

The investigations of continuous horizontal casting of copper anodes slugs are carried out on the basis of numerical modeling. The dependence of temperature fields of ingot and crystallizer on technological parameters of casting process is established. The technological process and equipping for continuous horizontal casting of bar of copper and alloys on its basis in crystallizer with graphite insert are developed.

*Е. И. МАРУКОВИЧ, ИТМ НАН Беларуси, В. А. МАТОЧКИН, РУП «БМЗ»,
С. Р. ЧУДАКОВ, А. М. БРАНОВИЦКИЙ, В. А. ДЕМЕНТЬЕВ,
Л. В. ЧЕШКО, ИТМ НАН Беларуси*

УДК 621.74.047

НЕПРЕРЫВНОЕ ЛИТЬЕ МЕДНЫХ АНОДОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАЛЛОКОРДА

Металлокорд, применяющийся в качестве основного армирующего материала при производстве автомобильных шин и других резинотехнических изделий, является одним из наиболее востребованных товаров на мировом рынке металлопродукции. На Белорусском металлургическом заводе создан и освоен полный технологический цикл получения металлокорда. Производство металлокорда — сложнейший наукоемкий процесс, в результате которого из литой заготовки сечением 250x300 мм получают стальную проволоку с латунным покрытием диаметром до 0,15 мм, способную выдерживать высокие механические нагрузки.

Процесс получения металлокорда включает в себя следующие стадии: отжиг проволоки диаметром от 0,8 до 3,0 мм в печи патентирования (около 1000 °С); гальваническую обработку в ваннах травления серной кислотой; нанесение медного и цинкового покрытия с последующим их сплавлением в печи диффузии для получения латунного покрытия на стальной проволоке (латунирование проволоки); протяжку на тонком волочении (уменьшение диаметра и получение тонкой нити); свивку тонкой нити в металлокорд с последующим использованием для производства шин.

Медные аноды для нанесения гальванического покрытия производятся в широком ассортименте геометрических параметров (формы и размеров). Выбор медных анодов осуществляется в соответствии с конфигурацией ванны, электрическим оборудованием и другими параметрами конкретной установки и процесса меднения, что позволяет оптимизировать качество продукции, производительность процесса и минимизировать количество отходов. Основными требованиями, предъявляемыми к медным анодам, являются химический состав, размер и форма анода (шаро-

вые, цилиндрические, полосы и т.д.), кристаллическое строение анода, чистота поверхности, точность геометрических размеров.

Медные аноды получают как непосредственно литьем, так и методом пластической деформации. Широко используется для производства медных анодов непрерывное горизонтальное литье [1]. В процессе плавки производится постоянный контроль химического состава расплава меди. Чтобы исключить попадание шлаков и неметаллических включений в слиток, подвод металла в зону кристаллизации осуществляется из нижней части ванны с расплавом. Для кристаллического строения непрерывнолитой полосы характерно увеличение размера зерна от поверхности слитка к центру. Для обеспечения равномерности растворения медного анода в гальваническом производстве необходимо обеспечить кристаллическую однородность. В настоящее время медные аноды на РУП «БМЗ» поставляют из-за рубежа, причем только анодов размером 12x80x500 мм используется 174 т в год.

В ИТМ НАН Беларуси разработаны оборудование и технологический процесс изготовления литых и горячекатаных медных анодов с применением 30–40% металлических отходов гальванического производства РУП «БМЗ» (таких отходов образуется на заводе до 70 т в год). В состав оборудования по производству заготовок для литых анодов входят индукционная канальная печь, сборный кристаллизатор с медными водоохлаждаемыми пластинами и графитовой фильерой, тянущая клеть с приводом, система вторичного охлаждения.

Процесс получения заготовок для литых и горячекатаных анодов включает в себя следующие стадии: подготовку шихтовых материалов, плавку шихты в индукционной канальной печи в восста-

новительной атмосфере, получение непрерывно-литой заготовки необходимого поперечного сечения направленным затвердеванием в кристаллизаторе с графитовой фильерой.

Шихтовые материалы готовили следующим образом. Катодную медь рубили на мерные заготовки шириной 100–150 мм. Отходы медных анодов укладывали слоями в ванну из нержавеющей стали и заливали 10%-ным раствором питьевой соды, уровень раствора доводили до 50–70 мм выше уровня отходов. После выдержки металли-

ческих отходов в растворе в течение 1 сут отходы извлекали из ванны, производили зачистку щеткой поверхности от шлама и промывку в проточной воде или многократным окунаем в ванну с чистой водой. Очищенные металлические отходы подвергали естественной сушке на воздухе в течение 1 сут и затем прокаливали при 110 °С в термической печи в течение 1 ч.

Химический состав медных анодов, согласно требованиям стандартной спецификации завода, приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Ag+Cu, %, не менее	Примеси, %, не более										
	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O	Zn	P
99,975	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,015	0,001	0,0005

В качестве шихты при производстве литых и горячекатаных медных анодов применяли медь ка-

тодную и металлические отходы (огарки анодов), химический состав которых приведен в табл. 2.

Таблица 2.

Примеси, %	P	Fe	S	Zn	Ni
Медь катодная	0,0006–0,0009	0,002	0,0009–0,0012	0,001	0,001
Металлические отходы	0,0016–0,003	0,0043–0,0054	0,0007–0,001	0,005	0,005

Плавку меди осуществляли в специальной канальной печи под слоем 50–100 мм древесного угля. Уголь перед подачей в печь прокаливали при температуре 700–750 °С. В качестве футеровки печи использовали кварцит фирмы SP MINERALS Oy Ab (Финляндия) следующего химического состава: SiO₂ – 99,0–99,4%; Al₂O₃ – 0,25–0,5; K₂O – 0,06; Fe₂O₃ – 0,03–0,05%. В качестве связующего использовали буру (2% от массы кварцита). Температуру расплава меди поддерживали в интервале 1200–1240 °С.

Одним из основных узлов машины непрерывного литья является кристаллизатор, состоящий из графитовой фильеры (рис. 1), помещенной между водоохлаждаемыми пластинами. Толщина верхней и нижней графитовых пластин кристаллизатора равна 15 мм, боковых – 30 мм. Размеры паза А в графитовой фильере составляли для литых анодов 12x80 мм, для горячекатаных – 17x80 мм. Для уменьшения усилия вытяжки края рабочей поверхности кристаллизатора выполняли закругленными радиусом 2 и 6 мм для литых анодов и 8,5 мм для горячекатаных. Для обеспечения плотности соприкосновения между графитовой фильерой и водоохлаждаемыми пластинами кристаллизатора использовали графитовую пасту. Для равномерности тепловода боковые поверхности теплоизолировали асбестом и огнеупорными замазками.

Формирование микроструктуры и качество медного анода в значительной мере зависят от тепловых условий его формирования. Для выявления тепловых особенностей формирования заготовок использовали математическую модель [2, 3], уравнение теплопроводности решали в трехмерной постановке методом конечных разностей. Для определения коэффициентов теплоотдачи использовали алгоритм, аналогичный [4]. Для границы отливка – графит в зоне плотного контакта коэффициенты теплоотдачи составляли 5000 Вт/(м²·град), при наличии зазора – 1000 Вт/(м²·град). В промежуточных точках они рассчитывались на основе линейной интерполяции. Коэффициент теплоотдачи на границе графит – медный корпус кристаллизатора брался равным 15000 Вт/(м²·град). Коэффициенты теплоотдачи на боковых поверхностях без водяного охлаждения и в зоне вторичного охлаждения

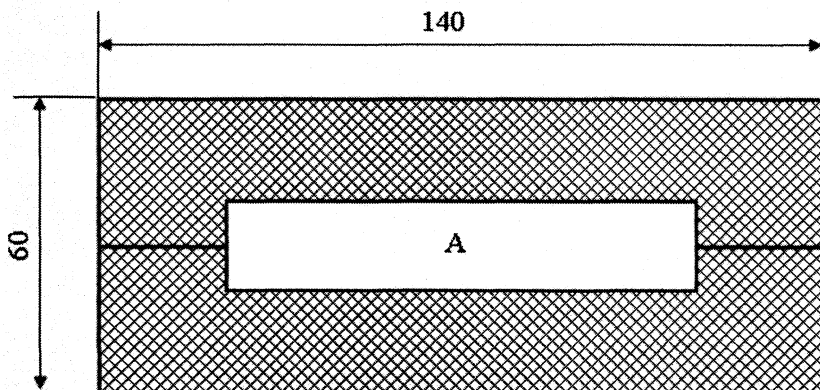


Рис. 1. Графитовая фильера

воздухом равны $100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$. Значение коэффициента теплоотдачи на границе вода–кристаллизатор брали равным $3000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$. Для проведения расчетов использовали теплофизические коэффициенты [5].

Исследовали влияние геометрических параметров графитовой фильеры, температуры расплава и режима литья на качество медных анодов.

Графитовые фильеры использовали следующих длин: 210, 240, 270 мм, водоохлаждаемая часть – 180 мм. При этом неохлаждаемая часть составляла соответственно 30, 60 и 90 мм. Температура перегрева расплава меди составляла $150 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве охлаждающей жидкости в кристаллизаторе использовали воду температурой $26\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$. В кристаллизатор вводили медную затравку, соединенную другим концом с вытягивающим устройством.

Эксперименты проводили с целью получения образцов заготовок и уточнения значений коэф-

фициентов теплоотдачи на границах отливка–кристаллизатор. Исследовали влияние скорости литья и температуры охлаждающей жидкости на структуру медных анодов. Скорость литья варируют в пределах $100\text{--}220 \text{ мм}/\text{мин}$ за счет длины рывка (от 2 до 10 мм) и времени остановки (от 0,7 до 7 с).

На рис. 2 показано расположение изотерм в конце цикла остановки в продольном сечении графитовых пластин и слитка при шаге вытяжки 6 мм для различных скоростей вытяжки, высота отливки равна 17 мм. Как видно из рисунка, при уменьшении скорости литья ниже $0,1 \text{ м}/\text{мин}$ (рис. 2, в) фронт кристаллизации смещается в неохлаждаемую часть кристаллизатора, что может привести к намерзанию металла на торцевой части графитовой фильеры и прекращению процесса литья. При увеличении скорости литья выше $0,24 \text{ м}/\text{мин}$ (рис. 2, а) температура отливки на выходе из кристаллизатора превышает $600 \text{ }^\circ\text{C}$,

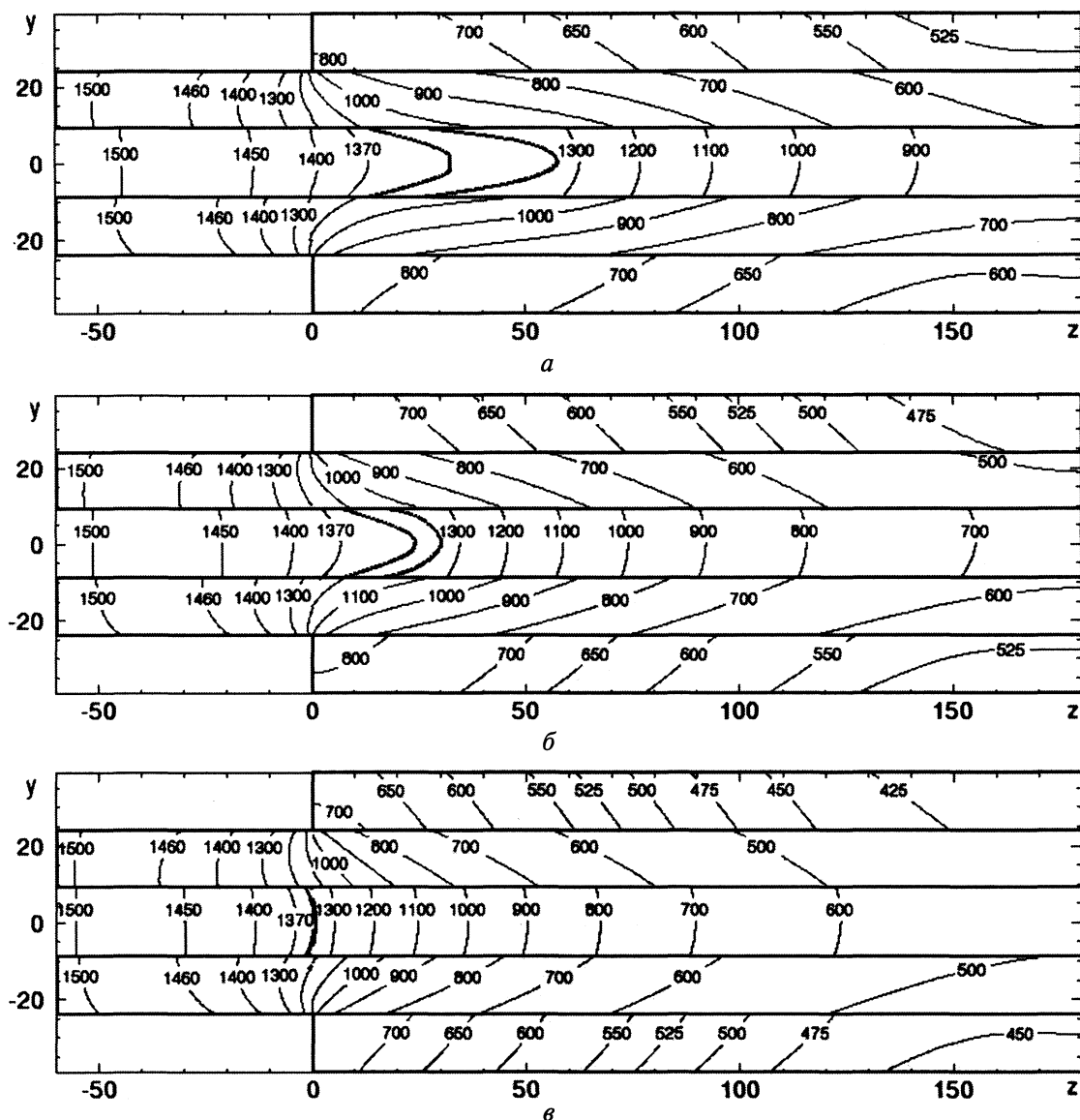


Рис. 2. Расположение изотерм в конце цикла остановки в продольном сечении графитовых пластин и слитка при шаге вытяжки, равном 6 мм: а – скорость литья равна $0,24 \text{ м}/\text{мин}$; б – $0,17$; в – $0,1 \text{ м}/\text{мин}$

что будет приводить к интенсивному образованию окалины на поверхности отливки и ухудшению качества ее поверхности. Как показывают расчеты, увеличение шага вытяжки от 2 до 10 мм приводит к небольшому разогреву отливки.

На рис. 3 показан вид лунки отливки высотой 12 мм в зависимости от протяженности неохлаждаемой зоны кристаллизатора при шаге вытяжки, равном 10 мм и скорости литья 0,17 м/мин. Так, при длине неохлаждаемой зоны 90 мм начальная корка слитка начинает формироваться уже в неохлаждаемой зоне кристаллизатора. Из рисунка также видно, что увеличение длины неохлаждаемой зоны кристаллизатора приводит к расширению области кристаллизации отливки. На практике при длине неохлаждаемой части фильеры 30 мм возникают трудности герметизации узла кристаллизатор–

печь, а также возможно затекание расплава меди между футеровкой и графитовой фильерой с образованием дополнительных областей кристаллизации, что отрицательно влияет на качество анодов. Поэтому дальнейшее уменьшение длины неохлаждаемой части кристаллизатора нецелесообразно. Как показывают расчеты, оптимальной является длина неохлаждаемой зоны в пределах 50–70 мм. Изменение температуры поверхности слитка по длине в центральном продольном сечении при шаге вытяжки, равном 6 мм, для различных скоростей вытяжки показано на рис. 4. Так, увеличение скорости литья от 0,1 до 0,24 м/мин приводит к повышению температуры поверхности слитка на выходе из кристаллизатора от 300 до 500 °С, при этом температуры нижней и верхней поверхностей слитка различаются незначительно (не более 10 °С).

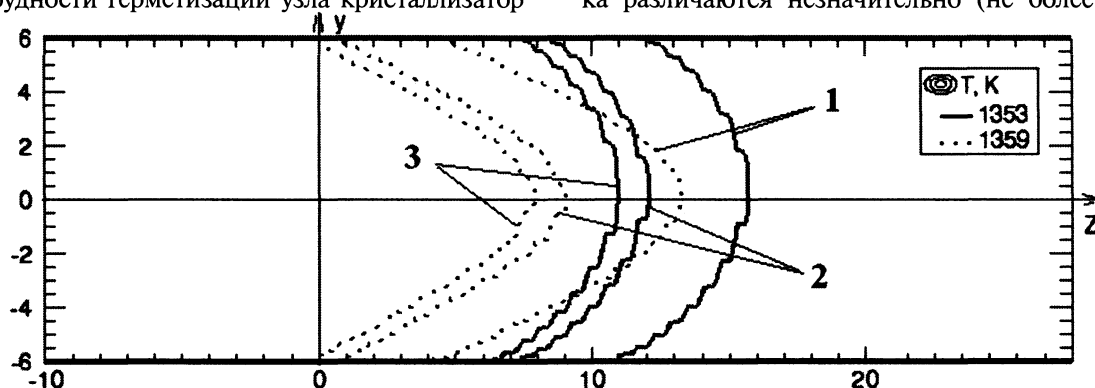


Рис. 3. Вид лунки слитка в зависимости от протяженности неохлаждаемой зоны кристаллизатора при шаге вытяжки 10 мм и скорости литья 0,17 м/мин: 1 – длина неохлаждаемой зоны 30 мм; 2 – 60; 3 – 90 мм

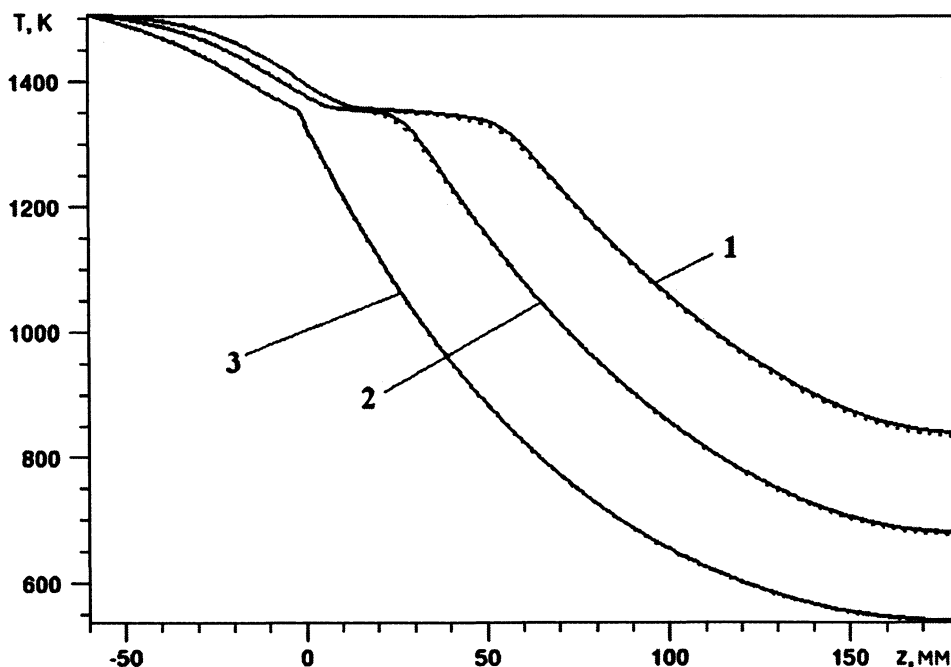


Рис. 4. Изменение температуры поверхности слитка по длине при шаге вытяжки, равном 6 мм: 1 – скорость литья равна 0,24 м/мин; 2 – 0,17; 3 – 0,1 м/мин

При экспериментальном исследовании процесса литья медных анодов понижение скорости ниже 0,1 м/мин в ряде случаев приводило к образованию трещин по шагу литья на повер-

хности анода, что обусловлено смещением зоны кристаллизации в зону графитовой фильеры с увеличенными за счет адгезии расплава размерами.

Повышение скорости литья от 0,1 до 0,22 м/мин приводило к увеличению температуры слитка на выходе из кристаллизатора и ухудшению качества его поверхности за счет образования окалины. Понижение температуры охлаждающей жидкости приводило к смещению фронта кристаллизации в сторону ванны с расплавом и затвердеванию меди на торце графитовой фильеры.

Полученные образцы подвергали прокатке с предварительным нагревом в термической печи до 740–750 °С. Размеры заготовок медных анодов до прокатки составляли 17x80x450 мм, после

прокатки и обрезки – 11,5x75x500 мм. На рис. 5 показаны образцы макроструктуры торцового среза заготовок анодов. Непрерывнолитый образец размером 17x80 мм (рис. 5, а) имеет грубую макроструктуру, ориентированную от рабочей поверхности к центру отливки. Образец размером 12x80 мм (рис. 5, б) лишь частично сохранил ориентацию кристаллов от рабочей поверхности к центру отливки, размер зерна существенно уменьшился. Горячекатаный образец (рис. 5, в) размером 11,5x75,0 мм имеет мелкодисперсную структуру по всему поперечному сечению.

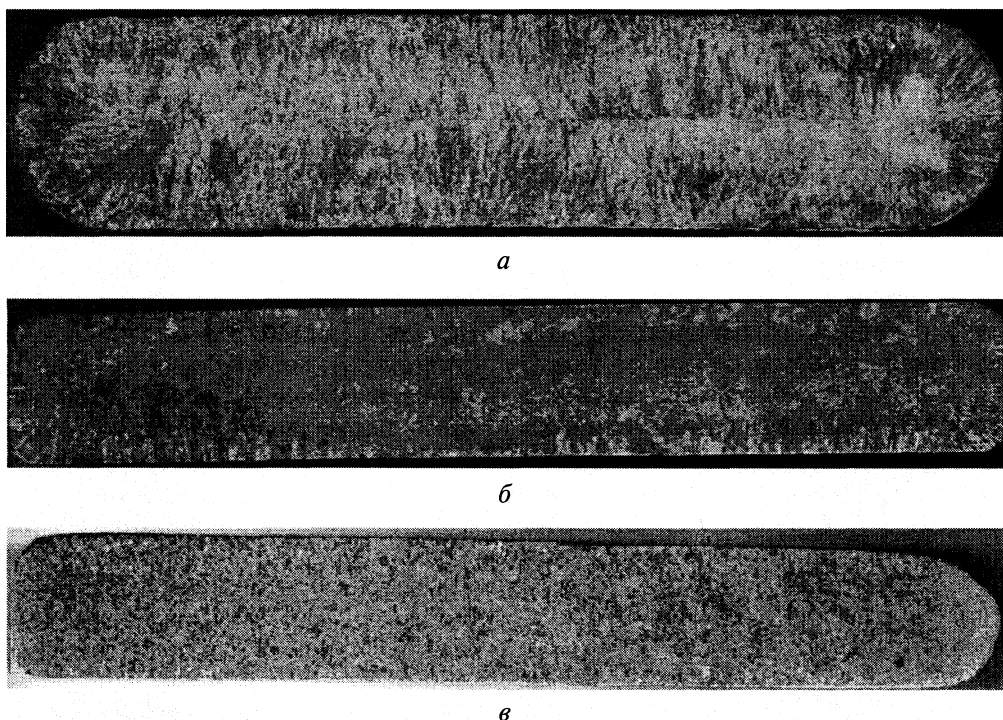


Рис. 5. Макроструктуры торцового среза заготовок анодов: а – непрерывнолитый образец размером 17x80 мм; б – непрерывнолитый размером 12x80 мм; в – горячекатаный размером 11,5x75,0 мм

Химический состав полученных заготовок медных анодов показал увеличение содержания серы по сравнению с химическим составом отходов гальванического производства, что, по-

видимому, связано с применением древесного угля в качестве защитного слоя для расплава меди. Результаты входного контроля приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Элемент	Содержание, %, не более				
	требования стандартной спецификации РУП «БМЗ»	результаты входного контроля			
		12x80x500 мм	11,5x75x500мм	12x82x500мм	12x75x500 мм
Fe	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003
S	0,002	0,0026	0,0014	0,0012	0,0013
O	0,015	0,0025	0,0024	0,0013	0,0015
P	0,0005	0,001	0,0007	0,0007	0,0007

Принятые технические решения не позволили на данном этапе получить аноды с химическим составом, соответствующим техническим требова-

ниям стандартной спецификации завода в связи с высоким содержанием примесей в отходах, поставленных заводом.

Таким образом, на основе теоретико-экспериментальных исследований установлены зависимости, показывающие изменение тепловых условий формирования отливки от технологических параметров процесса литья. Определены параметры вытяжки, при которых процесс литья устойчив. Разработаны технологический процесс и оборудование для непрерывного горизонтального литья полосы из меди и сплавов на ее основе в кристаллизатор с графитовой вставкой. Получены опытные образцы литых и горячекатаных медных анодов. Проведенные в заводских условиях испытания образцов показали степень выработки и срок службы полученных анодов на уровне серийно используемых.

Литература

1. Тэн Э.Б., Марукович Е.И., Чудаков С.Р. Адекватность технологий плавки и литья бескислородной

меди современным требованиям // *Литье и металлургия*. 2005. №2. Ч. 1. С. 170–174.

2. Marukovich E.I., Branovitsky A.M. Three-dimensional thermal model of solidification of continuous casted rectangular billets // *The 4-rd International Conference Simulation, Designing and Control of Foundry Processes 25–26 November 1999, Krakow, Poland*.

3. Марукович Е.И., Брановицкий А.М. Трехмерная тепловая модель процесса непрерывного литья прямоугольных биметаллических заготовок // *Докл. НАН Беларуси*. 2001. Т. 45. №2. С. 127–132.

4. Брановицкий А.М., Станюленис Ю.Л., Лебединский Ю.А. Уточнение коэффициентов теплопередачи для решения задачи затвердевания цилиндрических непрерывнолитых заготовок с использованием экспериментальных температурных данных кристаллизатора в установленном режиме литья // *Литье и металлургия*. 2005. №1. С. 91–93.

5. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: Атомиздат, 1968.