



The device, preventing mixing of insufficiently refined melt with refined one, and also device for continuous blowout of liquid copper by inert gas in melting furnace-mixer is worked out.

Э. Б. ТЕН, Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет), Москва,
Е. И. МАРУКОВИЧ, С. Р. ЧУДАКОВ, ИТМ НАМ Беларуси

УДК 621.74

АДЕКВАТНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЙ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ СОВРЕМЕННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ

Бескислородную медь используют в различных областях техники. Поэтому и предъявляемые к ней требования сильно различаются. Так, в зависимости от марки (сорта) бескислородной меди требования по общему содержанию примесей могут отличаться в 3 раза (от $\leq 0,01$ до $\leq 0,03\%$). Также различаются ограничения по содержанию в меди отдельных примесей — по Bi, Sb, As, Ni, Sn и S в 2 раза, по Zn — в 3 раза, а по P, Fe и Pb — в 4 раза. При этом абсолютные допустимые содержания примесей колеблются для высокосортных марок бескислородной меди от 0,0005 до 0,001%, для низкосортных — от 0,002 до 0,004%.

Содержание кислорода в бескислородной меди, согласно ГОСТ 859-2001, не должно превышать 0,0010% в марках М006 и М06 и 0,0030% — в марке М016. В нестандартной бескислородной меди, используемой в электронной технике, содержание кислорода регламентируют ниже 0,0005%, а электропроводность ее должна составлять не менее 104–105% по IACS. Обеспечить такие высокие требования возможно только при очень низких концентрациях растворенных примесей. Поэтому наряду с ограничением содержания перечисленных выше примесей в такой меди необходимо ограничить содержание и других примесей, в частности Si, Ti, Co, Mn, Al, Mg и др., которые оказывают существенное отрицательное влияние на электропроводность меди.

Кроме того, для производства конечной продукции, особенно в виде тонкой фольги и тонкой проволоки методами прокатки и волочения, бескислородная медь в литом состоянии должна иметь высокие технологические свойства. Это обеспечивается лишь при высокой чистоте литого металла по содержанию водорода и неметаллических включений.

Таким образом, получение высококачественных заготовок из бескислородной меди возможно

только при соблюдении ряда условия. Наиболее важными из них являются:

- 1) высокая чистота меди по содержанию металлических и неметаллических примесей;
- 2) раскисление жидкой меди до остаточного содержания кислорода не выше 0,0005 (0,0010)%;
- 3) глубокое рафинирование жидкой меди от растворенного водорода;
- 4) высокая чистота меди по неметаллическим включениям;
- 5) надежная защита готового расплава от внешних факторов окисления и наводороживания и адекватная передача качества расплава от печи до литой заготовки;
- 6) обеспечение высокого уровня и стабильности качества расплава.

Высокую чистоту меди по содержанию металлических и неметаллических примесей, как правило, обеспечивают использованием в качестве исходной шихты чистой катодной меди — с содержанием меди не менее 99,99%.

Полнота выполнения других условий зависит от принятой технологии плавки и литья. Поэтому в работе выполнена оценка соответствия этим условиям широко применяемых технологических процессов производства заготовок из бескислородной меди [1–7]. Рассматривали следующие варианты:

1. Открытая моноагрегатная плавка и вертикальное полунепрерывное литье.
2. Открытая плавка дуплекс-процессом (с использованием плавильной печи и миксера) и вертикальное полунепрерывное литье.
3. Открытая плавка дуплекс-процессом и вертикальное непрерывное литье.
4. Вакуумная плавка и наполнительное литье в изложнице.
5. Открытая моноагрегатная плавка и горизонтальное непрерывное литье (рис. 1).

6. Открытая плавка дуплекс-процессом и горизонтальное непрерывное литье (рис. 2).

7. Открытая моноагрегатная плавка в 2-камерной печи и горизонтальное непрерывное литье (рис. 3).

При анализе исходили из того, что технологический процесс изготовления заготовок из бескислородной меди включает в себя стадии плавки и литья. На стадии плавки производят подготовку шихты, состоящей из катодной меди и отходов собственного производства (отбор катодов с чистой и гладкой поверхностью, разделку на куски и подогрев), и завалку ее в печь, расплавление шихты и раскисление, рафинирование от газов и неметаллических включений, гомогенизацию и доводку по температуре. На стадии литья реализуется процесс получения заготовок, который может осуществляться как наполнительным литьем, так и полунепрерывным или непрерывным вертикальным и горизонтальным литьем.

Первый вариант плавки не отвечает многим требованиям. Прежде всего это обусловлено наличием перелива готового расплава из печи в кристаллизатор. При этом, несмотря на использование специального переливного устройства и применение защитной среды, не удается полностью исключить вторичное окисление жидкой меди и ее наводороживание. Так, для защиты расплава полость сливного тракта заполняют прокаленным древесным углем и восстановительным (защитным) газом. В частности, в качестве защитной среды применяют генераторный газ [1–6]. Однако он нестабилен по составу. Кроме того, содержит наряду с CO также CO_2 и H_2 , поэтому имеет низкую раскислительную способность и наводороживающий потенциал. В связи с этим эффективность его применения при производстве высококачественной бескислородной меди сомнительна. Необходимость предотвращения вторичного окисления и наводороживания расплава при производстве заготовок из бескислородной меди усложняет конструкцию плавильного агрегата и разливочного устройства. Хотя это позволяет в значительной мере обеспечить воздействие от внешних факторов окисления и наводороживания на расплав, но полностью предотвратить его не удастся. Это особенно существенно при производстве заготовок из бескислородной меди повышенного качества. Поэтому при реализации процесса по первому варианту не обеспечивается адекватная передача качества расплава от печи до литых заготовок, т. е. содержание кислорода и водорода в них всегда будет выше, чем в жидкой меди в печи перед разливкой.

Кроме того, в этом варианте не регламентируется рафинирующая обработка по дегазации и очистке расплава от неметаллических включений. Технологические операции получения кондиционного расплава бескислородной меди осуществ-

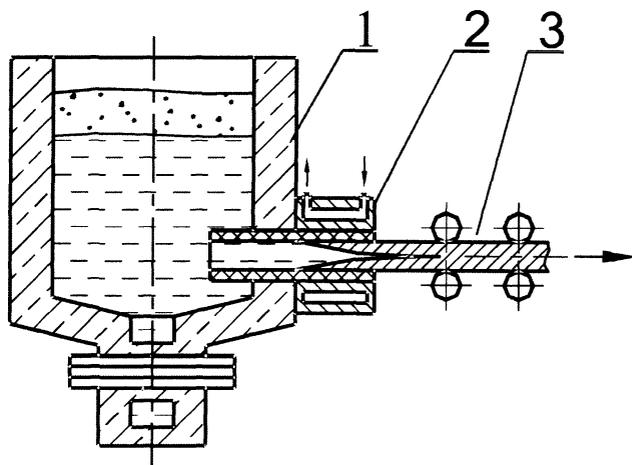


Рис. 1. Открытая моноагрегатная плавка и горизонтальное непрерывное литье: 1 – миксер; 2 – кристаллизатор; 3 – тянущее устройство

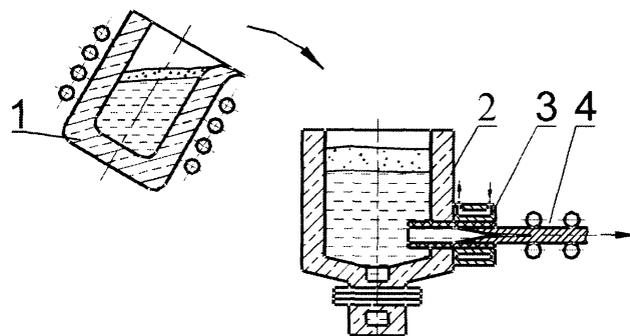


Рис. 2. Открытая плавка дуплекс-процессом и горизонтальное непрерывное литье: 1 – плавильная печь; 2 – миксер; 3 – кристаллизатор; 4 – тянущее устройство

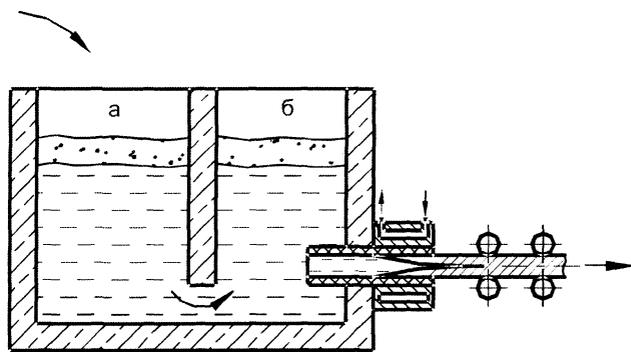


Рис. 3. Открытая моноагрегатная плавка в 2-камерной печи и горизонтальное непрерывное литье

ляются в одной плавильной емкости в последовательном режиме. Поэтому процесс носит циклический характер, а это затрудняет достижение идентичных показателей качества заготовок разных плавков.

Второй вариант плавки представляется более совершенным в сравнении с первым. Процесс приготовления расплава бескислородной меди в этом варианте осуществляется в параллельно-последовательном режиме в плавильной печи и миксере. Поэтому этот вариант имеет некоторые предпосылки для повышения стабильности качества отливаемых заготовок. Кроме того, при дуп-

лекс-процессе плавки можно обеспечить более глубокое рафинирование жидкой меди. Однако второму варианту присущи все прочие недостатки первого варианта. Также сохраняется перелив расплава из миксера в кристаллизатор и не регламентируется рафинирующая обработка по дегазации расплава и очистке его от неметаллических включений.

Третий вариант плавки ввиду осуществления процесса в непрерывном режиме обеспечивает стабильность качества заготовок. Однако в этом варианте сохраняется перелив расплава из миксера в кристаллизатор и технически не предусматривается его рафинирующая обработка в непрерывном режиме. Поэтому не имеет достаточных предпосылок для обеспечения высокого уровня качества заготовок.

Четвертый вариант плавки позволяет гарантированно получать заготовки высокого качества [7], так как в этом случае достигается эффективное рафинирование жидкой меди от водорода. А при проведении плавки с использованием графитовых тиглей достигается, кроме того, высокий уровень рафинирования жидкой меди и от кислорода за счет активизации процесса углеродного раскисления меди. Недостатком этого варианта является высокая доля текущих расходов в себестоимости заготовок. Кроме того, вакуумная плавка трудно совмещается с процессом непрерывного литья. Поэтому этот вариант получения заготовок из бескислородной меди имеет ограниченное применение. Его используют при небольших объемах производства высококачественной продукции.

Пятый вариант плавки (рис. 1) не имеет перелива расплава из печи в кристаллизатор, так как входная часть кристаллизатора непосредственно вставлена в полость печи с расплавом. Это позволяет полностью сохранить в литых заготовках качество жидкой меди, которая достигается в плавильной печи. Поэтому этот вариант имеет хорошие предпосылки для обеспечения стабильности и качества получаемых заготовок [8]. При горизонтальном непрерывном литье кристаллизатор 2 литейной машины совмещен с миксером 1, поэтому перелив расплава из миксера в кристаллизатор исключается. Следовательно, нет необходимости применения сложной и ненадежной системы защиты расплава бескислородной меди от вторичного окисления и наводороживания. Однако этому варианту присущ один существенный недостаток, который связан с тем, что «неочищенный» металл смешивается с очищенным металлом: свежая порция шихты попадает непосредственно в зону размещения кристаллизатора. При этом загружаемые катоды, будучи в твердом состоянии, имеют большую плотность, чем жидкая медь, и потому погружаются вниз в зону размещения кристаллизатора и, будучи «неочищенными», постоянно «загрязняют» расплав, по-

падающий в полость кристаллизатора. Поэтому в этом варианте плавки и литья заготовок имеются объективные недостатки, препятствующие получению высококачественных заготовок из бескислородной меди.

Шестой вариант плавки (рис. 2) имеет важное преимущество в сравнении с предыдущим вариантом, так как процесс плавки катодной меди осуществляют вне разливочной емкости (миксера). Поэтому этот вариант имеет более благоприятные предпосылки для получения высококачественных заготовок из бескислородной меди. Однако проблема получения высококачественных заготовок из бескислородной меди в данном варианте плавки и литья не решается достаточно полно, так как проблема смешивания «неочищенного» металла с очищенным трансформирована на проблему смешивания «недостаточно очищенного» металла с очищенным металлом. Несмотря на кажущуюся незначимость этого фактора, следует отметить следующее. В моноагрегатном варианте плавки завалку шихты осуществляют малыми порциями, потому и отрицательное возмущение «загрязняющего» фактора на качество расплава невелико ввиду малости порции завалки по отношению к массе расплава в печи. В дуплекс-варианте плавки большая порция (вся плавка или ее большая часть) недостаточно раскисленного расплава из плавильной печи периодически переливается в миксер, где он смешивается с остатком более рафинированного расплава. При этом отрицательное возмущение «загрязняющего» фактора на качество расплава становится не менее значимым ввиду сопоставимости количества расплава в миксере и добавляемой части. Степень ухудшения качества можно минимизировать, если количество расплава в миксере будет намного превышать количество добавляемой порции. В противном случае расплав в миксере после смешивания необходимо периодически подвергать рафинирующей обработке и доводить до кондиции. В том и другом случае расплав в миксере всегда находится в качественно неустановившемся состоянии. Соответственно получаемые заготовки из бескислородной меди объективно не будут стабильно и одинаково высококачественными, хотя могут иметь допустимые параметры качества.

Седьмой вариант плавки (рис. 3) сочетает в себе достоинства как моноагрегатной плавки, так и дуплекс-плавки. Первую камеру *а* используют для расплавления шихты и предварительного рафинирования. Вторую камеру *б* можно использовать как миксер для накопления расплава и его рафинирования. Недостатком этого варианта является то, что слишком малорафинированный расплав из первой камеры постоянно смешивается с более рафинированным расплавом из второй камеры вследствие интенсивного перетекания расплава из плавильной камеры в миксерную

камеру и обратно. В этом случае, как в варианте моноагрегатного процесса плавки, так и в варианте дуплекс-процесса плавки, факторы постоянного загрязнения жидкой меди в разливочной (плавильной или миксерной) камере «не рафинированным» или «недостаточно рафинированным» расплавом сохраняются. Это не позволяет обеспечивать и поддерживать высокую степень рафинированности жидкой меди и соответственно получать высококачественные заготовки из бескислородной меди.

Общим недостатком всех рассмотренных вариантов получения заготовок из бескислородной меди является отсутствие регламентации по осуществлению процессов раскисления меди, а также рафинирования от водорода и неметаллических включений. Наряду с важностью конструктивных факторов, определяющих различные варианты получения заготовок, не менее важными факторами обеспечения качества заготовок являются технологические аспекты осуществления процесса.

Прежде всего это связано с технологией раскисления жидкой меди. Раскислять ее до содержания кислорода не более 0,0005 (0,0010)% можно за счет ввода в расплав элементов с высоким сродством к кислороду, в частности кремния, алюминия, титана, лития, бора и др. [8]. Но эти элементы, как правило, образуют продукты раскисления в виде твердых оксидов, которые плохо удаляются из расплава. Оставаясь в заготовках в виде неметаллических включений, они ухудшают технологические свойства меди, затрудняя возможность глубокого обжигания при прокатке и волочении. С этой точки зрения лучше раскислять жидкую медь бором и литием, однако высокая стоимость и дефицитность, а также нестабильность усвоения (лития) ограничивают их широкое применение. Поэтому наиболее предпочтительным при производстве бескислородной меди является раскисление жидкой меди углеродом. Основное преимущество его в том, что он образует продукт раскисления в виде газовой фазы — монооксида углерода CO, который легко удаляется из расплава и потому не формирует в литых заготовках неметаллических включений. Но реакция углеродного раскисления жидкой меди протекает не в объеме расплава, а реализуется только на поверхности раздела жидкая медь — углеродный раскислитель. Кроме того, она реализуется в кинетическом режиме. Из-за этого высокая степень раскисленности жидкой меди обеспечивается только при длительной выдержке расплава в контакте с углеродным раскислителем. Это ограничивает производительность плавильно-литейного агрегата.

В качестве углеродсодержащего раскислителя обычно применяют древесный уголь. Но он требует сложной и длительной подготовки путем

обжига в течение 3–4 ч при температурах 650–800 °С. Даже после такой обработки он содержит не менее 2,5% золы и 0,3–0,6% влаги и до 11–12% летучих веществ [1]. Зола в процессе обработки накапливается на границе «жидкая медь — углеродный раскислитель» и уменьшает эффективную поверхность углеродного раскисления расплава. А влага и летучие вещества являются источниками насыщения меди водородом. Поэтому древесный уголь не может обеспечить получение высококачественных заготовок. Наилучшим углеродсодержащим раскислителем при производстве бескислородной меди является графит. Он не имеет недостатков древесного угля и не является дефицитным и дорогим материалом, поскольку в качестве раскислителя можно использовать отходы графита.

Эффективное рафинирование жидкой меди от растворенного водорода обеспечивается при вакуумной обработке расплава и при продувке его инертным газом. Вариант вакуумной плавки, как отмечалось выше, очень эффективен с этой точки зрения, но имеет недостатки, ограничивающие его широкое применение в массовом производстве заготовок из бескислородной меди.

Инертный газ в промышленных условиях используют преимущественно для создания защитной атмосферы над расплавом или для кратковременной продувки. В первом случае инертный газ выполняет пассивную роль и не обеспечивает рафинирующего воздействия на расплав. Во втором случае ввиду ограниченности времени обработки эффективность рафинирования расплава от водорода низкая. Кардинальное решение проблемы рафинирования расплава от водорода может быть обеспечено только при непрерывной продувке расплава инертным газом. Причем такая обработка объективно хорошо совмещается с непрерывным процессом литья. При этом гарантируется также рафинирование расплава от экзогенных неметаллических включений.

Предложены технические решения, которые обеспечивают устранение недостатков рассмотренных выше вариантов и получение качественных заготовок из бескислородной меди. Они включают в себя комплекс конструктивных решений и технологических мероприятий по совершенствованию процессов раскисления жидкой меди и рафинированию ее от водорода и неметаллических включений.

Разработано устройство, которое предотвращает смешивание недостаточно рафинированного расплава с рафинированным. Оно обеспечивает расплавление загружаемой шихты и рафинирование образующегося при этом расплава отдельно от более рафинированного расплава, находящегося в печи. Смешивание первой части расплава со второй происходит по мере расхода второй части расплава на литье заготовок.

Разработано устройство для непрерывной продувки жидкой меди инертным газом (аргоном) в плавильной печи-миксере. Устройство представляет собой фурму в виде графитовой трубы с керамическим соплом, которая в рабочем состоянии погружена в жидкую медь и обеспечивает длительное сохранение малого исходного размера газового канала сопла. Продувку осуществляют в непрерывном режиме в течение всего времени непрерывного горизонтального литья заготовок.

Разработано также устройство в виде реактора для эффективного углеродного раскисления жидкой меди, которое обеспечивает многократное увеличение реакционной поверхности. В реакторе в непрерывном циркуляционном режиме осуществляют дегазирующую обработку инертным газом и углеродное раскисление жидкой меди. Сочетание такой обработки с процессом непрерывного горизонтального литья гарантирует получение высококачественных заготовок из бескислородной

меди — рафинированных от водорода и раскисленных до содержания остаточного кислорода не более 3–5 ppm.

Литература

1. Ватрушин Л. С., Осинцев В. Г., Козырев А. С. Бескислородная медь. М.: Metallurgy, 1982.
2. Пресняков А. А., Гнездилов И. А., Ратгенберг В. Н., Чернышева Ю. П. Бескислородная медь. Алмата: Наука, 1985.
3. Буров А. В. Литье слитков меди и медных сплавов. М.: Metallurgy, 1972.
4. Цыганов В. А. Плавка цветных металлов в индукционных печах. М.: Metallurgy, 1974.
5. Волкогон Г. М., Брезгунов М. М. Производство слитков меди и медных сплавов. М.: Metallurgy, 1980.
6. Новиков А. В., Фридман Л. П., Кузьмин В. Г., Ратгенберг В. Н. Непрерывное литье бескислородных медных слитков // Цветные металлы. 1968. № 10. С. 36–39.
7. Фридлянский Р. М., Стрельцов Ф. Н., Молдавский О. Д. Вакуумная плавка меди и медных сплавов. М.: Цветметинформация, 1974.
8. Чурсин В. М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы). М.: Metallurgy, 1982.