

ВЫПЛАВКА МЕДНЫХ ЛИГАТУР С ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫМИ МЕТАЛЛАМИ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ГАРНИСАЖНОЙ ПЛАВКИ

**В. Г. Кожемякин, В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашев,
Т. И. Грищенко, Д. А. Калашник**

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В настоящее время процесс непрерывной разливки стали на машинах непрерывного литья заготовок за счет технико-экономических показателей позиционируется как наиболее рациональный способ получения заготовок для дальнейшего передела. Основным узлом машин непрерывного литья заготовок является медный кристаллизатор, который в процессе непрерывной разливки изнашивается под тепловым и механическим воздействием образовавшейся твердой корочки закристаллизовавшегося металла. Предложена схема легирования поверхностного слоя плит кристаллизаторов, которая позволит в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора вводить различные добавки с заданной концентрацией, что обеспечит различную износостойкость по плоскости кристаллизатора. Рассмотрен способ получения медных лигатур с высокореакционными металлами (Сг, Zr, Hf и др.) в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. Приведены результаты физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов (Zr, Hf, Ti, Сг, Ag, Ni, В) с медью в условиях плазменно-дугового переплава. Даны технологические режимы выплавки медных лигатур на плазменно-дуговых установках ОБ-1957 и УПП-3. Определен химический состав и степень усвоения каждого элемента в медной лигатуре. Показано распределение легирующих элементов в меди по глубине ванны лигатуры. Библиогр. 7, табл. 2, ил. 6.

Ключевые слова: медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; лигатура; легирование; поверхностный слой; медные сплавы; плазменно-дуговой переплав

При непрерывной разливке стали формирование слитков происходит в кристаллизаторах машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), изготовленных из медных панелей (плит), которые эксплуатируются в напряженных температурных условиях и подвергаются механическому износу. Износ рабочей поверхности плит кристаллизатора наблюдается приблизительно от середины его длины и увеличивается по направлению движения металла к нижней части в результате трения закристаллизовавшегося металла о стенки. Это приводит к изменению исходной геометрии сечения кристаллизатора, что негативно сказывается на качестве литых заготовок. После 50–60-ти плавов изношенные кристаллизаторы отправляют на ремонт, который заключается в механической обработке поверхности (острожке). Пройдя 4...8 ремонтных циклов, медные панели утилизируются. Таким образом, составляющие медные элементы кристаллизатора довольно быстро выходят из строя, что приводит к значительным материальным потерям [1].

Эффективным методом повышения износостойкости является упрочнение металла, достигаемое в процессе холодной деформации. Однако при раз-

ливке металла температура рабочей поверхности плиты кристаллизатора достигает 300...400 °С, что приводит к рекристаллизации и разупрочнению меди. Поэтому для повышения температуры рекристаллизации и стойкости плит используют медные сплавы BrX1Цр, МН2,5КoКрХ и др. Во многих случаях износ медной стенки кристаллизатора может быть снижен с помощью нанесения защитных покрытий газотермическим напылением или электрохимическим способом на поверхность кристаллизатора. Главным недостатком данных покрытий является их незначительная толщина (до 1 мм). Получение покрытий большей толщины сопряжено с опасностью снижения прочности сцепления покрытия с медной основой [1].

В этой связи наибольший интерес представляют методы, с помощью которых достигается восстановление и упрочнение поверхностных слоев медных плит кристаллизаторов. К ним можно отнести способы восстановления и упрочнения поверхности с применением концентрированных источников энергии (электронный и лазерный луч, плазменная дуга). Способ плазменно-дугового рафинирования поверхностного слоя (ПДРП),

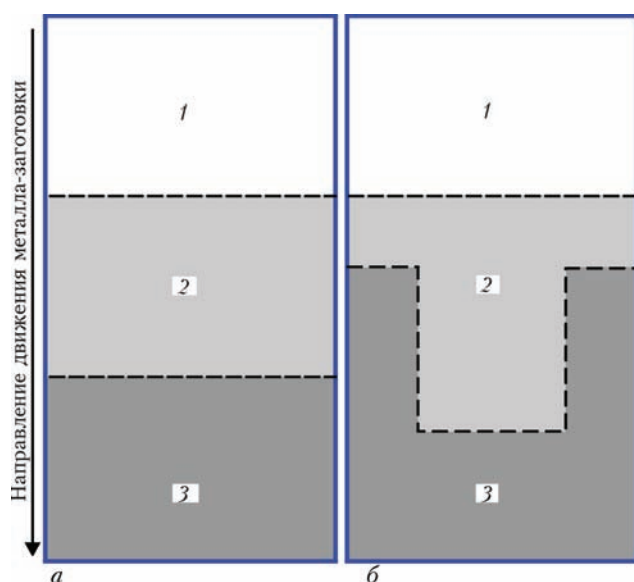


Рис. 1. Схемы легирования (а, б) при ПДП поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов в зонах с различным содержанием легирующих элементов, мас. %: 1 — 0,1...0,5; 2 — 0,5...1,0; 3 — 1,0...2,0

по нашему мнению, может оказаться наиболее приемлемым для решения данной проблемы [1].

Совмещение ПДРП с легированием поверхностного слоя позволит не только удалять поверхностные дефекты с медных панелей кристаллизаторов, но и повышать их износостойкость при незначительном снижении теплопроводности [1, 2]. Однако многолетний опыт, накопленный в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАНУ не может быть применен непосредственно для решения данной проблемы. Необходимы дополнительные исследования по изучению процесса восстановления изношенного поверхностного слоя и его легирования различными добавками с изменяющейся концентрацией элементов по поверхности плиты в условиях плазменно-дугового переплава (ПДП) поверхностного слоя с последующей термической обработкой для упрочнения полученного легированного слоя.

Для повышения стойкости поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ разработана схема введения легирующих элементов с изменяющейся концентрацией по площади при ПДП поверхностного слоя. Схему легирования разрабатывали исходя из условий работы кристаллизатора МНЛЗ, где максимальная тепловая нагрузка находится в зоне мениска (100...150 мм от верхней части кристаллизатора), а максимальное истирающее воздействие происходит в углах и в нижней части плиты кристаллизатора [1, 3–5]. Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора предполагается повышать содержание легирующих элементов в тех местах, где

наблюдается повышенный износ. При этом были выделены три основные зоны. В первой зоне плиты необходим максимальный теплоотвод от жидкого металла. Медь в данной зоне должна быть с высокой теплопроводностью, а значит содержать минимальное количество примесей. Вторая зона находится там, где возникают первые признаки износа, примерно на 70...150 мм ниже линии мениска. Причиной износа является затвердевание металла и образование твердой корочки. В третьей зоне (край и нижняя часть медной плиты кристаллизатора) происходит максимальное истирающее воздействие. При движении металла через кристаллизатор в зоне взаимодействия поверхностей жидкий металл оказывает ферростатическое давление на затвердевшую корочку (оболочку). Затвердевшая корочка, в свою очередь, оказывает давление на плиту кристаллизатора, что приводит к ее абразивному износу. Причиной износа краев плиты является быстрое затвердевание металла и образование твердой корочки в углах вследствие двумерного теплового потока. Износ нижней части связан с усадкой широкой стороны заготовки в направлении, перпендикулярном поверхности узкой стенки плиты. По опытным данным зона износа плиты достигает 400...650 мм от низа кристаллизатора [3–5]. Таким образом, в нижней части и у краев плиты следует вводить лигатуру с повышенным содержанием легирующих элементов (рис. 1). На рис. 1, а представлена схема, которая предполагает постепенное увеличение концентрации легирующих элементов в нижней части плиты, а на рис. 1, б — повышенное содержание в нижней части и у краев ее поверхности.

Для надежного воспроизведения заданного состава сплава по данным схемам в поверхностном слое при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ, к которой предъявляются строгие требования по физическим и механическим свойствам, таким как теплопроводность и износостойкость, необходимо применение лигатур [6].

Медные лигатуры определенного химического состава выплавляли в плазменно-дуговых печах ОБ-1957, УПП-3 с последующей механической обработкой различных участков плиты. Лигатуры получали путем добавления в медь легирующих элементов (Zr, Hf, Ti, Cr, Ag, Ni, В) при ПДП, повышающих прочность при повышенной температуре [7].

Изготовление опытных лигатур производили с целью проведения физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов с медью. Эксперименты проводили на плазменно-дуговой установке ОБ-1957. Переплав осуществляли одним плазмотроном ПД-110 в экспериментальном



Рис. 2. Внешний вид рабочего пространства в плазменно-дуговой печи УПП-3 (а) и графитового тигля (б)

медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Данный кристаллизатор имеет 10 полусферических лунок диаметром 30 и глубиной 12 мм, к которым снизу подведены термопары для измерения температуры в расплавленном металле. Перемещение выплавляемых медных образцов в горизонтальной плоскости осуществляли приводом для передвижения тележки. Первый этап эксперимента — это переплав электротехнической чистой меди. Загрузку выполняли по 35 г. Время плавки одной ячейки — 30 с. Масса каждого образца в среднем уменьшилась на 1 г, что объясняется угаром меди. С целью повышения твердости (износостойкости) переплавленной электротехнической чистой меди для легирования использовали следующие элементы: Zr, Hf, Ti, Cr, Ag, Ni, В [6, 7].

В результате проведенных экспериментов получены лигатуры различных сплавов на основе меди: Cu + Ni, Cu + Ni + В, Cu + Hf, Cu + Zr, Cu + Ti, Cu + Ag, Cu + Cr, Cu + Cr + Zr.

Для легирования медной плиты кристаллизатора промышленного образца использовали медные лигатуры с добавлением гафния и соединения хром + цирконий. Лигатуру медь–гафний плавил в плазменно-дуговой печи УПП-3 с графитовым тиглем в среде защитного газа — аргона (рис. 2).

В тигель закладывали электротехническую медь в виде шихты. Гафний вводили в виде лигатуры ГФН-10. Жидкий металл доводили до температуры 1250...1300 °С и выдерживали в течение 15 мин. Переплав осуществляли 2-мя и 4-мя плазмотронами ПДМ-7. Перемешивание расплава происходило с помощью плазмотронов размещенных радиально. За счет действия газодинамического давления плазменной дуги расплав постепенно

перемешивался. Диаметр полученной лигатуры 90 мм, толщина — 17 мм, масса — 800...900 г.

Лигатуру медь–хром–цирконий получали таким же способом. Медную шихту закладывали в тигель совместно с хромом и цирконием. Время плавки составило 12...15 мин.

Технологические режимы плазменно-дуговой выплавки лигатур на основе меди в печах ОБ 1957 и УППЗ следующие*:

| | | |
|---|---------------------------|---------------------------|
| ток плазменной дуги, А | 300 | 300 |
| напряжение на плазмотронах, В | 40...45 | 45...50 |
| скорость перемещения кристаллизатора, мм/мин | 10 | — |
| длина плазменной дуги, мм | 40 | 50...60 |
| мощность дуги, кВт | 15...16 | 15...16 |
| расход плазмообразующего газа (контролировали по ротаметру РС-3), л/мин | 5 | 5 |
| давление газа в рабочей камере, Па | 1,2...1,4·10 ⁵ | 1,2...1,4·10 ⁵ |
| количество плазмотронов, шт. | 1 | 2...4 |

*Величины всех параметров представлены для одного плазмотрона.

После выплавки лигатуру прокатывали в лист толщиной не более 3...5 мм. Ширина листа лигатуры равнялась ширине плиты кристаллизатора и составила 130 мм, а длина — 50...70 мм после механической обработки.

Химический анализ полученных лигатур позволил определить их состав (табл. 1). Лигатуры имели различное содержание элементов для обеспечения предложенной схемы легирования.

Усвоение легирующих элементов в меди в зависимости от различного расхода (g) показано на примере хрома, циркония и гафния (рис. 3). Экспериментально определена степень усвоения легирующих элементов в меди при ПДП (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав медных лигатур

| Лигатуры | Содержание легирующих элементов, мас. % | | |
|--------------------|---|------------------------|-------------------------|
| | 1* | 2 | 3 |
| Медь–гафний | 0,34 % Hf | 0,48 % Hf | 1,04 % Hf |
| Медь–хром–цирконий | 1,4 % Cr; 0,31 % Zr | 2,09 % Cr; 0,5 % Zr | 3,97 % Cr; 1,32 % Zr |

*1, 2, 3 — номер лигатуры.

Таблица 2. Степень усвоения легирующих элементов в меди при ПДП, %

| Лигатуры | Легирующие элементы | Номер лигатуры | | |
|--------------------|---------------------|----------------|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Медь–гафний | Hf | 80 | 57 | 41 |
| Медь–хром–цирконий | Cr | 99 | 96 | 92 |
| | Zr | 94 | 93 | 92 |

Степень усвоения легирующих элементов рассчитывали по формуле:

$$C_y = \frac{C_{\text{ф}}}{C_{\text{р}}} \cdot 100 \%,$$

где $C_{\text{ф}}$ — фактический состав; $C_{\text{р}}$ — расчетный.

Анализ химического состава показал, что распределение гафния в меди неоднородное по толщине (b) слитка лигатуры. При добавке гафния 2,55 мас. % в медь на поверхности лигатуры его содержание наиболее высокое и составляет 1,07, в середине — 0,75 и в нижней части — 0,93 мас. % (рис. 4).

На рис. 5, *a* приведена медная лигатура с добавлением гафния в количестве 0,5; 5, *б* — 2,55 мас. %. Ее поверхность покрыта нерастворившимися частицами гафния.

Исследование структуры лигатуры на основе меди Cu–Hf показали присутствие в матрице фаз, в состав которых гафний входит примерно от 30

до 80 мас. %. Общее содержание гафния в лигатуре составляет 1,04 мас. % (рис. 6, *a*). Введение данной лигатуры в расплавленный при ПДРП поверхностный слой медной плиты кристаллизатора позволяет легировать его гафнием.

При исследовании структуры лигатуры Cu + Cr + Zr обнаружены фазы, в которых содержание таких элементов как Cr и Zr превышали растворимость их в меди (рис. 6, *б*). Эти фазы содержат Cr \approx 88 и Zr \approx 70 мас. %. Введение данных лигатур в расплавленный слой медной плиты кристаллизатора позволяет легировать его хромом и цирконием для получения заданного состава.

В ходе теоретических и экспериментальных исследований при ПДП сформулированы требования к изготовлению лигатур. Необходимо, чтобы основа лигатуры соответствовала основе сплавов, выплавляемых с ее применением (применяемая лигатура должна быть на медной основе). В про-

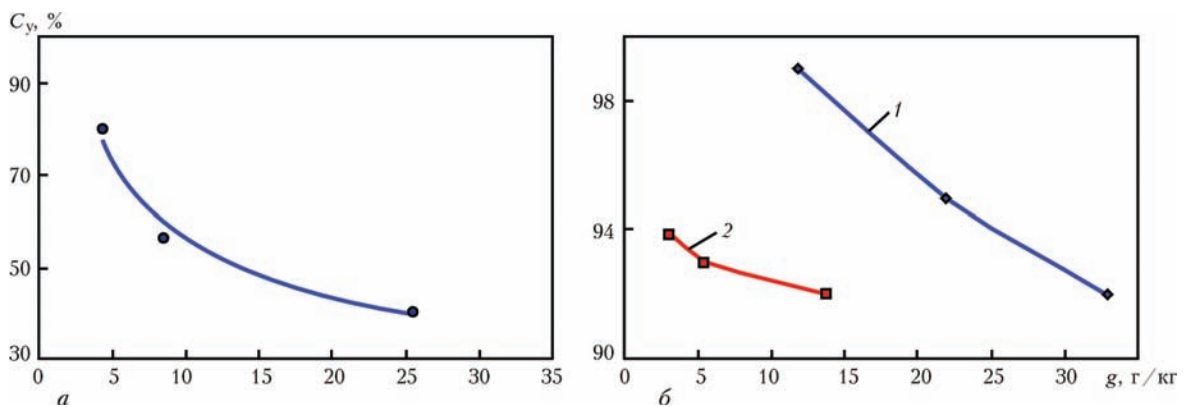


Рис. 3. Степень усвоения гафния (*a*), хрома (1) и циркония (2) (*б*) в меди

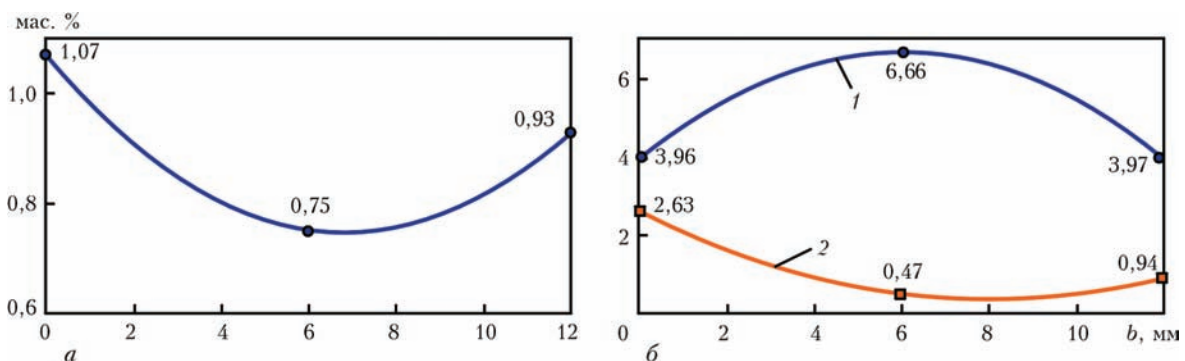


Рис. 4. Распределение гафния (*a*), хрома (1) и циркония (2) (*б*) в медной лигатуре по толщине образца

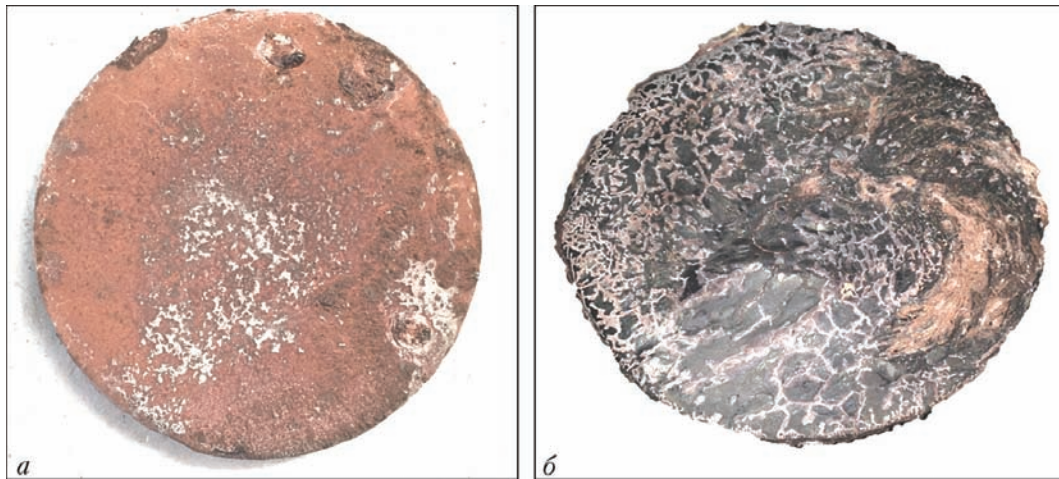


Рис. 5. Внешний вид выплавленных лигатур медь–гафний: *a* — гафния 0,5; *б* — 2,55 мас. %

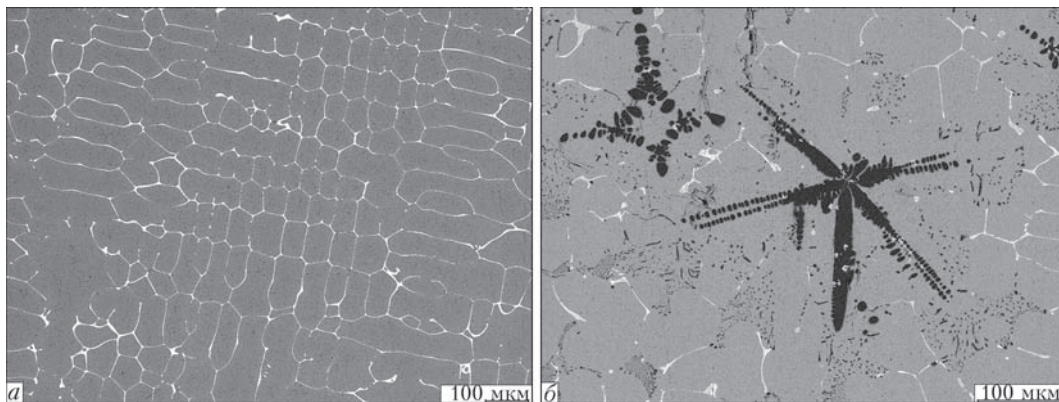


Рис. 6. Микроструктура медной лигатуры (*a*) Cu + Hf и (*б*) Cu + Cr + Zr

тивном случае вероятно осложнение процесса растворения легирующих элементов в расплаве вследствие образования труднорастворимых или даже практически нерастворимых в меди химических соединений. Состав и распределение легирующих компонентов в лигатуре должны обеспечить надежное получение сплава заданного состава. Состав и размеры слитков лигатуры должны позволять без затруднений проводить операцию ее измельчения на куски, удобные для дальнейшей зашихтовки (прокатки, резки). При добавлении в медь легирующих элементов размер кусочков шихты должен составлять 2...5 мм в поперечнике. Температура перегрева расплава меди перед вводом выбранных легирующих элементов (хрома) оказывает существенное влияние на их растворение, поэтому температуру расплава необходимо доводить до 1400 °С [6].

Выводы

1. Предложена схема легирования, позволяющая в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора вводить различные добавки с заданной концентрацией для повышения износостойкости.

2. Определена степень усвоения элементов (Cr, Zr, Hf) в меди в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. Показано, что при расходе гафния в количестве 4 г/кг степень усвоения равна 80 %, хрома (12 г/кг) — 99 % и циркония (3 г/кг) — 94 %. Установлено, что с повышением расхода легирующего элемента степень усвоения уменьшается. Эти данные позволят в дальнейшем получить поверхностный слой с заданным содержанием легирующих элементов при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ.

3. Выявлено неоднородное распределение легирующих элементов в медной лигатуре. При добавке гафния 2,55 мас. % в медь на поверхности лигатуры его содержание наиболее высокое и составляет 1,07, в середине — 0,75, в нижней части — 0,93 мас. %. Полученные данные следует учитывать при легировании поверхностного слоя медной плиты.

4. Исследуя структуру лигатур Cu–Hf и Cu–Cr–Zr, обнаружены фазы, в которых содержание данных элементов превышало растворимость их в меди. При введении данных лигатур в расплавленный слой меди поверхностного слоя плиты кристаллизатора можно получить пересыщенный элемент

тами Cr, Zr, Hf медный раствор. При дальнейшей кристаллизации полученного расплава происходит выделение дисперсных частиц, способствующих упрочнению переплавленного поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ.

1. *Причины* разрушения и способы упрочнения медных плит кристаллизаторов МНЛЗ / В. Г. Кожемякин, В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашев [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2014. — № 4. — С. 37–45.
2. *Упрочнение* поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ гафнием с применением плазменно-дуговой технологии / В. Г. Кожемякин, В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашев [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2015. — № 2 — С. 25–31.
3. *Смирнов А. Н.* Исследование особенностей износа гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ /

- А. Н. Смирнов, В. Е. Ухин, А. Л. Подкорытов // Наук. пр. Дон. нац. техн. ун-ту. Сер. Metallurgy. — 2010. — Вип. 12. — С. 157–164.
4. *Радиальный* слябовый кристаллизатор с щелевыми каналами и никелевым покрытием стенок / А. А. Макрушин, А. В. Куклев, Ю. М. Айзин [и др.] // Metallurg. — 2005. — № 2. — С. 39–41.
 5. *Расчет* формы поверхности узкой стороны сляба в зоне кристаллизатора / А. А. Макрушин, А. В. Куклев, Ю. М. Айзин [и др.] // Сталь. — 2004. — № 4. — С. 27–30.
 6. *Николаев А. К.* Медь и жаропрочные медные сплавы: [энцикл. терминолог. словарь: фундаментальный справ.] / А. К. Николаев, С. А. Костин. — М.: ДПК Пресс, 2012. — 715 с.
 7. *Осинцев О. Е.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.

At present the process of continuous casting of steel in the machines of continuous casting of billets due to technical economical characteristics is positioned as the most rational method of producing billets for next processing. The main unit of the machines for continuous casting of billets is a copper mould, which during the process of continuous casting is worn out under thermal and mechanical effect of the formed hard crust of the solidified metal. The scheme of alloying of surface layer of plates of mould was offered, which will allow introducing different additives with the preset concentration in the lower part and near the edges of the working surface, which will provide a different wear resistance along the plane of the mould. The method of producing copper master alloys with highly-reactive metals (Cr, Zr, Hf, etc.) under conditions of plasma arc skull melting was considered. The results of physical chemical investigations on interaction of alloying elements (Zr, Hf, Ti, Cr, Ar, Ni, B) with copper under conditions of plasma arc remelting are given. The technological conditions of melting out of copper master alloys in plasma arc units OB-1957 and UPP-3 are given. Chemical composition and degree of assimilation of each element in the copper master alloy was determined. The distribution of alloying elements in copper in the depth of master alloy pool was shown. Ref. 7, Tables 2, Figures 6.

Keywords: copper plate, mould of MSSB, master alloy, alloying, surface layer, copper alloys, plasma arc remelting

Поступила 01.11.2016

ММК им. ИЛЬИЧА МОДЕРНИЗИРУЕТ ПРОИЗВОДСТВО



Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича начал реализацию масштабного проекта по техническому перевооружению.

В частности, на комбинате начато строительство машины непрерывного литья заготовки (МНЛЗ). Общие инвестиции в проект составят более 150 миллионов долларов. Новое оборудование позволит увеличить производительность, снизить себестоимость, повысить качество металлопродукции и улучшить экологическую ситуацию в Мариуполе.

5 сентября в г. Линц (Австрия) руководство комбината заключило контракт на строительство МНЛЗ с ведущим мировым производителем оборудования для черной и цветной металлургии — Primetals Technologies Austria GmbH.

Строительство современного энергоэффективного агрегата даст возможность увеличить производство полуфабрикатов на 30 % (до 4 млн т слябов в год). Новая технология предполагает сокращение расхода чугуна, извести и ферросплавов, что приведет к снижению себестоимости слябов. Ввод объекта в эксплуатацию намечен на 2018 г.

Метинвест — международная вертикально интегрированная горно-металлургическая группа компаний, управляющая каждым звеном в производственной цепи: от добычи железорудного сырья и угля до производства полуфабрикатов и готовой металлопродукции. В структуру входят добывающие и металлургические предприятия, находящиеся в Украине, Европе и США, а также сеть продаж с охватом всех ключевых мировых рынков.

<http://www.korrespondent.net/business>