з основних розкислювачів міді, підвищує її рідкоплинність, покращує механічні властивості і сприяє поліпшенню зварюваності. Однак залишок фосфору в міді після розкислення різко знижує її електро- та теплопровідність. При вмісті фосфору в металі 0,013—0,05 % електропровідність міді знижується на 20—30 % і більше [5].

Дослідження причин зниженої пластичності тонких мідних стрічок показало значний вплив малих добавок фосфору на формування мікроструктури.

У роботі [6] встановлено, що рекристалізація міді з низьким вмістом фосфору (0,0006 %) починалася вже при 150 °С, тоді як початок рекристалізації міді з вмістом фосфору 0,0029 % відбувався при 300 °С і закінчувався процес при 400 °С. При 350 °С процес рекристалізації у початковій стадії гальмувався.

Після відпалу мідь із низьким вмістом фосфору характеризується утворенням дуже нерівномірної, блокової мікроструктури, яка починає формуватися вже при 150 °С, зберігаючи свої особливості як після відпалу при високих температурах, так і тривалих витримках.

Більш розкислена мідь після завершення процесу

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості низьколегованих мідних сплавів для кристалізаторів МБЛЗ [3, 4]

Марка міді (сплаву)	Вміст легуючого компонента, %	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Температура знеміцнення, °С
БрСр0,1 за ГОСТ 18175-78	Ag — 0,08-0,12	≤ 390*	300-325
БрО0,15 за ТУ	Sn — 0,12-0,17	≤ 350*	400
М1Ф за ГОСТ 859-2001	P — 0,012-0,04	335-380	300-375
М2Р за ГОСТ 859-2001	P — 0,005-0,06	260-400	250-375
Cu-GS (фірма KME GmbH)	P — 0,03	340	350
CuAg-GS (фірма KME GmbH, VAI)	Ag — 0,09; P — 0,006	377	370
Elbodur-G (фірма KME GmbH)	Cr — 0,65; Zr — 0,1	355	700
CuAg0,1 (фірма Saar Metall GmbH)	Ag — 0,08-0,12	386	360
CuCrZr38 (фірма Saar Metall GmbH)	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

Примітка. * У сплавах БрСр0,1 та БрО0,15 вміст фосфору входить у суму домішок і стандартом окремо не регламентується. Теоретично він може становити до 0,1 %, що різко знижує теплопровідність.

рекристалізації при 400 °С і вище має відносно рівномірну та стійку мікроструктуру з тенденцією до її укрупнення. Пластичні властивості такої міді після рекристалізації вищі, ніж у більш чистої міді. Це пояснюється якісною відмінністю структури металу, що сформувалася.

Проведені статистичні дослідження механічних властивостей мідних радіаторних стрічок завтовшки 0,06—0,07 мм після відпалу в печах ЦЕП-290 показали, що глибина видавлювання при випробуваннях методом Еріксена коливається від 5,3 до 8,6 мм ($R_n = 10$ мм) або від 26 до 42 ($R_n = 4$ мм). Це пов'язано з різним формоутворенням мікроструктури у процесі відпалу.

Вивчення залежності механічних властивостей від мікроструктури відпаленої мідної стрічки товщиною 0,3 мм показало, що при низькому вмісті фосфору та утворенні блокової структури значно знижується величина межі міцності, твердості та відносного подовження.

Таким чином, нижня межа за вмістом фосфору повинна забезпечувати одночасно температуру знеміцнення не менше 300 °С при вмісті не менше 30 ppm. При меншому вмісті фосфору можливий розвиток явища «провалу пластичності» [6], а верхня межа його вмісту повинна забезпечувати теплопровідність сплаву близьку до теплопровідності міді (377 Вт/м·К).

При проведенні досліджень було проведено аналіз залежностей електроопору та температури початку рекристалізації для міді електролітичного рафінування, що не містить мікродобавок нікелю, олова та срібла з концентрацією фосфору 0—300 ppm [6, 7].

Основні виробники кристалізаторів використовують матеріал з межею плинності щонайменше 265 МПа. Діаграми зміцнення [6] та довідкові дані [8—12] показують, що для досягнення межі текучості сплаву 265 МПа необхідно забезпечити ступінь його деформації не менше 40 %. Тому для досліджень були обрані зразки з труб і шин довжиною близько 4 м, виготовлені з заготовок діаметром 185 мм, отриманих методом напівбезперервного лиття міді вогневого рафінування.

Зразки відбиралися з 10 різних партій металопroduкції, з яких 2 складалися з електротехнічних шин розміром 6×35 мм і 10×30 мм, з деформацією відповідно на 48 % і 31 %, а 8 — з трубою Ø 22×4 мм, деформованою на 59 %. Шини використовуються для електротехнічних потреб. Вибір їх для досліджень був обумовлений низьким вмістом домішок у електротехнічній продукції. Зразки піддавалися випробуванню на руйнування при температурі 20 °С, а також після відпалу з витримкою 1 год в інтервалі від 200 °С до 550 °С з кроком 50 °С. В точках, що відповідають різкому зниженню межі міцності і твердості, інтервал зменшувався до 25 °С. Окрім випробування на руйнування додатково аналізувалася електропровідність і твердість зразків.

Випробування на твердість проводилися на зразках довжиною 50 мм за ГОСТ 9012 HB1/10 на твердомірі моделі ZHV10 фірми "Zwick/Roell". На цьому ж зразку проводилися випробування на електропровід-

ність вихрострумовим методом за ГОСТ 27333 приладом Sigma Test 2.069 фірми "Foerster Instruments" при частоті струму 60 кГц. Для оцінки впливу хімічного складу мідного сплаву на теплопровідність матеріалу використовувався показник електропровідності.

Хімічний склад сплаву визначали на попередньо механічно обробленій поверхні зразка з шорсткістю не більше Ra 2.5 атомно-емісійним методом в середовищі аргону на приладі ARL4460 з цифровим іскровим генератором виробництва швейцарської фірми "TERMO ARIEL". Кожен зразок тестували 3 рази і результати усереднювали.

Випробування на руйнування виконувалися на руйнівній машині IP5113-100-11 з програмно-технічним комплексом, силою 10 т. Для шин за ГОСТ1494 (із шини вирізався галтель з шириною робочої частини 20 мм при загальній довжині зразка 250 мм), а випробування труб здійснювалися на зразках довжиною 250 мм шляхом руйнування цілком за ГОСТ.10006. Теплопровідність матеріалу для виготовлення кристалізатора експериментально визначити складно. Простіше і точніше її можна визначити шляхом перерахунку значень електропровідності або питомого електричного опору за номограмою Відемана — Франца в показники теплопровідності [10—12].

Після визначення експериментальних параметрів, для кожної партії будувалися криві знеміцнення, визначалася температура знеміцнення і температура початку рекристалізації.

За температуру знеміцнення приймалася температура годинного відпалу, що відповідає половині падіння властивостей міцності, зокрема міцності і твердості, між максимальним і мінімальним її значенням. За температуру початку рекристалізації приймалася температура, що відповідає 10 % падіння властивостей міцності. Вміст основних елементів у досліджених зразках сплавів, температури знеміцнення та теплопровідність представлені в табл. 2.

За результатами досліджень були побудовані залежності, які представлені на рисунку. Залежність теплопровідності від вмісту фосфору отримана для не відпаленого металу з урахуванням впливу попереднього наклепу. Залежність теплопровідності, а також температур знеміцнення за міцністю та твердістю від вмісту фосфору в мідному сплаві (рисунок) описується відповідними рівняннями регресії (1—3).

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

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

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

Аналіз даних табл. 1 показує, що використовувані на даний момент для виготовлення кристалізаторів МБЛЗ мідні сплави мають достатньо широкий діапазон коливань основних експлуатаційних властивостей, а саме теплопровідності (260—390 Вт/(м·К)) і температури знеміцнення (250—700 °С). Проте більшості використовуваних сплавів притаманні більш вузькі межі коливань допустимих значень, що скла-

дають для теплопровідності 340—390 Вт/(м·К), а для температури знеміцнення 300—370 °С і суттєво залежать від вмісту домішок у мідному сплаві.

Узагальнюючи графіки залежностей, представлені на рисунку, слід припустити, що раціональний вміст фосфору у сплаві знаходиться в інтервалі 40—120 ppm. При цьому теплопровідність сплаву буде в інтервалі 370—400 Вт/(м·К), температура знеміцнення становитиме 410—440 °С, а температура початку рекристалізації 370—400 °С. Крім того, такий інтервал вмісту фосфору технологічно можливо зберегти під час відливки заготовок.

Додатково встановлено, що нормалізаційний відпал після холодної деформації в інтервалі температур 320—350 °С здатний підвищити теплопровідність сплаву на 1—2 %.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлені оптимальні межі вмісту фосфору в міді вогневого рафінування, що забезпечують рівень її фізико-механічних властивостей не нижче показників, характерних для сплавів, отриманих з катодної міді. Проте, крім фосфору, на властивості матеріалу, виготовленого з рафінованої міді, можуть впливати інші домішки сплаву, вміст яких відрізняється від значень, характерних для сплавів, отриманих з катодної міді. Тому подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення їх комплексного впливу на фізико-механічні властивості рафінованих сплавів.

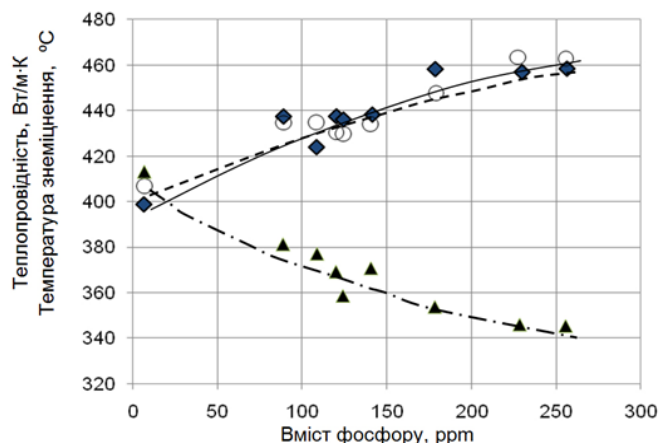
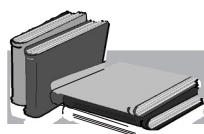


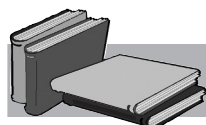
Рис. Залежність температури знеміцнення та теплопровідності від вмісту фосфору в сплаві:
♦ — знеміцнення за міцністю; □ — знеміцнення за твердістю;
▲ — теплопровідність



ЛІТЕРАТУРА

- Смірнов О.М., Куберський С.В., Штепан Є.В. Безперервне розливання сталі. Алчевськ: ДонДТУ, 2010. 520 с.
- Смирнов А.Н., Шутлов І.В., Спиридонов Д.В., Куберський С.В., Смирнов Е.Н. Оценка физико-механических свойств рафинированной меди как материала для рабочих стенок кристаллизаторов МНЛЗ. *Сбор. науч. трудов*. Вып. № 35. Алчевск: ДонГТУ, 2011. С. 114—122.
- Brower J.K., Powers M.J., Rapp K.D. New developments and the versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liner. *Proceedings of Continuous Casting Conference'08. Linz, May 26-27, 2008*. Vienna: Siemens AG, 2008. 10 p.
- Николаев А.К., Ашихмин Г.В. Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков. *Цветная металлургия*. 2003. № 11. С. 28—36.
- Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Медь вторичная. Донецк: ДонНТУ, 2006. 416 с.
- Шинкаренко П.С., Савенков Ю.Д., Кваченюк Н.Е. Комплекс огневого рафинирования меди на ОАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов». *Металл*. 2007. № 3. С. 60—62.
- Arderiu O.G., Properzi G. Continuous Copper Rod Production from 100 % Scrap. *Proc. 65th Annual Convention of the Wire Association International. Atlanta, Georgia, USA, March 1995*. Wire Journal International, 1996. P. 75—82.
- Сысоева А.И., Агужен А.Я., Бравая В.В., Еловских Е.Н. Исследования структуры и свойств ленты и проволоки из меди и латуни. *Цветные металлы*. 1994. № 12. С. 58—60.
- Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Металлургия цветных металлов. Донецк: ДонНТУ, 2007. 462 с.
- Thomas B.G. Continuous casting: Complex Models. *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier Science Ltd. Vol. 2. 2001. P. 1599—1609.
- Савенков Ю.Д., Дубоделов В.И., Шпаковский В.А., Кожанов В.А., Штепан Е.В. Рафинированная медь Украины. Днепрпетровск: АРТ-ПРЕСС, 2008. 176 с.
- Найдек В.Л., Наривский А.В. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов. Киев: Наукова думка, 2008. 183 с.

Надійшла 27.05.2024



REFERENCES

1. Smirnov, O.M., S.V. Kuberskiy, S.V., Shtepan, Ye.V. (2010). Continuous pouring of steel. Alchevsk: DonDTU [in Ukrainian].
2. Smirnov, A.N., Shutov, I.V., Spiridonov, D.V., Kuberskiy, S.V., Smirnov, Ye.N. (2011). Evaluation of the physical and mechanical properties of refined copper as a material for the working walls of crystallizers of the CCM. Collection of scientific works, iss. 35, Alchevsk: DonDTU, 114-122 [in Russian].
3. Brower, J.K., Powers, M.J., Rapp, K.D. (2008). New developments and the versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liner. *Proceedings of Continuous Casting Conference'08. Linz, May 26-27, 2008*. Vienna: Siemens AG, 10 p.
4. Nikolayev, A.K., Ashikhmin, G.V. (2003). Application of heat-resistant copper alloys in continuous casting molds. *Tsvetnaya metallurgiya*, 11, 28-36 [in Russian].
5. Bredikhin, V.N., Manyak, N.A., Kaftanenko, A.Ya. (2006). Copper secondary. Donetsk: DonNTU [in Russian].
6. Shinkarenko, P.S., Savenkov, Yu.D., Kvachenyuk, N.Ye. (2007). Copper fire refining complex at the Artemovsky Non-Ferrous Metals Processing Plant company. *Metall*, 3, 60-62 [in Russian].
7. Arderiu, O.G., Properzi, G. (1996). Continuous Copper Rod Production from 100 % Scrap. *Proc. 65th Annual Convention of the Wire Association International. Atlanta, Georgia, USA, March 1995*. Wire Journal International, pp. 75-82.
8. Sysoyeva, A.I., Aguzhen, A.Ya., Bravaya, V.V., Yelovskikh, Ye.N. (1994). Research on the structure and properties of tape and wire made of copper and brass. *Tsvetnyye metally*, 12, 58-60 [in Russian].
9. Kolobov, G.A., Bredikhin, V.N., Manyak, N.A., Shevelev, A.I. (2007). Metallurgy of non-ferrous metals. Donetsk: DonNTU [in Russian].
10. Thomas, B.G. (2001). Continuous casting: Complex Models. The Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Oxford: Elsevier Science Ltd., vol. 2, pp. 1599-1609.
11. Savenkov, Yu.D., Dubodelov, V.I., Shpakovskiy, V.A., Kozhanov, V.A., Shtepan, Ye.V. (2008). Refined copper of Ukraine. Dnepropetrovsk: ART-PRESS [in Russian].
12. Naydek, V.L., Narivskiy, A.V. (2008). Improving the quality of castings from aluminum and copper alloys by plasma-reagent processing of their melts. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Received 27.05.2024

Summary

O.M. Smirnov¹, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Head of the Department, e-mail: stalevoz@i.ua, <https://orcid.org/0000-0001-5247-3908>, Web of Science ResearcherID: N-1890-2017

A.V. Narivskiy¹, Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Director, e-mail: av.narivskii@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1596-6401>, Web of Science ResearcherID: AAE-8282-2022

V.Ye. Ukhin², PhD (Engin.), Patent and Invention Engineer, e-mail: ukhinvladimir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3560-4130>, Web of Science ResearcherID: P-9805-2015

V.O. Tunyk¹, Engineer, e-mail: vladimir.tunik@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-3777-5202>

¹*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)*

²*Sheffield Refractories Ukraine, LLC (Dnipro, Ukraine)*

The effect of phosphorus content in copper alloys used for crystallisers of continuous casting machines

One of the key elements defining the technical level and operational capabilities of continuous casting machines (CCM) is the complex of physico-mechanical properties of copper or copper alloys used in its production. The paper provides a comprehensive assessment of the possibility of obtaining high-quality copper plates for CCBC crystallizers based on domestic technologies and equipment using refined copper. Special attention was paid to the need to optimize the chemical composition of the copper alloy within a narrower range of chemical element values. The analysis of the research shows that currently used copper alloys for CCM crystallizer manufacturing have a wide range of fluctuations in the main operational properties, namely thermal conductivity (260-390 W/(m·K)) and solidification temperature (250-700 °C). However, most of the alloys used have narrower fluctuation limits for acceptable values, constituting 340-390 W/(m·K) for thermal conductivity and 300-370 °C for solidification temperature, significantly depending on the impurity content in the copper alloy. Generalizing graphical dependencies, it should be assumed that the rational phosphorus content in the alloy is in the range of 40-120 ppm. In this case, the thermal conductivity of the alloy will be in the range of 370-400 W/(m·K), the solidification temperature will be 410-440 °C, and the recrystallization start temperature will be 370-400 °C. Moreover, such a phosphorus content interval is technologically feasible to maintain during billet casting. It is also shown that normalization annealing after cold deformation in the temperature range of 320-350 °C is capable of increasing the thermal conductivity of the alloy by 1-2 %. As a result of the conducted research, optimal limits of phosphorus content in fire-refined copper were established, ensuring the level of its physico-mechanical properties not lower than the indicators characteristic of alloys obtained from cathode copper. However, besides phosphorus, other alloy impurities, the content of which differs from the values characteristic of alloys obtained from cathode copper, may affect the properties of the material made from refined copper. Therefore, further research will focus on studying their complex impact on the physico-mechanical properties of refined alloys.

Keywords

Continuous casting machine (CCM), fire-refined copper, material for crystallizers, phosphorus content, softening temperature, recrystallization temperature, physical and mechanical properties.