

На правах рукописи



СУЛИЦИН Андрей Владимирович

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ОСНОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК
ИЗ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ МЕДИ**

05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2017

Диссертация выполнена на кафедре «Литейное производство и упрочняющие технологии» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор,
МЫСИК Раиса Константиновна

Официальные оппоненты: **ТЕН Эдис Борисович**,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС» (г. Москва), профессор
кафедры литейных технологий и художественной
обработки материалов;

БАБКИН Владимир Григорьевич,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск),
профессор кафедры материаловедения и технологий
обработки материалов;

КОСНИКОВ Геннадий Александрович,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-
Петербургский политехнический университет Петра
Великого» (г. Санкт-Петербург), профессор кафедры
металлургических и литейных технологий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара

Защита состоится «15» декабря 2017 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=271568>

Автореферат разослан «___» октября 2017 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Брусницын Сергей Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Современный этап развития российской экономики характеризуется расширением номенклатуры выпускаемой продукции для различных отраслей. Динамичное развитие предприятия, его конкурентоспособность определяются необходимостью совершенствования технологического процесса с целью улучшения качества производимой продукции и повышения технико-экономических показателей работы предприятия. Медь является одним из электротехнических материалов, широко используемых в машиностроении, строительстве и других отраслях. Требования потребителей к качеству продукции постоянно возрастают и это влечет за собой необходимость проведения исследований, направленных на обеспечение требуемого уровня качества продукции. Существующие технологии не обеспечивают стабильного качества продукции из электротехнической меди и требуют совершенствования. Качество полуфабрикатов, получаемых методами пластической обработки, в значительной степени зависит от качества литых заготовок. Структура, свойства, физическая и химическая однородность литой заготовки имеют большое значение. При производстве литых заготовок полунепрерывным и непрерывным способом в формообразующих устройствах имеет место интенсивный теплоотвод, который приводит, как правило, к формированию транскристаллитной структуры заготовок. Такая структура характеризуется слабыми межзеренными связями и неблагоприятна для пластической обработки. Кроме того, при литье и пластической обработке в заготовках возникают дефекты, снижающие технологичность обработки и качество продукции.

В связи с этим для совершенствования технологии производства литых заготовок и изделий из электротехнической меди, получаемых методами обработки металлов давлением, необходимо проведение комплексного исследования особенностей формирования структуры и свойств литых заготовок из меди в условиях высоких скоростей охлаждения и внешних воздействий на кристаллизующийся расплав.

Работа выполнена в рамках исследований, включенных в следующие государственные программы:

— НИР № 1.2217.07 «Теоретическое и экспериментальное исследование структуры и свойств сплавов и покрытий на основе металлов 4 периода, обладающих специальными свойствами»;

— Грант Президента РФ для молодых российских ученых-кандидатов наук МК-1234.2010.8 «Исследование особенностей формирования структуры и свойств меди и медных сплавов в условиях внешних воздействий на кристаллизующийся расплав»;

— НИР № 7.1833.2011 «Теоретическое и экспериментальное исследование механизма физических воздействий на кристаллизующийся расплав и защитные покрытия сплавов на основе металлов 4 периода, обладающих специальными свойствами»;

— НИР № 11.569.2014/К «Технология комплексной переработки медьсодержащего сырья и производства высококачественных изделий из меди».

Степень разработанности темы исследования

В последние десятилетия способы непрерывного литья цветных металлов и сплавов получили широкое распространение ввиду их высокой производительности, меньших энергетических затрат, высокого технологического выхода годного в сравнении с традиционной технологией изготовления слитков наполнительным литьем. Кроме того, при производстве полуфабрикатов из меди все большее распространение находят совмещенные способы непрерывного литья и прокатки. Изучением особенностей формирования структуры и свойств непрерывнолитых заготовок, а также вопросами повышения качества слитков из различных металлов и сплавов занимались многие отечественные и зарубежные ученые: Б.Б. Гуляев, В.С. Рутес, М.Я. Бровман, В.М. Чурсин, Г.Ф. Баландин, А.М. Кац, В.А. Ефимов, Ю.П. Поручиков, А.Г. Титова, P.F. Cuypers, W. Schneider, E. Laitinen, H. Pops, E.H. Chia и др.

Однако в настоящее время к полуфабрикатам и изделиям из меди предъявляются постоянно возрастающие требования по наличию и размерам дефектов, а также параметрам структуры литого и деформированного металла, поскольку изделия из меди используются в приборах, узлах и агрегатах ответственного назначения, например, в авиации, космической и военной технике. Существующие в настоящее время технологические решения в области непрерывного литья меди в полной мере не обеспечивают современные требования к уровню качества и свойств полуфабрикатов из меди. В связи с этим возникает необходимость исследования особенностей формирования структуры и свойств литых заготовок из кислородсодержащей меди в условиях интенсивного внешнего охлаждения и разработки технологических решений в области непрерывного литья меди, позволяющих получать литые заготовки и изделия из меди высокого качества с необходимыми структурой и уровнем механических свойств.

Цель работы: на основе результатов теоретического и экспериментального исследования процесса формирования литых заготовок из меди в условиях высоких скоростей охлаждения и внешних воздействий на кристаллизующийся расплав разработать комплекс технологических и технических решений, необходимый для совершенствования технологии получения литых заготовок из электротехнической меди с необходимыми структурой и свойствами для их дальнейшей пластической обработки и получения изделий высокого качества.

Задачи исследования:

1. Выполнить сравнительный анализ способов производства литых заготовок из меди и определить влияние способа литья на структуру и свойства меди.
2. Изучить анизотропные характеристики непрерывнолитой заготовки из кислородсодержащей меди марки М00 и их влияние на анизотропию пластического течения металла.
3. Исследовать кристаллизационные параметры меди (степень уплотнения $-\Delta J_{ж}$, коэффициент термического сжатия $\alpha_{ж}$) в зависимости от температуры перегрева и скорости охлаждения расплава.
4. Выполнить моделирование процесса затвердевания заготовки из меди, получаемой непрерывным литьем в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор.
5. Исследовать взаимосвязь структуры литой медной заготовки с технологическими параметрами литья и возможность измельчения кристаллического зерна и повышения механических свойств меди в литом состоянии модифицированием расплава.
6. Определить оптимальные параметры вибрации, обеспечивающие получение мелкокристаллической структуры и высокий уровень механических свойств, и на основании этого разработать технологический регламент литья меди с применением вибрации.
7. Разработать методику определения температурного поля слитка с целью установления кинетики нарастания твердой корочки в литой заготовке и прогнозирования предельно допустимой скорости литья в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор.
8. Установить причины зарождения дефектов в литой заготовке и катанке из меди марки М00, изучить состояние металла в области возникновения дефектов и особенности их поведения при пластической деформации с целью определения возможности предотвращения образования дефектов.
9. На основании результатов выполненного исследования усовершенствовать технологию непрерывного литья меди для обеспечения высокого уровня свойств литого и деформированного металла.

Научная новизна:

1. Установлена степень анизотропии формоизменения и твердости в поперечном, продольном и горизонтальном сечениях непрерывнолитых заготовок, получаемых в ленточном водоохлаждаемом кристаллизаторе, позволяющая выполнить оценку пластического течения металла в калибрах прокатного стана, которое происходит преимущественно вдоль направления роста столбчатых зерен.

2. Методом гамма-проникающих излучений определены степень уплотнения и коэффициент термического сжатия меди в зависимости от температуры перегрева и скорости охлаждения расплава и установлен температурный диапазон 1250...1320 °С, в котором происходит процесс перехода упорядоченной структуры жидкой меди к разупорядоченной, позволяющий определить температурные параметры плавки меди.

3. Определены коэффициенты модифицирующей активности химических элементов в меди и экспериментально установлено, что наибольший эффект в измельчении кристаллического зерна в слитках из кислородсодержащей меди наблюдается при использовании в качестве модификатора редкоземельных металлов, обусловленный высокой вероятностью протекания в расплаве меди реакций между редкоземельными металлами, оксидом и сульфидом меди с образованием оксидов и сульфидов редкоземельных металлов, являющихся наиболее устойчивыми соединениями и выступающих в качестве дополнительных центров кристаллизации.

4. Обосновано количество модификатора для меди марок М00 и М1, обеспечивающее максимальную степень измельчения кристаллического зерна, и установлено, что в меди одновременно реализуются механизмы модифицирования I и II рода, при этом для меди марки М00 превалирует механизм модифицирования, связанный со стабилизацией и ростом упорядоченных группировок (кластеров), которые усиливают микронеоднородность расплава, и способны стать центрами кристаллизации, а для меди марки М1 доминирует зародышевый механизм в связи с присутствием большего количества примесей.

5. Установлена корреляционная зависимость доли столбчатых кристаллов, средней площади зерна, среднего размера дендритной ячейки, предела прочности на растяжение, относительного удлинения и твердости от частоты и амплитуды вибрационной обработки расплава меди при наполнительном литье, позволяющая определить диапазон параметров вибрации, обеспечивающий наименьшие значения параметров структуры и повышение механических свойств литых заготовок.

6. По результатам термографирования прямоугольного слитка при литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор установлено, что для разных направлений сечения непрерывнолитой заготовки из меди интенсивность нарастания твердой корочки отличается незначительно, при этом перепад температур в горизонтальном сечении превышает таковой в вертикальном сечении, что свидетельствует о возможности образования горячих трещин на боковой грани заготовки вследствие возникновения термических напряжений.

7. Экспериментально установлено, что для исключения образования в непрерывнолитых заготовках из меди газовых пор размером более 50 мкм содержание водорода в расплаве не должно превышать 0,84 ppm.

Теоретическая и практическая значимость работы

Совокупность полученных в работе научных и практических результатов позволила решить научно-техническую проблему формирования заданных структуры и свойств литых заготовок из электротехнической меди для дальнейшей пластической обработки и получения изделий высокого качества. Результаты работы расширяют представления об особенностях формирования структуры и свойств непрерывнолитых заготовок из кислородсодержащей меди в условиях высоких скоростей охлаждения, а также с применением модифицирования и вибрационной обработки расплава. На основании проведенных исследований предложены технологические решения в области непрерывного и полунепрерывного литья заготовок из меди, позволяющие повысить качество литых заготовок и полуфабрикатов из меди, апробированные и внедренные на ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов», ЗАО «СП «Катур–Инвест» и ООО «Производственное объединение «Пермский завод цветных металлов».

Методология и методы диссертационного исследования

В основу методологии исследования положены труды ведущих отечественных и зарубежных ученых В.М. Чурсина, А.М. Каца, Ю.П. Поручикова, Ю.Н. Логинова, В.А. Ефимова, А.С. Эльдарханова, Н. Pops, E.H. Chia и др. в области получения слитков

непрерывными способами литья и полуфабрикатов из различных металлов и сплавов, государственные стандарты РФ, а также положения теории разлива цветных металлов, физических методов исследования, теории непрерывного литья, статистических методов исследования.

Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках проведения диссертационной работы использовались следующие методы: металлографический, растровая и сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, энергодисперсионный спектральный анализ, метод проникающих γ -излучений, испытания на скручивание с последующим раскручиванием, одноосное растяжение, одноосное сжатие.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования влияния способа литья на формирование структуры и свойств литых заготовок из кислородсодержащей меди.
2. Результаты исследования анизотропных характеристик непрерывнолитых заготовок из меди.
3. Результаты исследования кристаллизационных параметров меди.
4. Результаты компьютерного моделирования процесса затвердевания непрерывнолитой заготовки из меди в ленточном водоохлаждаемом кристаллизаторе.
5. Результаты экспериментального исследования тепловых полей литой заготовки из меди и кинетики нарастания твердой корки в условиях совмещенного непрерывного литья и прокатки.
6. Результаты исследования влияния технологических параметров непрерывного литья на структуру и свойства литых заготовок из меди.
7. Результаты исследования поведения литейных дефектов в непрерывнолитых заготовках при горячей прокатке в условиях совмещенного процесса непрерывного литья и прокатки.
8. Результаты исследования влияния модификаторов на структуру и свойства литых заготовок из кислородсодержащей меди различных марок.
9. Результаты изучения влияния вибрационной обработки на формирование структуры и свойств литой меди.
10. Технологические решения, позволяющие обеспечить формирование структуры и свойств непрерывнолитых заготовок из кислородсодержащей меди, необходимых для получения высококачественных изделий.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность экспериментальных данных, выводов и рекомендаций подтверждается использованием современных методик и методов исследования металлургических процессов. Для обработки полученных данных использовались методы математической статистики. Предложенные технологические решения прошли успешные промышленные испытания и внедрены на ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов», ЗАО «СП «Катур–Инвест» и ООО «Производственное объединение «Пермский завод цветных металлов».

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на VII Всероссийской научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2008 г.; 2008 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology, Harbin, China, 2008 г.; IX Съезде литейщиков России, г. Уфа, 2009 г.; International Xth Russian-Chinese Symposium Modern Materials and Technologies, Хабаровск, 2009 г.; V Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва, 2009 г.; VIII Всероссийской научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2010 г.; X Съезде литейщиков России, г. Казань, 2011 г.; VI Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва, 2011 г.; 2011 International Russian-Chinese Symposium Modern Materials and Technologies, г. Хабаровск, 2011 г.; 13th Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing

Technology, Harbin, China, 2012 г.; IX Международной научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2012 г.; VI Международной молодежной научно-практической конференции «Инновационные технологии в металлургии и машиностроении. Уральская научно-педагогическая школа имени профессора А.Ф. Головина», г. Екатеринбург, 2012 г.; XI Съезде литейщиков России, г. Екатеринбург, 2013 г.; Научно-технической конференции «Литые материалы и ресурсосберегающие технологии», г. Владимир, 2014 г.; XV Российско-Корейской научно-технической конференции, г. Екатеринбург, 2014 г.; X Международной научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2014 г.; Sino-Russian Symposium on Advanced Materials and Processing Technology, Qindao, China, 2014 г.; IV Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии», г. Екатеринбург, 2015 г.; Международной научно-технической конференции «Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения», г. Комсомольск-на-Амуре, 2015 г.; XII Съезде литейщиков России, г. Нижний Новгород, 2015 г.; XI Международной научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2016 г.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, обработке и трактовке полученных результатов, апробировании и внедрении их в промышленных условиях, участии и руководстве при проведении всего комплекса исследований, формулировании выводов, подготовке научных публикаций.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 46 публикациях, в том числе в 13 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, 1 монографии и 3 учебных пособиях с грифом УМО.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 372 страницах машинописного текста, включает 189 рисунков, 39 таблиц и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 239 источников отечественных и зарубежных авторов и семи приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи исследования, научная новизна, приведены научные положения, выносимые на защиту, а также показана теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Глава 1. Состояние вопроса

В данной главе представлен обзор литературных источников, касающихся вопросов получения качественных литых заготовок из меди.

В настоящее время наибольшее применение находят способы изготовления продукции из меди способами совмещенного литья и прокатки. Представлен анализ различных технологических схем производства медной катанки. Приводятся преимущества и недостатки каждой технологии. Показано, что наибольшую производительность обеспечивает способ совмещенного непрерывного литья и прокатки Contirod. Однако действующий в настоящее время технологический регламент плавки и непрерывного литья меди в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор не обеспечивает стабильного получения качественной медной катанки, удовлетворяющей повышенным требованиям потребителей по наличию и допустимым размерам дефектов. В связи с этим изучение причин образования дефектов в медной катанке по вине литой заготовки, а также вопросы корректировки технологического регламента подготовки расплава и непрерывного литья меди с целью повышения качества медной катанки и удовлетворения повышенных требований потребителей остаются актуальными.

На протяжении длительного периода времени обрабатывались и проверялись на практике технологические режимы, позволяющие получать слитки без внутренних дефектов и с качественной поверхностью. Повышенная скорость литья, значительный перегрев металла и интенсивный внешний теплоотвод приводят к формированию крупнокристаллической структуры, возникновению значительных температурных градиентов по сечению слитка, способствуют образованию трещин в слитках. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по определению предельной скорости литья слитков, ограниченной прорывами жидкого металла или образованием межкристаллитных трещин и других внутренних дефектов. Накопленный за многие годы производственный опыт свидетельствует о том, что наилучшие результаты при пластической обработке литых заготовок достигаются при наличии мелкой равноосной и однородной по всему объему слитка макроструктуры.

Известно много способов воздействия на кристаллизующийся расплав. Подробно рассмотрены способы введения малых добавок в расплав с целью измельчения кристаллического зерна в литых заготовках из различных металлов и сплавов. Показано, что эффект модифицирования в значительной степени зависит от условий обработки расплава – способа введения, размера кусков модификатора, температуры металла, места ввода, продолжительности действия модификатора. Кроме того, подготовка расплава, его строение и свойства, а также воздействие на расплав в предкристаллизационный период оказывают значительное влияние на однородность структуры и свойств литых заготовок.

В главе также рассмотрены характерные дефекты непрерывнолитой заготовки, такие как неслитины, газовые поры, трещины. Приводятся результаты многочисленных исследований, касающиеся вопросов установления причин образования этих дефектов при различных условиях непрерывного литья. Рассматриваются мероприятия по предотвращению образования дефектов литейного происхождения перед последующей пластической деформацией. Показано, что при пластической обработке непрерывнолитой заготовки происходит изменение дефектов, образовавшихся на стадии литья. Приводятся сведения, касающиеся физического моделирования поведения одиночных газовых пор в заготовках при холодной прокатке цветных металлов. Однако моделирование не позволяет описать поведение газовых пор в реальных условиях горячей прокатки.

Таким образом, анализ результатов многочисленных исследований и экспериментальных данных о взаимосвязи структуры меди и литейных дефектов не позволяет полностью раскрыть механизм их влияния на качество полуфабрикатов, полученных пластической деформацией. В результате выполненного анализа литературных данных по рассматриваемой в работе проблеме сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Исследование структуры и свойств литой меди

При литье меди ввиду ее высокой теплопроводности в структуре слитков преимущественно наблюдаются вытянутые в направлении отвода тепла кристаллические зерна. Причем это характерно не только для крупных литых заготовок, но и для заготовок малого сечения. Для дальнейшей пластической обработки в структуре литых заготовок желательно иметь равноосные зерна с целью повышения их изотропности. Это позволит повысить технологичность литых заготовок при обработке давлением, а также уровень механических свойств готовой продукции.

Литые заготовки из электротехнической меди получают различными способами. Наибольшую производительность обеспечивает способ совмещенного непрерывного литья и прокатки Contirod. Такой способ экономически целесообразно применять при больших объемах производства катанки. Способ Upcast позволяет получать литые заготовки малого сечения, которые могут подвергаться волочению для изготовления проводников тока, минуя операции прессования или горячей прокатки. При малых объемах производства

целесообразно использование способа наполнительного литья, который без значительных капиталовложений позволяет организовать выпуск небольших партий изделий электротехнического назначения.

Структура и свойства литых заготовок из меди для последующей пластической обработки во многом зависят от способа получения заготовок и технологических параметров литья. Поскольку литые заготовки из меди подвергаются обработке давлением, то одним из важных свойств литой меди является сопротивление деформации. В связи с этим большой интерес представляет определение сопротивления деформации литых заготовок из меди марки М00, полученных различными способами литья.

В работе исследовали литые заготовки из меди марки М00, полученные следующими способами литья: наполнительным литьем в медную вертикальную изложницу, полунепрерывным вертикальным литьем, непрерывным горизонтальным литьем, непрерывным литьем методом вытягивания вверх по технологии Upcast, непрерывным литьем в водоохлаждаемый ленточный кристаллизатор. Наполнительным литьем слитки диаметром 40 мм получали путем заливки расплава в изложницу из меди с толщиной стенки 10 мм, температура заливки расплава составляла 1120...1130°C, температура изложницы – 300°C. Полунепрерывным литьем получали слитки меди диаметром 200 мм, скорость литья составляла 8 м/ч, температура литья – 1160...1170°C. Непрерывным горизонтальным литьем получали литые заготовки диаметром 17 мм при скорости вытягивания 6,5 м/ч и температуре литья 1160...1170°C. Непрерывным литьем методом вытягивания вверх получали литые заготовки диаметром 8 мм, скорость вытягивания составляла 4,5 м/мин, температура расплава – 1170...1180°C. Литьем в водоохлаждаемый ленточный кристаллизатор получали непрерывнолитые заготовки прямоугольного сечения размером 120x70 мм при скорости литья 10 м/мин и температуре литья 1120...1130°C.

Из литых заготовок вырезались образцы, которые подвергались сжатию в направлении, перпендикулярном оси образца. При этом фиксировали силу осадки и определяли изменение высоты образца. По значению силы сжатия определяли механическое напряжение перехода металла в пластическое состояние (сопротивление деформации σ_s). Установлено, что для всех образцов меди, вырезанных из литых заготовок, полученных различными способами литья, сопротивление деформации повышается с увеличением относительного обжатия, что свидетельствует о нагартовке металла. Сравнительный анализ значений сопротивления деформации при относительном обжатии 30% показал, что величина σ_s отличается для литых заготовок различного сечения. Так, для слитков, полученных наполнительным литьем $\sigma_s=305$ МПа, для заготовок, полученных непрерывным горизонтальным литьем, $\sigma_s=265$ МПа, для заготовок, полученных непрерывным литьем методом вытягивания вверх, $\sigma_s=280$ МПа, для слитков, полученных полунепрерывным литьем, $\sigma_s=205$ МПа, для заготовок, полученных непрерывным литьем в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, $\sigma_s=235$ МПа. Таким образом, наименьшее значение сопротивления деформации имеют литые заготовки, полученные вертикальным полунепрерывным способом литья, а наибольшее – заготовки, полученные наполнительным литьем в медную изложницу. По всей вероятности, это связано с различием в условиях теплоотвода во время затвердевания заготовки при различных способах литья.

Поскольку свойства металлов и сплавов во многом определяются их кристаллической структурой, то представляет интерес определение параметров кристаллической структуры в зависимости от способа получения литых заготовок. В связи с этим проведено исследование макроструктуры литых заготовок из меди марки М00, полученных различными способами литья (Рисунок 1).

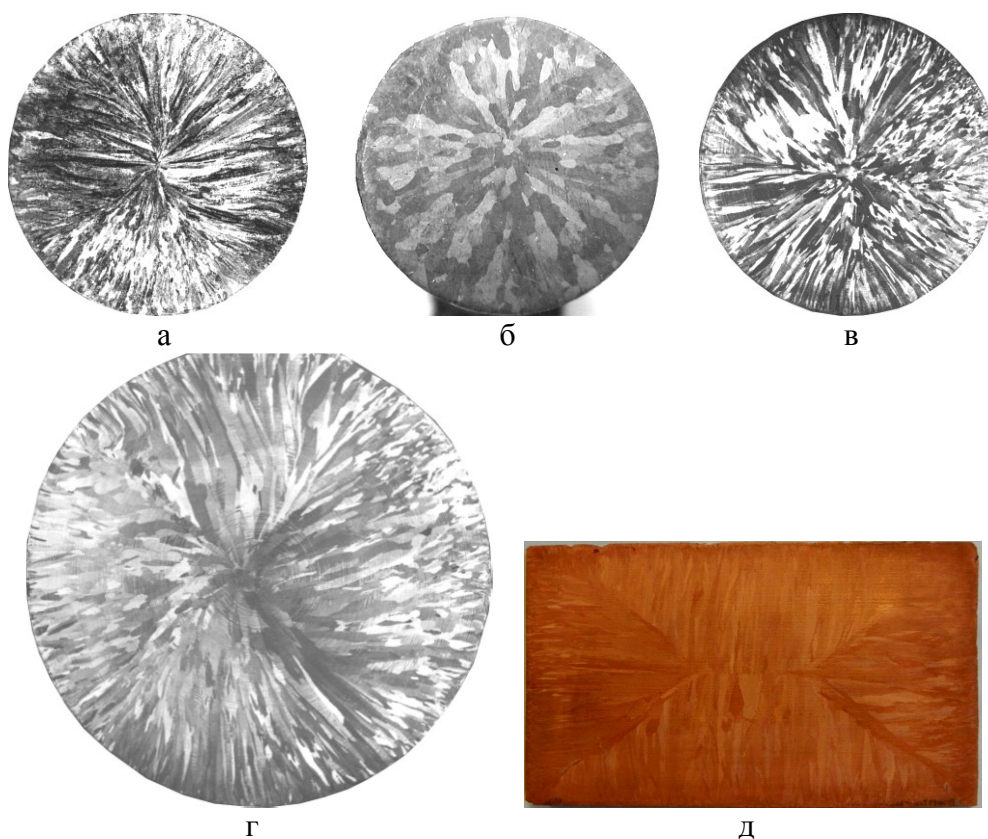


Рисунок 1 – Макроструктура поперечных темплетов литых заготовок из меди марки М00, полученных различными способами литья: а – слиток диаметром 40 мм (наполнительное литье); б – заготовка диаметром 17 мм (непрерывное горизонтальное литье); в – заготовка диаметром 8 мм (непрерывное литье методом вытягивания вверх); г – слиток диаметром 200 мм (полунепрерывное литье); д – заготовка сечением 120x70 мм (непрерывное литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор)

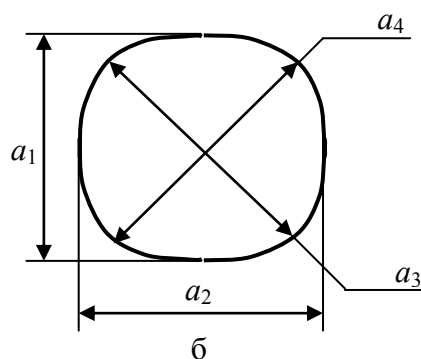
Анализ макроструктуры литых заготовок показал, что независимо от способа литья структура литых заготовок характеризуется столбчатым строением. При этом размер столбчатых зерен определяется масштабным фактором литой заготовки и технологией ее получения. Для сравнительной оценки макроструктуры меди использован такой количественный параметр, как коэффициент формы зерна (K_f), определяемый как отношение длины кристаллического зерна к его ширине, измеренной на половине длины зерна. Чем больше значение данного параметра, тем более вытянутую морфологию имеет зерно. В ходе металлографического анализа определен коэффициент формы зерна, который для структуры слитков меди диаметром 40 мм, полученных наполнительным литьем, составляет 10, для структуры литых заготовок диаметром 17 мм, полученных непрерывным горизонтальным литьем, - 7,5, для структуры литых заготовок диаметром 8 мм, полученных непрерывным литьем методом вытягивания вверх, - 7,6, для структуры слитков диаметром 200 мм, полученных полунепрерывным литьем, - 6,7, для структуры литых заготовок сечением 120x70 мм, полученных непрерывным литьем в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, - 7,3. Видно, что наименьшим значением коэффициента формы зерна характеризуется структура слитков, полученных полунепрерывным литьем, а наибольшим – структура слитков, полученных наполнительным литьем в медную изложницу. Различие в значениях коэффициента формы зерна, по всей видимости, связано с особенностями охлаждения литых заготовок в зависимости от способа литья. Так, при наполнительном литье в жидкой фазе наблюдаются слабые потоки металла, вызванные тепловой конвекцией, поэтому формируются наиболее вытянутые кристаллические зерна. При полунепрерывном вертикальном литье в лунке жидкого наблюдается интенсивное перемешивание расплава за счет энергии поступающей из разливочной коробки струи металла. В этом случае

происходит выравнивание температуры по объему жидкой фазы и обламывание растущих от стенки кристаллизатора дендритов, что способствует формированию менее вытянутых кристаллитов. Установлено, что с увеличением коэффициента формы зерна повышается сопротивление деформации. Так, наибольшее значение σ_s получено при испытании образцов, вырезанных из слитка меди, полученного дополнительным литьем в медную изложницу, структура которого характеризуется наибольшим значением коэффициента формы зерна $K_{\phi}=10$. Наименьшее значение σ_s наблюдается в случае получения литой заготовки методом вертикального полунепрерывного литья, структура которой характеризуется наименьшим значением $K_{\phi}=6,7$. Для обеспечения однородности механических свойств литой заготовки и снижения температурно-силовых параметров пластической обработки предпочтительно наличие в структуре зерен с конфигурацией, близкой к равноосной за счет корректировки технологических параметров литья и применения внешних воздействий на кристаллизующийся расплав. Показано, что структура, характеризующаяся меньшим значением коэффициента формы зерна, наиболее благоприятна для дальнейшей пластической обработки литых заготовок.

Важным показателем качества литой заготовки, определяющим ее способность к пластической деформации, является однородность механических свойств по сечению литой заготовки. Поскольку литые заготовки из меди независимо от способа их получения характеризуются столбчатой структурой, то есть все основания считать, что во всех случаях будет наблюдаться анизотропия свойств меди. В связи с тем, что производство литых заготовок методом литья в ленточный кристаллизатор отличается от других способов высокой производительностью, а структура литой заготовки характеризуется наличием характерных зон с различным направлением роста кристаллов, а также большой протяженностью стыковых границ между структурными зонами, изучение анизотропных характеристик непрерывнолитой кислородсодержащей меди проводили на примере литой заготовки прямоугольного сечения размером 120x70 мм. В ходе исследования была определена твердость по Бринеллю в поперечном, продольном и горизонтальном сечениях литой заготовки, полученной при действующих технологических параметрах разливки: скорость литья 10,5 м/мин, температура литья 1115 °С, температура воды на входе в литейную машину 20°С, на выходе – 25°С. Установлено, что величина твердости, измеренная по направлению оси роста кристаллов, оказывается величиной большей (440...450 МПа), чем величина твердости, измеренная в ортогональном направлении оси роста кристалла (425...435 МПа). В ходе исследования твердости по сечению образцов литой заготовки установлено, что отпечатки сферического индентора в литой меди имеют отклонение от круглой. В связи с этим для оценки твердости в различных направлениях по отношению к направлению роста кристаллитов размеры отпечатков определялись в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2. Измерение твердости проводили в 17 точках, расположенных в плоскости поперечного темплета литой заготовки, причем отпечатки наносились таким образом, чтобы они попали во все структурные зоны литой заготовки. Фотография темплета с отпечатками и схема расположения отпечатков индентора с их координатами представлена на рисунке 3.



а



б

Рисунок 2 – Форма отпечатка сферического индентора при измерении твердости литой меди (а) и схема измерения размеров отпечатка (б)

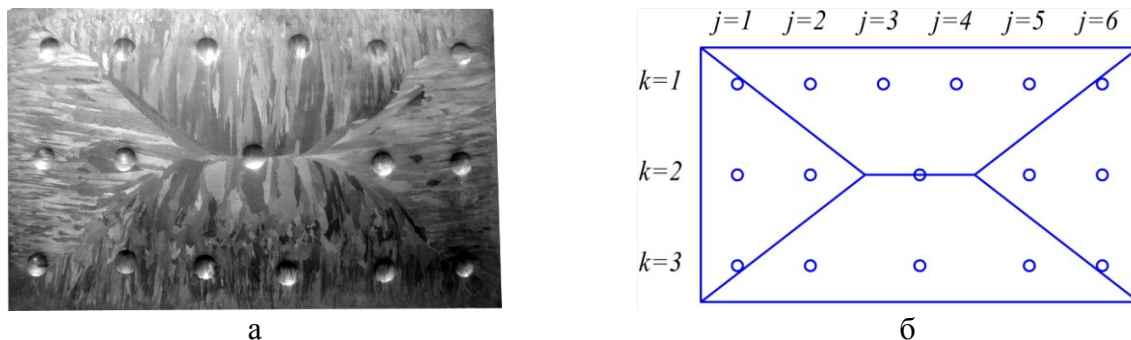


Рисунок 3 – Фотография поперечного темплетта литой заготовки с отпечатками индентора (а) и схема расположения отпечатков (б)

Обычно при определении твердости размеры отпечатков, измеренные в различных направлениях, усредняются. Для оценки неравномерности свойств литой заготовки значение твердости рассчитывалось без усреднения размеров отпечатка, а для каждого отпечатка определялось четыре значения твердости. Для обработки результатов применялась трехиндексная нумерация размеров a_{ijk} , где $i = 1, 2, 3, 4$ – индексация размеров в пределах одного отпечатка (Рисунок 2), $j = 1, 2, \dots, 6$ – номер отпечатка по горизонтали, $k = 1, 2, 3$ – номер отпечатка по вертикали (Рисунок 3). Для определения отклонения текущего значения твердости от среднего по всему сечению заготовки введен безразмерный параметр k_{HBijk} как отношение текущего значения твердости HB_{ijk} к среднему значению HB :

$$k_{HBijk} = \frac{HB_{ijk}}{\frac{1}{n} \sum_1^n HB_{ijk}},$$

где n – общее количество измерений.

Результаты определения твердости по сечению непрерывнолитой заготовки из меди представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения твердости HB по сечению непрерывнолитой заготовки

Координата jk	Твердость HB , МПа при $i=1$	k_{HBijk}	Твердость HB , МПа при $i=2$	k_{HBijk}	Твердость HB , МПа при $i=3$	k_{HBijk}	Твердость HB , МПа при $i=4$	k_{HBijk}
11	450	1,06	440	1,03	390	0,91	400	0,94
21	450	1,06	470	1,10	390	0,91	390	0,91
31	440	1,03	450	1,06	370	0,87	460	1,08
41	440	1,03	420	0,98	390	0,91	370	0,87
51	500	1,17	500	1,17	420	0,98	420	0,98
61	510	1,20	470	1,10	410	0,96	420	0,98
12	480	1,13	470	1,10	390	0,91	390	0,91
22	510	1,20	470	1,10	390	0,91	390	0,91
32	410	0,96	390	0,91	330	0,77	340	0,80
42	480	1,13	500	1,17	390	0,91	390	0,91
52	470	1,10	430	1,01	390	0,91	390	0,91
13	470	1,10	430	1,01	390	0,91	410	0,96
23	450	1,06	470	1,10	400	0,94	410	0,96
33	430	1,01	460	1,08	390	0,91	420	0,98
43	430	1,01	440	1,03	390	0,91	380	0,89
53	430	1,01	450	1,06	420	0,98	420	0,98
63	470	1,10	480	1,13	400	0,94	390	0,91
Среднее	460	1,08	455	1,07	391	0,92	399	0,94

Выявлено, что значения твердости, измеренной в различных участках поперечного темплета литой заготовки, существенно различаются. При этом максимальное значение твердости HV составляет 510 МПа, а минимальное – 330 МПа, а отклонение от среднего значения твердости составляет +20% и –23% соответственно. Установлено, что твердость, определяемая вдоль направления роста зерна и перпендикулярно оси зерна, является величиной большей, чем твердость, измеренная вдоль диагонали отпечатка. Вероятно, это связано с тем, что дендриты меди имеют разные свойства в различных направлениях. Таким образом, результаты исследования твердости по сечению непрерывнолитой заготовки из меди показали, что наблюдается значительная неоднородность свойств литой меди, связанная с формированием при затвердевании литой заготовки крупной столбчатой структуры. Такая неоднородность свойств литых заготовок приводит к трудностям при пластической обработке литой меди и неравномерности свойств по сечению и длине полуфабрикатов.

Для изучения характера пластического течения литой меди с целью оценки ее способности к пластической деформации из поперечных темплетов литой заготовки вырезались кубические образцы, которые подвергались испытанию на сжатие в различных направлениях. На рисунке 4 представлена схема разрезки поперечного темплета на кубические образцы. Для анализа изменения размеров образцов после деформации использованы обозначения геометрических размеров деформированных образцов B , L и H . Исходные размеры кубического образца обозначены как B_0 , L_0 и H_0 .

B6	B5	B4	B3	B2	B1
C6	C5	C4	C3	C2	C1
H6	H5	H4	H3	H2	H1

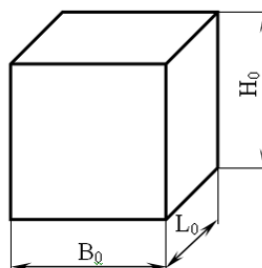


Рисунок 4 – Схема разрезки поперечного темплета на кубические образцы

Приложение нагрузки к образцам осуществлялось в трех направлениях: вдоль оси литья (направление L), перпендикулярно оси литья вдоль высоты (направление H) и ширины (направление B) заготовки. Внешний вид образцов Н1, Н3 и С1, сжатых вдоль оси литья, представлены на рисунке 5, а изменение относительных размеров этих образцов представлено на рисунке 6.



Н1



Н3



С1

Рисунок 5 – Образцы Н1, Н3 и С1, подвергнутые сжатию вдоль оси литья

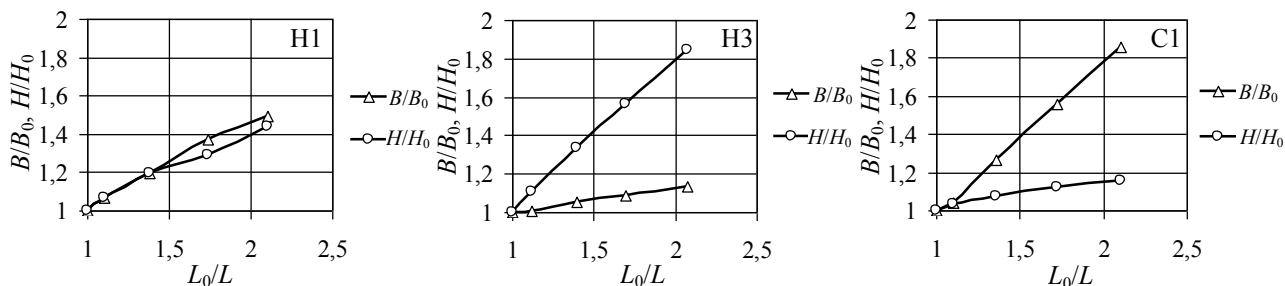


Рисунок 6 – Изменение относительных размеров образцов при сжатии вдоль оси литья заготовки

Анализ полученных данных показал, что размеры B и H образца Н1 с увеличением степени деформации изменяются практически одинаково. Однако неправильная форма этого образца после сжатия свидетельствует о неоднородности его пластического течения в различных направлениях. При деформации образца Н3 происходит значительное его удлинение вдоль направления H . Деформация образца С1 вдоль оси литья заготовки приводит к значительному его удлинению вдоль направления B . При этом разница размеров B и H образцов Н3 и С1 после деформации достигает 40...50 %, что свидетельствует о высокой степени анизотропии непрерывнолитой меди.

В следующей серии опытов изменили направление приложения силы к образцам при испытаниях. На образец Н5 воздействовали перпендикулярно оси литья заготовки вдоль ее высоты (направление H), т.е. в направлении роста столбчатых зерен. На рисунке 7 представлен образец Н5 после деформации.



Рисунок 7 – Образец Н5 после деформации

На фотографии видны искажения боковых граней образца, которые обусловлены неоднородным пластическим течением металла из-за крупнокристаллического столбчатого строения литой заготовки. Однако форма образца после деформации в плане близка к квадрату, так как соотношение его сторон близко к единице. При этом увеличение размера B составило 44,4%, а размера L – 44,2%, что свидетельствует об однородности свойств литой меди вдоль этих направлений.

Образец Н2 нагружали перпендикулярно оси литья заготовки вдоль ее ширины (направление B) т.е. в направлении, перпендикулярном направлению роста столбчатых зерен. На рисунке 8 представлено изменение относительных размеров образца Н2 при деформации.

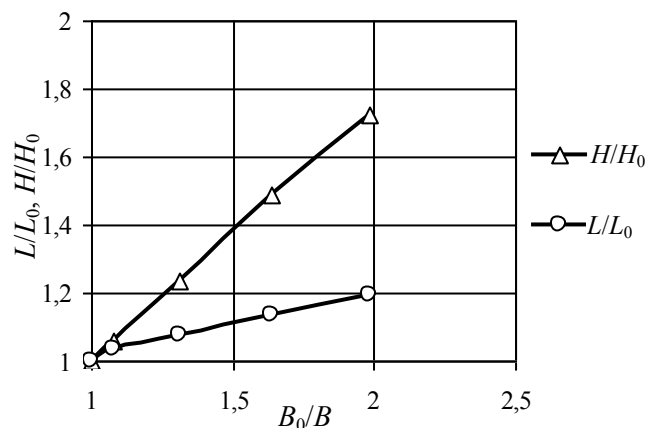


Рисунок 8 – Изменение относительных размеров образца H2 при деформации

Анализ полученных данных показал, что изменение размеров образца по двум ортогональным направлениям (H и L) отличается. При этом преимущественное пластическое течение литой меди осуществляется вдоль направления роста столбчатых зерен: увеличение размера H составило 73%, а размера L – 20%.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что литая медь проявляет анизотропные свойства при воздействии на образец перпендикулярно направлению роста столбчатых зерен и не проявляет анизотропных свойств при воздействии на образец вдоль направления роста столбчатых зерен. Полученные данные необходимо учитывать при назначении режимов пластической обработки литой заготовки из меди и расчетах калибровки прокатных валков первых клетей прокатного стана.

При анализе процесса кристаллизации литой заготовки представляет интерес изучение структуры жидкой меди. При этом существенную роль играет перегрев расплава и скорость его охлаждения. В работе исследовалось влияние перегрева меди и ее термоскоростной обработки на параметры жидкого состояния. Жидкую медь перегревали до различных температур и охлаждали со скоростями 6, 20 и 140°С/мин. В процессе охлаждения измерялась интенсивность гамма-проникающих излучений на установке «Парабалоид – 4» конструкции ЦНИИТМАШ. В качестве параметров жидкого состояния определялись степень уплотнения жидкой меди $-\Delta J_{ж}$ в зависимости от температуры перегрева до температуры кристаллизации и коэффициент термического сжатия $\alpha_{ж}$ (Рисунок 9).

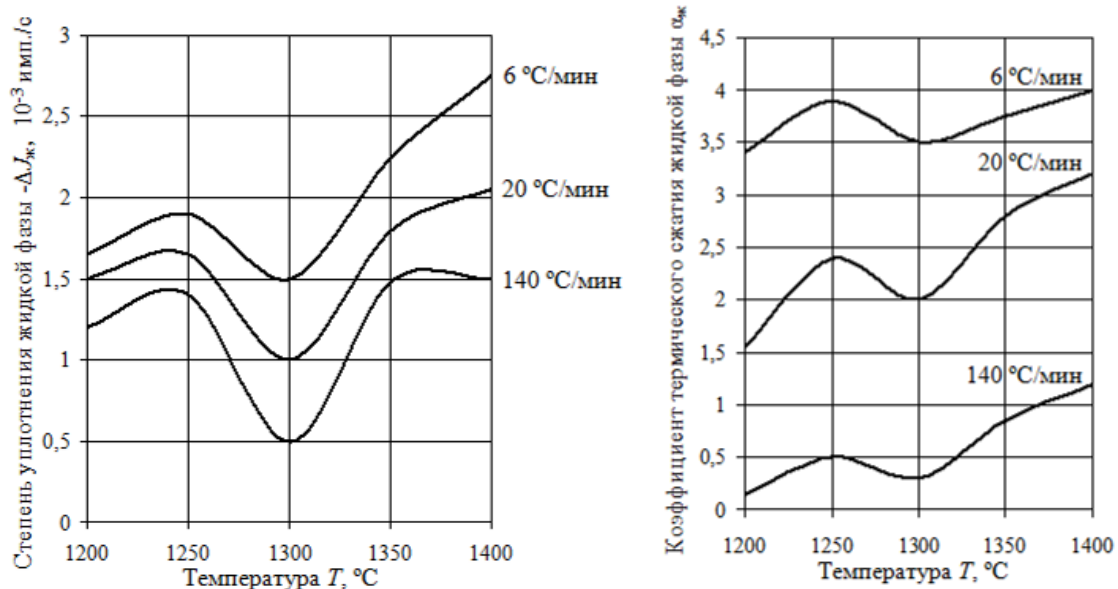


Рисунок 9 - Влияние температуры и скорости охлаждения на степень уплотнения и коэффициент термического сжатия жидкой меди

Установлено, что температурная зависимость $-\Delta J_{\text{ж}}$ при различных скоростях охлаждения носит экстремальный характер с минимумами её значений при температуре 1300 °С. При температурах 1350 °С и 1400 °С, превышающих температурный порог перехода статистически упорядоченной к разупорядоченной структуре жидкой меди ($\approx 1280 \dots 1320$ °С), с увеличением скорости охлаждения наблюдается уменьшение степени уплотнения жидкой фазы. Это явление, по-видимому, обусловлено фиксацией высокотемпературного типа разупорядоченной структуры, подвергающейся меньшей усадке. При низких скоростях охлаждения (6 и 20 °С/мин) возможна частичная релаксация разупорядоченной структуры жидкой меди за счёт протекания диффузионных процессов, приводящих к упорядочению. Установлено, что с увеличением скорости термоскоростной обработки наблюдается уменьшение коэффициента термического сжатия $\alpha_{\text{ж}}$ меди в жидком состоянии. Причём, некоторое снижение $\alpha_{\text{ж}}$ отмечается для всех скоростей охлаждения при температуре 1300 °С. Полученные данные согласуются с результатами, установленными при изучении температурной зависимости степени уплотнения жидкой фазы при различных скоростях охлаждения. Кроме того, при изучении зависимости удельного электросопротивления жидкой меди методом вращающегося магнитного поля выявлен аномальный характер изменения электросопротивления меди в диапазоне температур 1250...1320 °С, который также свидетельствует об образовании статистически разупорядоченной структуры жидкой меди, которая способствует повышению прочностных и пластических свойств твердой меди.

Наряду с этим в работе исследовано влияние содержания примесей в меди на температуру начала кристаллизации и время кристаллизации. Эксперименты проводились с медью марки М00 и М1. Температура перегрева расплава составляла 1300 °С, скорость охлаждения – 20 °С/мин. Зависимость изменения температуры меди при охлаждении во времени представлена на рисунке 10.

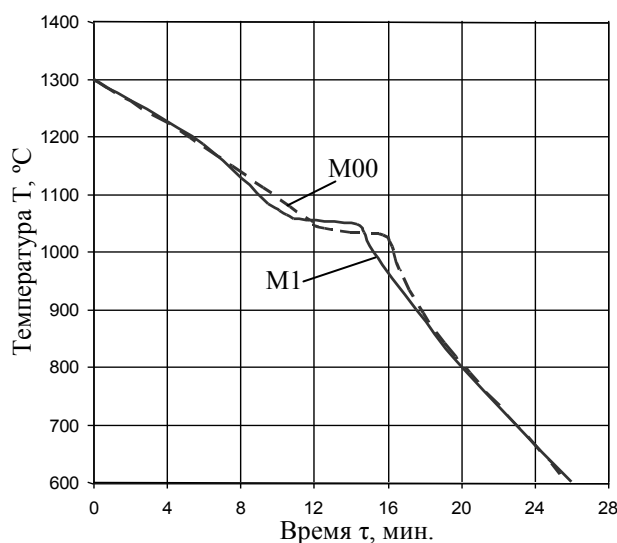


Рисунок 10 – Кривые охлаждения образцов меди марки М00 и М1

Установлено, что температура, соответствующая началу кристаллизации меди марки М00 составляет 1052,9 °С, время кристаллизации – 3,7 мин, а для меди марки М1 эти параметры равны 1067,6 °С и 4,3 мин соответственно. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для меди марки М00 величина зафиксированного переохлаждения составляет 30,1 °С, а для меди марки М1 – 15,4 °С в сравнении с равновесной температурой кристаллизации 1083 °С. Такое различие по величине переохлаждения можно объяснить чистотой меди марки М00 в отношении примесей, для которой величина переохлаждения выше. При этом следует иметь в виду, что кинетика процесса кристаллизации меди определяется скоростью зарождения центров кристаллизации и роста кристаллов, которые являются функциями переохлаждения.

Таким образом, температура и скорость охлаждения расплава меди существенно влияют на параметры жидкого состояния и, регулируя эти параметры, можно управлять процессом кристаллизации меди. Однако, как показали результаты проведенных исследований, характер кристаллической структуры меди мало зависит от скорости кристаллизации и независимо от способа литья и размера литой заготовки формируется столбчатая структура, которая обладает анизотропией свойств и пластического течения. В связи с этим для получения мелкозернистой равноосной структуры необходимо воздействовать на расплав меди в предкристаллизационный период, например, с помощью введения модифицирующих добавок и вибрационного воздействия.

Глава 3. Исследование влияния модификаторов и вибрации на структуру и свойства меди

Существует множество теорий, описывающих механизм влияния модифицирующих добавок на структуру и свойства сплавов. В работе при выборе модифицирующих добавок для меди руководствовались электронной теорией модифицирования, основы которой были заложены Г.В. Самсоновым, В.К. Григоровичем, Д.Н. Худокормовым, В. Тиллером, Т. Такаши и другими. Согласно этой теории элементы, имеющие меньшую величину электроотрицательности или эффективного ионизационного потенциала $U_{эф}$, чем металлическая основа сплава, будут оказывать в той или иной мере модифицирующее воздействие при кристаллизации. Элементы, имеющие большую величину $U_{эф}$, чем металлическая основа сплава, будут оказывать демодифицирующее воздействие, т. е. будут способствовать укрупнению кристаллической структуры. Это связано с тем, что чем ниже величина ионизационного потенциала, тем легче элемент отдает свои валентные электроны, и наоборот. Вторым фактором, характеризующим способность элемента оказывать влияние на формирование структуры, следует считать растворимость элемента в матрице сплава. Элемент, обладающий свойствами модификатора, должен иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную – в жидком. Оба указанных фактора входят в полуэмпирическую формулу для расчета коэффициента модифицирующей активности элементов:

$$\mu = (U_{ме} - U_{мод})/C_s,$$

где μ – коэффициент модифицирующей активности, эВ/ат. %; C_s – растворимость модификатора в твердом металле, ат. %; $U_{ме}$, $U_{мод}$ – эффективный ионизационный потенциал матрицы и модификатора, эВ.

Величина μ может служить для оценки модифицирующей активности различных элементов. Значения коэффициента μ для различных элементов в меди приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты модифицирующей активности элементов применительно к чистой меди

Элемент	C_s , ат. %	$U_{мод}$, эВ	μ , эВ/ат. %
Модификаторы			
La	0,001	2,15	410
Ce	0,001	2,25	310
Pr	0,001	2,24	320
Nd	0,001	2,35	210
Mg	3	2,42	0,05
Ca	20	1,86	0,04
B	0,5	1,44	2,24
Y	0,001	2,3	260
Ti	0,001	2,55	10

Окончание таблицы 2

Элемент	C_s , ат. %	$U_{\text{мод}}$, эВ	μ , эВ/ат. %
Демодификаторы			
Fe	0,3	3	-1,47
Co	9	3,11	-0,06
Ni	100	3,2	-0,006
Mn	25	3,66	-0,04
Cr	0,2	3,47	-4,55
Al	20	3,14	-0,03
Mo	0,0001	3,29	-7300
Si	7	3,84	-0,18
C	0,0001	4,86	-23000
Nb	0,0001	3,42	-8600
Sn	0,0001	3,31	-7500
V	8	3,71	-0,14
Ta	0,0001	3,44	-8800
W	7	3,81	-0,18
P	0,6	4,3	-2,9
O	1,54	5,5	-1,91
Zr	0,001	2,87	-310
Sc	0,001	2,57	-10

Примечание: для меди $U=2,56$ эВ.

Из всех перечисленных элементов наиболее доступными и относительно недорогими являются магний и титан, поэтому на начальном этапе изучалось их влияние на формирование структуры и свойств меди марки М1. Магний вводился из расчета 0,002...0,1 мас. %, титан – 0,002...0,024 мас. %. Навеска модификатора запрессовывалась в медную трубку и вводилась в расплав меди при температуре 1160...1180°C. Модифицированный расплав заливался в металлическую изложницу для получения слитка диаметром 40 мм и длиной 435 мм. Кроме того, отливался контрольный слиток без ввода модификатора. Установлено, что при введении магния и титана в медь наблюдается измельчение кристаллической структуры, повышение прочностных свойств и снижение относительного удлинения. При введении магния происходит уменьшение средней площади сечения зерна с 5,5 до 1,1 мм² и изменение структуры с крупнокристаллической столбчатой на мелкокристаллическую равноосную. Временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается со 163 до 175 МПа, относительное удлинение снижается с 45 до 40%. При введении в расплав меди титана происходит уменьшение средней площади сечения зерна с 6,5 до 1,3 мм². Временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается со 160 до 184 МПа, твердость по Виккерсу возрастает с 51 до 57 НВ, относительное удлинение снижается с 47 до 42%. Повышение прочностных свойств при введении магния и титана можно объяснить измельчением структуры и микролегированием меди данными элементами.

Для изучения влияния добавок редкоземельных металлов с высоким коэффициентом модифицирующей способности на структуру и свойства меди проведены эксперименты по модифицированию меди марки М00 и М1 миш-металлом в количестве от 0,0025 до 0,0125 мас. %.. Установлено, что при введении модификатора в медь марки М00 и М1 формируется преимущественно равноосная структура, протяженность зоны столбчатых кристаллов незначительна (Рисунки 11, 12).

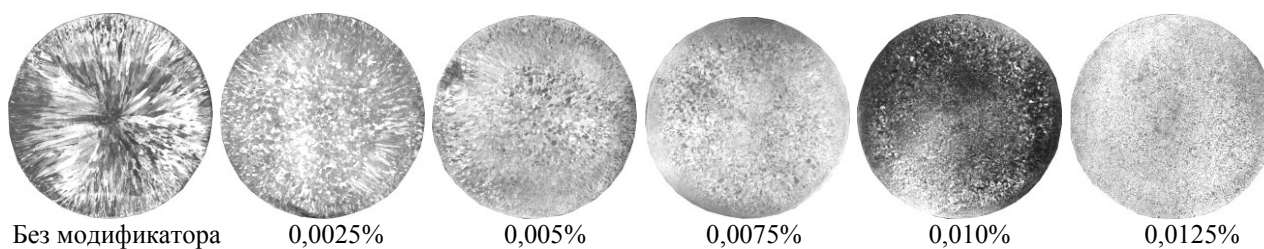


Рисунок 11 – Макроструктура слитков меди марки М00 в зависимости от количества введенного миш-металла

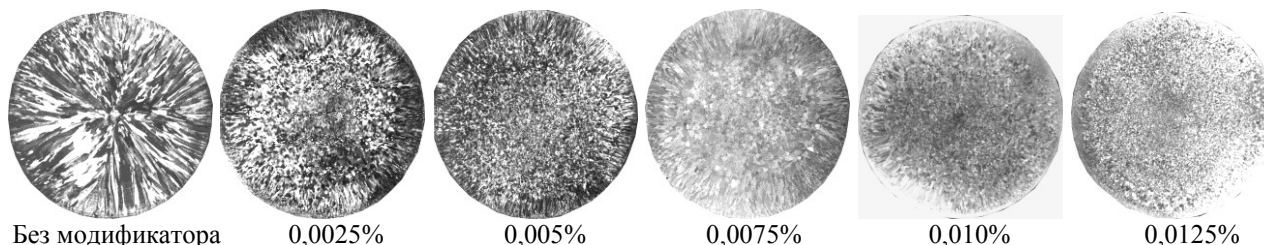


Рисунок 12 – Макроструктура слитков меди марки М1 в зависимости от количества введенного миш-металла

При этом средняя площадь сечения зерна меди марки М00 уменьшается с 5 мм^2 до $0,9 \text{ мм}^2$ при введении $0,005 \text{ мас. \%}$ миш-металла и при дальнейшем увеличении количества вводимого модификатора она практически не изменяется. Средняя площадь сечения зерна меди марки М1 уменьшается с 6 мм^2 до $0,45 \text{ мм}^2$ при введении $0,005 \text{ мас. \%}$ миш-металла. Различие в значении средней площади сечения зерна в меди марки М00 и М1 можно объяснить присутствием большего количества примесей в меди марки М1, которые способствуют гетерогенизации расплава и позволяют изменить характер кристаллизации с последовательного на объемный.

При анализе микроструктуры образцов меди марок М00 и М1 выявлено, что при введении миш-металла не наблюдается увеличения толщины границ зерен. Это свидетельствует о том, что межзеренные связи не ослаблены. Необходимо отметить, что в микроструктуре меди марки М00 наблюдаются более тонкие границы зерен, чем у меди марки М1. Это объясняется меньшим содержанием примесей в меди марки М00, чем в меди марки М1. При изучении дендритного строения литых образцов установлено, что размер дендритной ячейки при введении миш-металла уменьшается для обеих марок меди. Так, размер дендритной ячейки меди марки М1 уменьшается от $3,2$ до $1,2 \text{ мкм}$ при введении миш-металла, а размер дендритной ячейки меди марки М00 изменяется от $2,5$ до $0,9 \text{ мкм}$ (Рисунок 13).

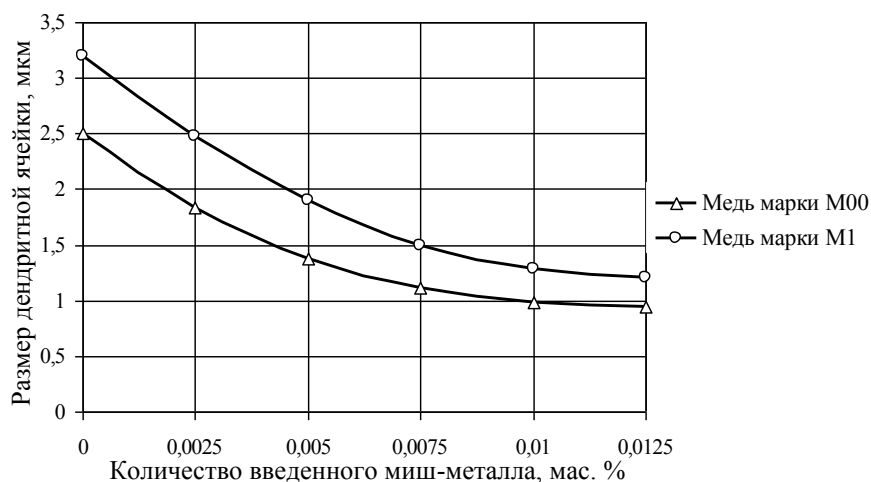


Рисунок 13 – Зависимость размера дендритной ячейки меди от количества введенного миш-металла

Результаты испытания механических свойств образцов меди марок М00 и М1 показали, что при увеличении количества вводимого миш-металла наблюдается повышение значений временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Бринеллю в среднем на 10...15%. При этом интенсивный рост значений механических свойств меди отмечается при введении до 0,0075 мас. % миш-металла. Дальнейшее увеличение количества вводимого миш-металла не приводит к значительному повышению уровня механических свойств. Необходимо отметить, что значения относительного удлинения для меди марки М00 выше, чем для меди марки М1, а значения временного сопротивления разрушению при растяжении и твердости наоборот ниже. Полученные результаты механических испытаний согласуются с результатами металлографического анализа структуры меди марок М00 и М1.

Анализ результатов проведенных экспериментов по модифицированию меди марок М00 и М1 различными модификаторами, такими как магний, титан, редкоземельные металлы в составе миш-металла, показал, что влияние перечисленных модификаторов на формирование структуры и свойств меди с различным содержанием примесей различное. Это свидетельствует о возможных отличиях в механизме модифицирования расплава меди в зависимости от содержания в ней примесей.

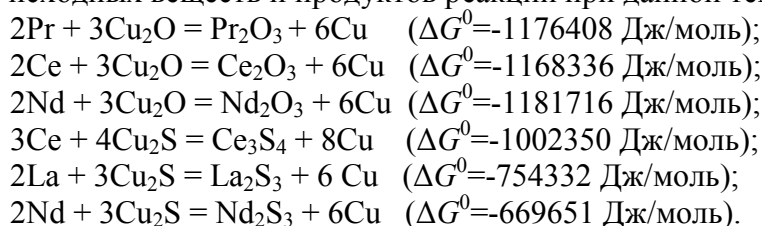
Возможны два варианта формирования кристаллической структуры: зарождение центров кристаллизации происходит во всем объеме расплава от начала и до окончания затвердевания отливки, либо в определенный момент времени после начала кристаллизации зарождение новых центров приостанавливается и в дальнейшем происходит лишь рост кристаллов, полное же их число определяется скоростью зарождения их в начальный период. Первый случай – это объемная кристаллизация, а второй – последовательная кристаллизация. Последовательная кристаллизация реальных литых заготовок из меди высокой чистоты может быть осуществлена при определенном переохлаждении, которое распространяется на узкую зону перед фронтом кристаллизации. Образование и рост кристаллов в переохлажденной жидкости обязательно сопровождается повышением температуры, обусловленным выделением скрытой теплоты кристаллизации. Для осуществления объемной кристаллизации всего объема расплава необходимо, чтобы переохлаждение было больше или равно частному от деления теплоты кристаллизации на теплоемкость металла. При этом условии выделяющаяся теплота кристаллизации будет способствовать нагреву переохлажденного расплава до температуры кристаллизации или более низкой.

Расчеты показали, что для меди критическая величина переохлаждения, которая определяет характер кристаллизации слитка, составляет $\Delta T = 451,2$ °С. При $\Delta T = 0$ реализуется последовательная кристаллизация. При $\Delta T \ll 451,2$ °С наблюдается последовательно-объемная кристаллизация, а при $\Delta T \geq 451,2$ °С реализуется объемная кристаллизация. Все эти рассуждения относятся к небольшим объемам расплава. Критическое переохлаждение в наших опытах не достигалось, однако нет оснований отрицать принципиальную возможность его получения для меди марки М00.

В меди марки М00 в результате термического переохлаждения расплава возникают флуктуации. Чем больше величина переохлаждения, тем больше число флуктуаций, и тем большее количество присутствующих в расплаве примесей – модификаторов становятся активированными.

При определении механизма модифицирования меди различными добавками необходимо учитывать возможность образования тугоплавких соединений между примесями, содержащимися в расплаве, и вводимыми с модификаторами элементами. Присутствующие в меди примеси при введении миш-металла могут образовывать различные тугоплавкие соединения, например, оксиды, сульфиды, интерметаллиды и др. При введении в расплав редкоземельных металлов, входящих в состав миш-металла, вероятность образования того или иного соединения будет определяться более выгодными с термодинамической точки зрения условиями. В работе определялась термодинамическая

вероятность протекания следующих реакций по величине изменения стандартной энергии Гиббса при температуре 1120°C, рассчитанной по методике, разработанной на кафедре «Теория металлургических процессов» УрФУ и учитывающей возможные полиморфные превращения исходных веществ и продуктов реакции при данной температуре:



Результаты расчета показали, что все перечисленные реакции при температуре 1120°C возможны, но очередность их протекания различна. В первую очередь протекает реакция между редкоземельными металлами и оксидом меди с образованием соответствующих оксидов РЗМ, но нельзя исключать, что все перечисленные реакции могут протекать одновременно. Таким образом, при введении в расплав меди редкоземельных металлов возможно образование тугоплавких соединений, которые могут являться центрами кристаллизации.

Установлено, что механизм и эффективность модифицирования зависят от содержания примесей в расплаве меди. Для меди марки М00, содержащей максимум 0,04 мас. % примесей, в основном реализуется механизм модифицирования, связанный со стабилизацией и ростом упорядоченных группировок (кластеров), которые усиливают микронеоднородность расплава и способны стать центрами кристаллизации, а для меди марки М1, содержащей максимум 0,1 мас. % примесей, доминирует зародышевый механизм модифицирования наряду с гетерогенизацией расплава.

При разработке промышленной технологии модифицирования расплава меди при непрерывном и полунепрерывном литье необходимо, чтобы ввод модификатора осуществлялся как можно ближе к формообразующему устройству. Например, целесообразно вводить модификатор в виде проволоки или прутка с помощью трайб-аппарата в разливочный ковш в случае непрерывной разливки меди в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор и в разливочную коробку в случае вертикального полунепрерывного литья. При этом рекомендуется вводить в качестве модификатора миш-металл из расчета 0,003...0,008 мас. % в виде биметаллической проволоки с медной оболочкой. Температура расплава при модифицировании для меди марки М00 должна составлять 1115...1120°C, а для меди марки М1 – 1160...1180°C.

Кроме модифицирования на формирование структуры и свойств меди можно воздействовать наложением вибрации на кристаллизирующийся расплав. Известно, что такого рода воздействие оказывает положительное влияние на процесс формирования мелкокристаллического строения литых заготовок. В настоящее время не определены параметры вибрации, позволяющие влиять на кристаллическую структуру меди и не существует однозначного мнения о механизме влияния вибрации на процесс кристаллизации меди.

Возникновение межкристаллитных трещин и снижение механических свойств обусловлено формированием крупнокристаллической столбчатой структуры слитка. В связи с этим в качестве параметра оптимизации выбрали долю столбчатых кристаллов Z в структуре меди. Кроме доли столбчатых кристаллов в структуре слитков контролировалась средняя площадь сечения зерна S и средний размер дендритной ячейки L . Для поиска оптимальных параметров использовали последовательный симплексный метод.

Вибрация может осуществляться с различными параметрами. Применение ультразвуковой и высокочастотной вибрации негативно влияет на здоровье обслуживающего персонала и приводит к преждевременному выходу из строя оборудования. Кроме того, вибрация водоохлаждаемого кристаллизатора с высокой частотой может приводить к возникновению кавитационных процессов в воде, что приведет к резкому снижению

теплоотода от гильзы кристаллизатора. В связи с этим в работе исследовали влияние низкочастотной вибрации (0...50 Гц). Для определения оптимальных параметров вибрации необходимо определить начальную точку, то есть значения параметров, от которых мы начнем продвигаться в сторону лучших значений, и установить шаг варьирования для каждого параметра. За исходную точку приняли амплитуду колебаний $A = 0,5$ мм и частоту колебаний $\nu = 5$ Гц. За шаг варьирования частоты принято значение 5 Гц, а амплитуды – 0,25 мм. На основании исходных данных был сформирован план первого эксперимента, который представлен в таблице 3. Результаты металлографического исследования слитков меди, полученных в ходе трех первых опытов и контрольного слитка, представлены в таблице 4.

Таблица 3 – Параметры опытов в вершинах симплекса №1

Номер опыта	A , мм	ν , Гц
1	0,25	10
2	0,75	10
3	0,5	2,5

Таблица 4 – Результаты металлографического анализа слитков меди

Номер опыта	Z , %	S , мм ²
1	94	2,53
2	64	1,89
3	89	2,32
Без вибрации	100	3,67

Согласно данным таблицы 4, вибрационное воздействие на кристаллизующуюся медь с параметрами, приведенными в таблице 3, оказывает положительное влияние на структуру меди. Так, на всех полученных образцах доля столбчатых кристаллов и средняя площадь зерна меньше, чем в контрольном слитке. Наихудший результат наблюдается в опыте №1, где доля столбчатых кристаллов составила 94%. На основании сравнения полученных результатов с учетом шага варьирования параметров вибрации определены параметры для опыта №4. В результате формируется новый симплекс. Таким образом, происходит перемещение в факторном пространстве в сторону оптимальных параметров. Схема перемещения симплексов в факторном пространстве представлена на рисунке 13. Результаты экспериментов представлены в таблице 5.

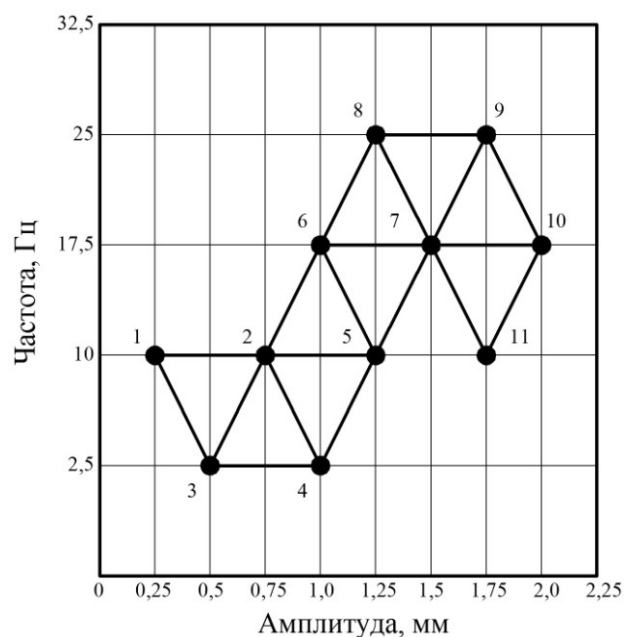
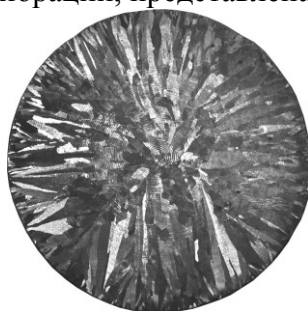


Рисунок 14 – Схема перемещения симплексов в процессе поиска оптимальных параметров вибрационного воздействия на кристаллизующийся расплав меди

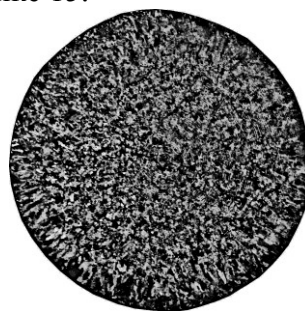
Таблица 5 – Результаты экспериментов по поиску оптимальных параметров вибрационного воздействия на медь

Номер опыта	A, мм	ν , Гц	Z, %	S, мм ²
4	1	2,5	70,5	2,04
5	1,25	10	60,5	1,7
6	1	17,5	37	1,2
7	1,5	17,5	0	0,98
8	1,25	25	44,8	1,6
9	1,75	25	37,1	1,3
10	2	17,5	31,1	1,09
11	1,75	10	58,6	1,6

В ходе эксперимента обнаружено заикливание симплексов вокруг точки №7. Исходя из этого, можно заключить, что параметры вибрации, соответствующие точке №7 ($\nu = 17,5$ Гц, $A = 1,5$ мм), являются оптимальными. При этом полностью устраняется зона столбчатых кристаллов, а средняя площадь сечения зерна в структуре медных слитков сокращается почти в 4 раза. Макроструктура контрольного слитка меди и слитка, отлитого под воздействием вибрации, представлена на рисунке 15.



Без вибрации
Z=100 %, S=3,67 мм²



С применением вибрации
 $\nu = 17,5$ Гц, $A = 1,5$ мм
Z=0%, S=0,98 мм²

Рисунок 15 – Макроструктура слитков меди марки М1 диаметром 40 мм

Для более детального изучения влияния вибрации с установленными параметрами на процесс кристаллизации меди, а также на ее механические свойства провели новый эксперимент. Для установления зависимостей параметров структуры и уровня механических свойств меди от частоты и амплитуды колебаний был составлен план эксперимента, в котором частота изменялась в интервале 15...23 Гц, а амплитуда – в интервале 0,5...2,5 мм, находящихся вблизи оптимальных значений. Для обработки экспериментальных данных использовали регрессионный анализ. Усредненные результаты проведенных исследований представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты металлографического анализа структуры медных слитков и механические свойства меди при различных параметрах вибрации

ν , Гц	A, мм	Z, %	S, мм ²	L, мкм	σ_b , МПа	δ , %	HV
Без вибрации		100	8	9,133	169,1	32,1	35,4
15	0,5	63,8	5,3	5,967	183,8	36,6	39,9
15	2,5	47,1	4,1	6,067	181,3	42,6	44,5
19	1	7,6	2,3	2,312	214	52,6	51,3
19	1,5	0,2	0,52	2,433	234,3	55,4	55,7
19	2	7,1	1,3	2,519	214,5	54,4	52,4
21	1	8,3	2,5	2,499	199,5	53,4	49,5
21	2	8,7	4,4	2,521	198,3	52,9	49,9
23	0,5	98,5	8,9	6,867	177,8	38,6	44,7
23	2,5	49,7	5,2	6,767	183,8	42,8	43,3

После математической обработки экспериментальных данных получены следующие закономерности влияния параметров вибрации на структуру и механические свойства меди:

$$Z = 4043 - 2810 \cdot \ln v + 110,645 \cdot \ln A - 50,609 \cdot \ln v \cdot \ln A + 488,041 \cdot (\ln v)^2 + 68,74 \cdot (\ln A)^2$$

$$S = 47,052 - 4,555 \cdot v - 6,705 \cdot A - 0,106 \cdot v \cdot A + 0,133 \cdot v^2 + 2,623 \cdot A^2$$

$$L = 47,603 - 4,252 \cdot v - 8,250 \cdot A - 0,012 \cdot v \cdot A + 0,114 \cdot v^2 + 2,837 \cdot A^2$$

$$\sigma_b = -181,251 + 38,315 \cdot v + 59,388 \cdot A + 0,488 \cdot v \cdot A - 1,049 \cdot v^2 - 22,712 \cdot A^2$$

$$\delta = -93,014 + 12,372 \cdot v + 38,031 \cdot A - 0,151 \cdot v \cdot A - 0,315 \cdot v^2 - 10,993 \cdot A^2$$

$$HV = -62,254 + 9,754 \cdot v + 28,322 \cdot A - 0,367 \cdot v \cdot A - 0,239 \cdot v^2 - 6,826 \cdot A^2$$

Представленные зависимости позволили уточнить оптимальные параметры вибрации, под воздействием которых формируется мелкокристаллическая структура меди и повышаются механические свойства. Также были определены параметры вибрации, позволяющие получить оптимальные значения исследуемых откликов. Результаты расчетов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Расчетные значения оптимальных параметров вибрации

Наименование отклика	Значение отклика	Частота, Гц	Амплитуда, мм
Доля столбчатых кристаллов, %	0	18,026	1,297
Средняя площадь зерна, мм ²	0,941	17,835	1,638
Средний размер дендритной ячейки, мкм	1,68	18,697	1,495
Временное сопротивление разрушению при растяжении, МПа	220,1	18,613	1,507
Относительное удлинение, %	56,4	19,237	1,598
Твердость HV	53,6	19,233	1,558

Установлено, что наиболее эффективной является вибрация с частотой $v=17...19$ Гц и амплитудой $A=1,5...1,6$ мм. Ожидалось, что в результате вибрационного воздействия с такими параметрами на кристаллизующуюся медь удастся максимально измельчить макро- и микроструктуру слитков, что позволит значительно повысить механические свойства литой меди. Для проверки расчетных данных был отлит слиток с применением вибрационной обработки с частотой $v = 18$ Гц и амплитудой $A = 1,5$ мм. Макро- и микроструктура слитка представлена на рисунке 16.

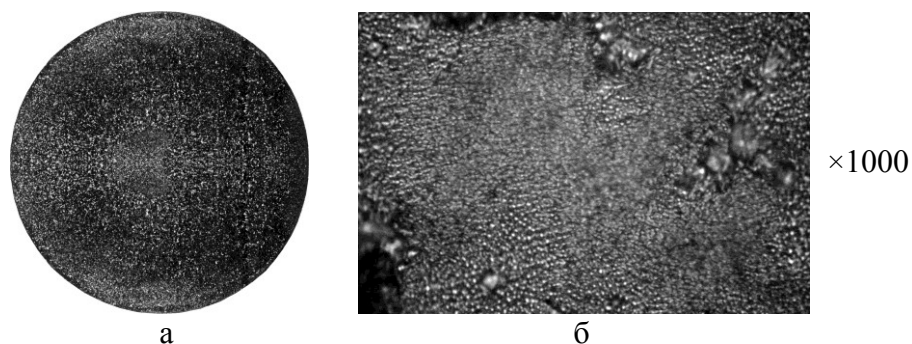


Рисунок 16 – Макроструктура (а) и микроструктура (б) слитка меди, полученного с применением вибрационной обработки расплава с частотой $v=18$ Гц и амплитудой $A=1,5$ мм

Металлографический анализ структуры слитка показал, что при таких параметрах вибрации формируется мелкозернистая равноосная структура, средняя площадь сечения зерна составляет $0,43$ мм², средний размер дендритной ячейки составляет $1,8$ мкм. Механические испытания образцов, вырезанных из слитка, показали, что временное сопротивление разрушению при растяжении равно $253,1$ МПа, относительное удлинение равно $59,3$ %, твердость по Виккерсу HV составила $57,4$, что согласуется с полученными расчетными данными.

Сравнение структуры контрольного слитка и слитка, отлитого с применением вибрации с частотой $\nu = 18$ Гц и амплитудой $A = 1,5$ мм, показало, что вибрационная обработка кристаллизующейся меди позволяет полностью устранить зону столбчатых кристаллов в структуре слитков, при этом средняя площадь макрозерна уменьшается в 18,5 раз, а средний размер дендритной ячейки уменьшается в 5 раз. Кроме того, вибрационная обработка позволяет значительно повысить механические свойства литой меди. Так, временное сопротивление разрушению при растяжении возрастает в 1,5 раза, относительное удлинение – в 1,8 раза, а твердость HV – в 1,6 раза.

Известно, что литая медь и медные сплавы обладают большой анизотропией свойств. Поэтому важно не только повысить уровень механических свойств меди, но и обеспечить равномерное распределение их по сечению слитка. Результаты исследования влияния вибрации на механические свойства и параметры структуры меди по сечению слитка представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Изменение параметров структуры и твердости меди по сечению слитка

Исследуемая характеристика	Без вибрации			С применением вибрации $\nu = 18$ Гц, $A = 1,5$ мм		
	Край	½R	Центр	Край	½R	Центр
Средняя площадь зерна, мм ²	12	10,9	10,2	0,56	0,5	0,48
Средний размер дендритной ячейки, мкм	12	8,6	6,4	2,9	2,3	2,1
Твердость HV	33,1	38,2	41,9	53,9	56,9	58,7

Установлено, что при вибрационном воздействии на кристаллизующуюся медь с частотой $\nu = 18$ Гц и амплитудой $A = 1,5$ мм удается не только значительно повысить ее механические свойства, но и добиться равномерности их распределения по сечению слитка. Это объясняется формированием мелкозернистой структуры по сечению слитка. Результаты металлографического анализа и испытания механических свойств медных слитков находятся в полном соответствии.

В настоящее время не существует однозначного мнения о влиянии вибрации на процесс кристаллизации расплава. Из анализа литературных источников следует, что вибрационная обработка расплава приводит к интенсивному зарождению новых кристаллов. При этом выделяется два основных механизма динамического зарождения кристаллов под действием вибрации. В первом случае в жидкости протекает процесс спонтанного зарождения кристаллов, обусловленного переохлаждением. В другом случае под действием вибрации резко возрастает число кристаллов в затвердевающей жидкости за счет дробления уже существующих кристаллов.

Ранее установлено, что при динамическом воздействии вибрации на расплав зародыши вследствие большей плотности по сравнению с жидким металлом получают отличные от него ускорения и должны быть выбиты из тех мест, где они возникли. Таким образом, благодаря инерционному смещению частиц твердой фазы происходит разрушение барьеров (тепловых и концентрационных), которые формируются вокруг зародышей при их возникновении, что облегчает процесс их дальнейшего роста. Установленные оптимальные параметры вибрации ($A = 1,5$ мм; $\nu = 18$ Гц) позволяют оценить значимость представленных процессов при вибрационной обработке расплава меди. Выполненные в работе расчеты показали, что при указанных параметрах вибрации величина смещения твердых частиц, близких по размеру к критическому зародышу $r_{кр}=1,35$ мкм, составляет 0,0003 мкм, что крайне незначительно. Таким образом, можно заключить, что влияние вибрационного смещения твердых частиц в жидкой меди не оказывает существенного влияния на процесс формирования кристаллического строения медных слитков при установленных оптимальных параметрах вибрации. Поскольку установленные оптимальные параметры вибрации не приводят к активному зарождению кристаллов из жидкого металла, то можно предположить, что зарождение новых кристаллов происходит за счет разрушения уже существующих кристаллов под действием вибрации. Обломки кристаллов подхватываются потоками,

возникающими в изложнице или кристаллизаторе вследствие естественной или вынужденной конвекции жидкого металла, и разносятся по всему объему жидкого металла. Часть обломков расплавляется, что приводит к охлаждению жидкого металла, а более крупные обломки становятся зародышами, что приводит к формированию равноосной структуры медного слитка. Исходя из вышесказанного, при полунепрерывном литье меди, для которого характерна интенсивная вынужденная конвекция в лунке жидкого металла, представленные процессы будут протекать более интенсивно, чем при наполнительном литье.

По результатам выполненного исследования вибрационная обработка расплава меди в процессе кристаллизации с частотой $\nu = 18...19$ Гц и амплитудой $A = 1,4...1,6$ мм рекомендована к промышленному применению при литье меди.

Таким образом, установлено положительное влияние модифицирования и вибрационной обработки на структуру и свойства меди. Однако качество полуфабрикатов из меди определяется не только структурой и свойствами, но и наличием или отсутствием дефектов литейного происхождения, вероятность образования которых определяется условиями формирования слитков в кристаллизаторе. В связи с этим возникает необходимость исследования процессов затвердевания литых заготовок из меди и причин образования дефектов.

Глава 4. Исследование процесса затвердевания литой заготовки в ленточном водоохлаждаемом кристаллизаторе

Вероятность образования дефектов в литой заготовке при непрерывном литье определяется, прежде всего, распределением температуры по сечению заготовки на выходе из кристаллизатора. Необходимо, чтобы заготовка полностью затвердевала в пределах зоны первичного охлаждения и лунка жидкого металла не выходила за пределы кристаллизатора.

В настоящее время установка непрерывного литья «Хазелетт» позволяет получать непрерывнолитую медную заготовку сечением 120x70 мм в ленточном водоохлаждаемом кристаллизаторе (Рисунок 17) со скоростью 10 м/мин при температуре 1120 °С.

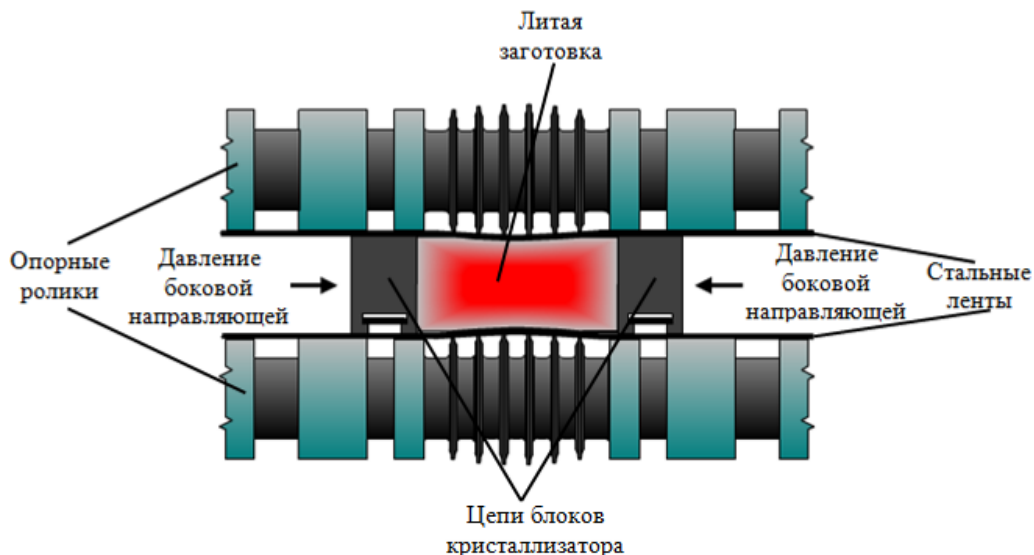


Рисунок 17 – Схема ленточного водоохлаждаемого кристаллизатора

Попытки увеличить скорость литья до 11 м/мин приводят к растрескиванию литой заготовки и прорыву жидкого металла на выходе из кристаллизатора. Таким образом, для увеличения производительности установки непрерывного литья «Хазелетт» и снижения вероятности прорыва жидкого металла во время литья необходимо интенсифицировать теплообмен в кристаллизаторе. С этой целью разработана конструкция подпружиненных водоохлаждаемых направляющих, позволяющая устранить газовый зазор между дамб-блоками и литой заготовкой. В результате подпружиненные направляющие позволяют существенно улучшить условия отвода тепла от кристаллизующейся заготовки.

В работе была поставлена задача оценить влияние условий теплопередачи со стандартными и подпружиненными направляющими на процесс затвердевания медной непрерывнолитой заготовки при различных скоростях литья с помощью программы ProCast 2010. Для этого определены граничные условия, описывающие охлаждение стенок кристаллизатора, и заданы коэффициенты теплоотдачи на границе металл-кристаллизатор. В результате рассчитаны температурные поля в поперечном сечении слитка по длине кристаллизатора и построены профили лунок жидкого металла (Рисунок 18).

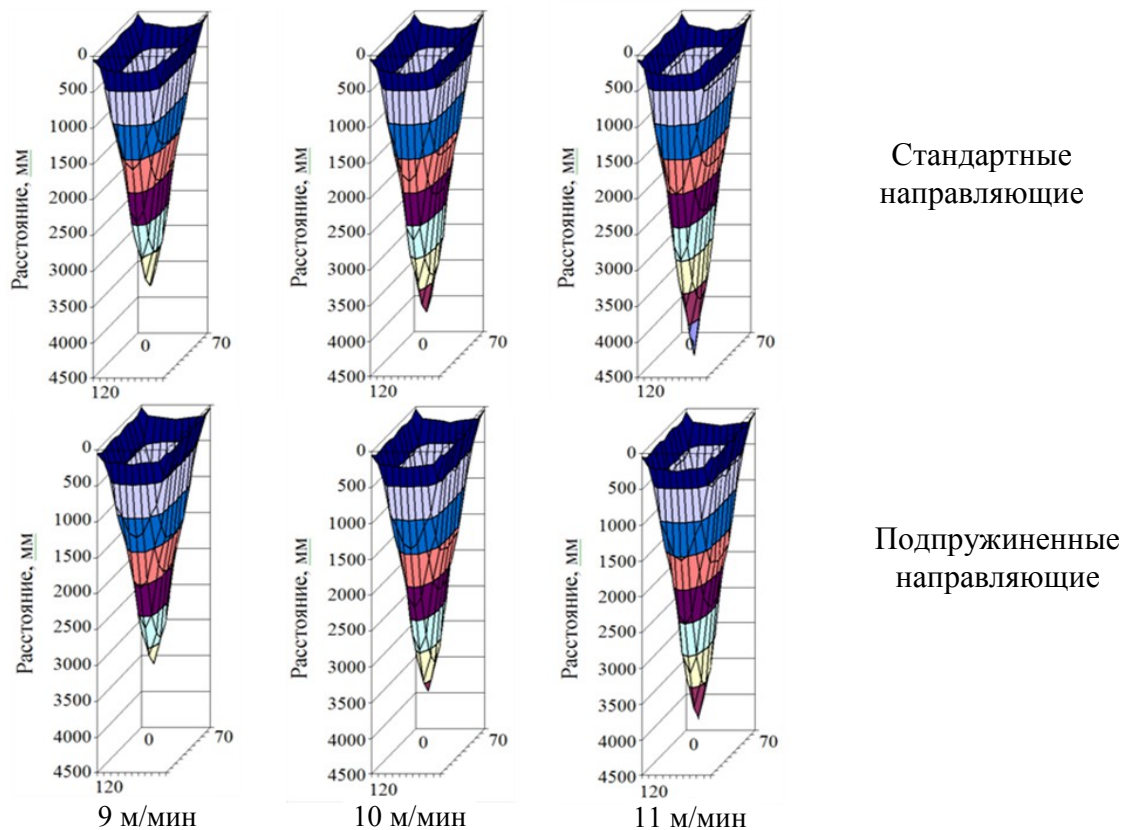


Рисунок 18 – Профили лунок жидкого металла в литых заготовках из меди размером 120x70 мм при литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор

Анализ полученных результатов показал, что использование подпружиненных направляющих позволяет существенно сократить протяженность лунки жидкого металла при непрерывном литье меди на установке «Хазелетт». Так, при скорости литья 9 м/мин использование нового типа направляющих позволяет сократить протяженность лунки жидкого металла с 3519 мм до 3291 мм, при скорости литья 10 м/мин – с 3910 мм до 3657 мм, при скорости литья 11 м/мин – с 4498 мм до 3998 мм. В результате лунка жидкого металла находится в пределах кристаллизатора при скорости литья до 11 м/мин, что позволит увеличить производительность установки непрерывного литья «Хазелетт».

Данные по глубине лунки жидкого металла при литье меди в ленточный кристаллизатор, полученные в ходе математического и компьютерного моделирования, отличаются на 20%, что связано с рядом допущений, которые были сделаны при математическом моделировании процесса затвердевания литой заготовки.

Совершенствование процесса непрерывного литья и определение возможности повышения производительности установок невозможно без экспериментального изучения кинетики нарастания твердой корки. С этой целью разработана специальная затравка с вмонтированными в нее термопарами, с помощью которых сняты температурные кривые охлаждения медной заготовки в процессе литья. На затравку получен патент РФ на полезную модель «Затравочный узел устройства для непрерывной разливки металла» №172756 от 21.07.2017 г.

Полученные в ходе экспериментов результаты подвергались математической обработке. Установлено, что закономерность нарастания твердой корочки меди во времени в горизонтальном направлении от боковой грани к центру заготовки размером 120x70 мм при скорости литья 7 м/мин и температуре литья 1120°C описывается уравнением $\delta = 6,62 \cdot \tau^{0,61}$, в вертикальном направлении от верхней грани к центру заготовки - $\delta = 4,23 \cdot \tau^{0,69}$, от нижней грани к центру заготовки - $\delta = 5,23 \cdot \tau^{0,63}$. Из уравнений видно, что интенсивность нарастания твердой корочки во времени для разных направлений сечения литой заготовки отличается незначительно, о чем свидетельствуют близкие значения коэффициентов затвердевания и показателей степени. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что интенсивность теплоотвода с боковых, верхней и нижней граней заготовки мало отличается. Это также подтверждается результатами металлографического анализа макроструктуры литых заготовок, отлитых при различных технологических параметрах литья, который показал, что средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении в различных структурных зонах заготовок отличается незначительно и разница в размере зерна в этих зонах составляет в среднем 10...12%.

Глубина лунки жидкого металла при скорости литья 7 м/мин и температуре литья 1120°C, определенная по температурным кривым охлаждения непрерывнолитой заготовки, составила 2750 мм. При математическом моделировании процесса затвердевания медной заготовки размером 120x70 мм в условиях непрерывного литья в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор при таких же технологических параметрах литья установлено, что глубина лунки жидкого металла составляет 2970 мм, что отличается от экспериментальных данных на 8%. Данное различие можно объяснить тем, что при расчете процесса затвердевания непрерывнолитой заготовки из меди принимали ряд допущений, главными из которых являются отсутствие осевого теплоотвода, который при непрерывном литье меди оказывает значительное влияние на процесс затвердевания, и конвективного теплопереноса в жидкой фазе. Также необходимо отметить, что эксперимент по снятию температурных кривых охлаждения литой заготовки проводился при запуске машины непрерывного литья, в процессе которого вторичное охлаждение заготовки на выходе из кристаллизатора отсутствует. Это обстоятельство позволяет сделать предположение, что в процессе непрерывного литья меди при подаче вторичного струйного водяного охлаждения на литую заготовку на выходе из кристаллизатора глубина лунки жидкого металла будет еще меньше. Поэтому можно сделать вывод, что существует возможность увеличения скорости литья и производительности литейной установки без опасности прорыва жидкого металла и образования трещин в литой заготовке в результате выхода лунки жидкого металла за пределы кристаллизатора.

Кроме того, по результатам термографирования определен перепад температур по сечению литой заготовки во времени. Установлено, что наибольший перепад температур отмечается в горизонтальном сечении литой заготовки и достигает 80 °C на середине длины кристаллизатора. В вертикальном сечении заготовки максимальный перепад температур составляет 55...60 °C. После полного затвердевания заготовки и выхода её из кристаллизатора отмечается выравнивание температур по сечению заготовки.

Полученные данные согласуются с результатами металлографического исследования структуры по протяженности структурных зон в горизонтальном и вертикальном сечениях литой заготовки. Подтверждением полученных результатов могут служить и значения коэффициентов затвердевания в уравнениях, описывающих толщину корочки. В уравнении для определения толщины корочки в горизонтальном направлении от боковой грани к центру заготовки коэффициент затвердевания наибольший и составляет $6,62 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-0,61}$. Результаты исследования свидетельствуют о том, что вероятность образования трещин на боковой грани литой заготовки по причине возникновения термических напряжений заметно увеличивается. Это подтверждается случаями возникновения трещин на боковой поверхности литой заготовки.

На формирование структуры литой заготовки существенное влияние оказывает теплоотвод в зоне первичного охлаждения, определяемый технологическими параметрами литья. Изменяя технологические параметры литья, можно в существенной степени повлиять на формирование макроструктуры литой заготовки. Устранение стыковых зон и измельчение макроструктуры позволяет уменьшить анизотропию свойств литой заготовки и способствует устранению поперечных трещин, формирующихся по причине слабых межзеренных связей крупных столбчатых кристаллов.

Для исследования влияния технологических параметров литья на макроструктуру литой заготовки из меди марки М00 проведены опыты по оценке влияния температуры и скорости литья на формирование макроструктуры заготовки. В ходе исследования сравнивалась макроструктура литой заготовки в поперечном сечении, отлитой при разных скоростях литья 7, 8, 9 и 10 м/мин и температуре литья 1120°C. Анализ макроструктуры показал, что при всех скоростях литья имеет место наличие четырех зон столбчатых кристаллов, имеющих различную протяженность и стыкующихся по пяти плоскостям (Рисунок 19).

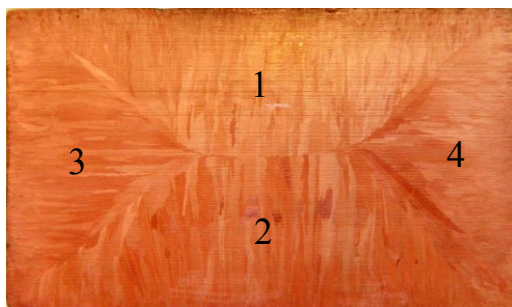


Рисунок 19 – Схема расположения структурных зон литой заготовки при металлографическом анализе

При этом протяженность структурных зон (расстояние от соответствующей стороны до места стыка столбчатых кристаллов в центре заготовки) практически не зависит от скорости литья (Таблица 9). Однако суммарная протяженность границ между структурными зонами увеличивается с повышением скорости литья (Таблица 10).

Таблица 9 – Протяженность структурных зон заготовки

Скорость литья, м/мин	Протяженность структурных зон от соответствующей стороны к центру заготовки, мм			
	1	2	3	4
7	34,5	34,0	56,6	56,2
8	34,8	33,8	58,5	55,0
9	35,0	33,0	52,5	57,5
10	35,5	32,5	54,0	53,0

Таблица 10 – Протяженность границ между структурными зонами

Скорость литья, м/мин	Протяженность границ между структурными зонами заготовки, мм					Суммарная протяженность границ, мм
	1-3	2-3	1-2	1-4	2-4	
7	59	58	9	56	56	238
8	60	58	14	55	56	243
9	57	56	20	61	59	253
10	59	57	26	59	57	258

Установлено, что средний размер зерен в поперечном сечении уменьшается при увеличении скорости литья (Таблица 11), кроме того, зерна с наименьшим размером располагаются в зонах 2 и 3, что обусловлено более интенсивным теплоотводом в этих зонах от кристаллизующейся заготовки к охлаждающей воде.

Таблица 11 – Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении

Скорость литья, м/мин	Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении по структурным зонам заготовки, мм			
	1	2	3	4
7	2,26	1,91	1,83	2,06
8	1,94	1,60	1,57	1,70
9	1,63	1,40	1,42	1,54
10	1,41	1,25	1,30	1,37

В ходе эксперимента оценено влияние температуры заливки на макроструктуру литой заготовки. Установлено, что при температурах заливки 1120 °С и 1130 °С и скорости литья 10 м/мин протяженность границ между структурными зонами практически не меняется (Таблица 12).

Таблица 12 – Протяженность границ между структурными зонами

Температура литья, °С	Протяженность границ между структурными зонами заготовки, мм					Суммарная протяженность границ, мм
	1-3	2-3	1-2	1-4	2-4	
1120	62	59	19	60	61	261
1130	61	60	23	58	57	259

Определение среднего размера столбчатых зерен в поперечном сечении по методу Салтыкова-Джеффиса выявило отличие размера зерен в зависимости от расположения структурной зоны в заготовке (Таблица 13).

Таблица 13 – Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении

Температура литья, °С	Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении по структурным зонам заготовки, мм			
	1	2	3	4
1120	1,51	1,54	1,38	1,56
1130	1,59	1,68	1,52	1,67

Установлено, что с увеличением температуры литья размер зерна во всех зонах литой заготовки незначительно увеличивается. Это подтверждает общепринятые представления о влиянии температуры расплава на процесс формирования структуры литых заготовок при непрерывном литье.

При металлографическом анализе непрерывнолитых заготовок из меди выявлены дефекты литейного происхождения. Представляет интерес исследование поведения этих дефектов в процессе деформации литой заготовки и установление их влияния на качество получаемой медной катанки.

Глава 5. Исследование особенностей поведения литейных дефектов в заготовках из меди марки М00 в условиях совмещенного способа литья и прокатки

Медная катанка согласно требований ГОСТ 53803–2010 подвергается контролю на соответствие критериям качества. Одним из методов контроля является испытание на скручивание с последующим реверсивным раскручиванием в цикле 10×10. После контрольной зачистки на поверхности катанки не допускаются трещины глубиной свыше 0,2 мм. На рисунке 20 представлена трещина на поверхности и в поперечном сечении катанки после испытания.

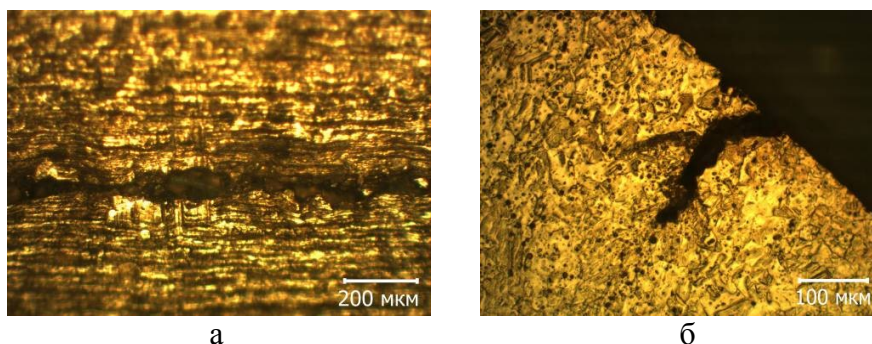


Рисунок 20 – Поверхность (а) и микроструктура в поперечном сечении (б) медной катанки после испытания на скручивание с последующим раскручиванием

Качество медной катанки в значительной степени определяется качеством непрерывнолитой заготовки. Медную катанку производят различными способами, но наибольшую производительность обеспечивает совмещенный способ непрерывного литья и прокатки Contirod. Технологическая схема включает шахтную газовую печь Asarco для плавки медных катодов марки М00к, протяженный литейный тракт, литейную машину Hazelett, 14-клетевой прокатный стан Mannesmann Demag Sack, линию финишной обработки катанки. На рисунке 21 представлена схема плавно-литейного участка. Полученный в шахтной печи расплав меди по соединительному желобу поступает в печь-миксер для гомогенизации по температуре, а затем по литейному желобу в промежуточный ковш, из которого осуществляется поступление металла в литейную машину. При этом осуществляется вдувание воздуха в соединительный желоб для корректировки содержания кислорода в меди, а в литейный желоб подается азот технической чистоты для контроля уровня расплава в нем.

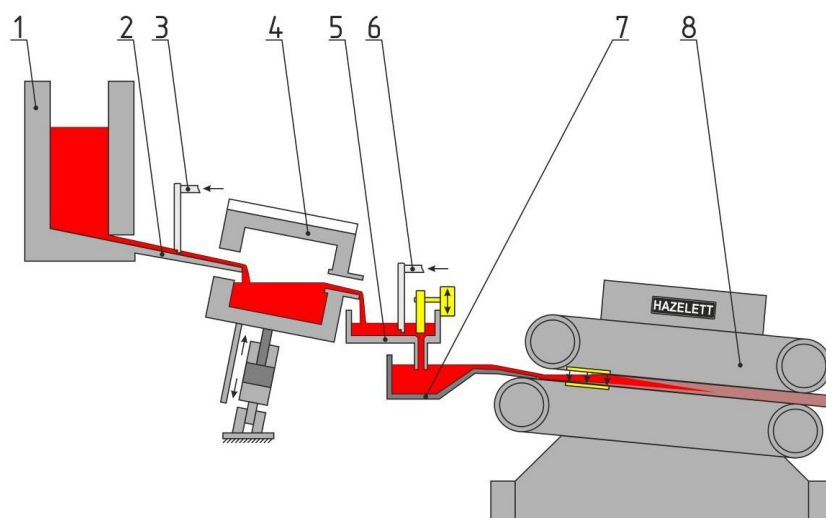


Рисунок 21 – Схема плавно-литейного участка линии Contirod (1 – шахтная газовая печь; 2 – соединительный желоб; 3 – трубка для вдувания воздуха; 4 – печь-миксер; 5 – литейный желоб; 6 – трубка для подачи азота; 7 – промежуточный ковш; 8 – литейная машина)

Действующий технологический регламент непрерывного литья меди предусматривает следующие параметры: температура литья 1113...1120 °С, скорость литья 10,4...10,5 м/мин, температура охлаждающей воды, подаваемой на ленты кристаллизатора, составляет 20...23 °С, температура блоков кристаллизатора – 100...104 °С.

Анализ качества литой заготовки показал наличие таких дефектов, как газовые поры, неслитины, трещины. Неслитины характерны для нижней поверхности заготовки, глубина их залегания может быть до 2 мм. Газовые поры могут достигать размера 2...6 мм (Рисунок 22). На боковой поверхности заготовки иногда встречаются трещины, образование которых связано с износом оснастки и избыточным давлением со стороны дамб-блоков.

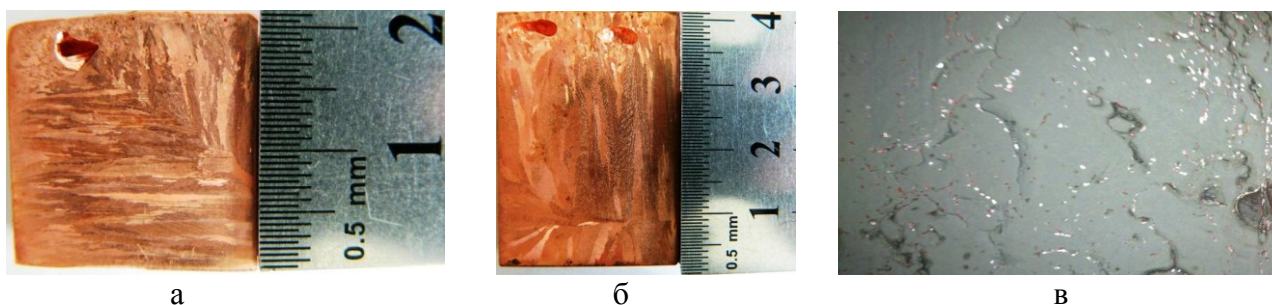


Рисунок 22 – Крупные газовые поры (а, б) в верхней части поперечного сечения литой заготовки; неслитины (в) на нижней поверхности литой заготовки

Проведенные электронно-микроскопические исследования структуры непрерывнолитой заготовки, полученной при действующем регламенте литья, показали, что в структуре присутствуют газовые поры различного размера и конфигурации, а также строчечные скопления Cu_2O по границам зерен (Рисунок 23). Других включений и скоплений примесей в образцах не обнаружено.

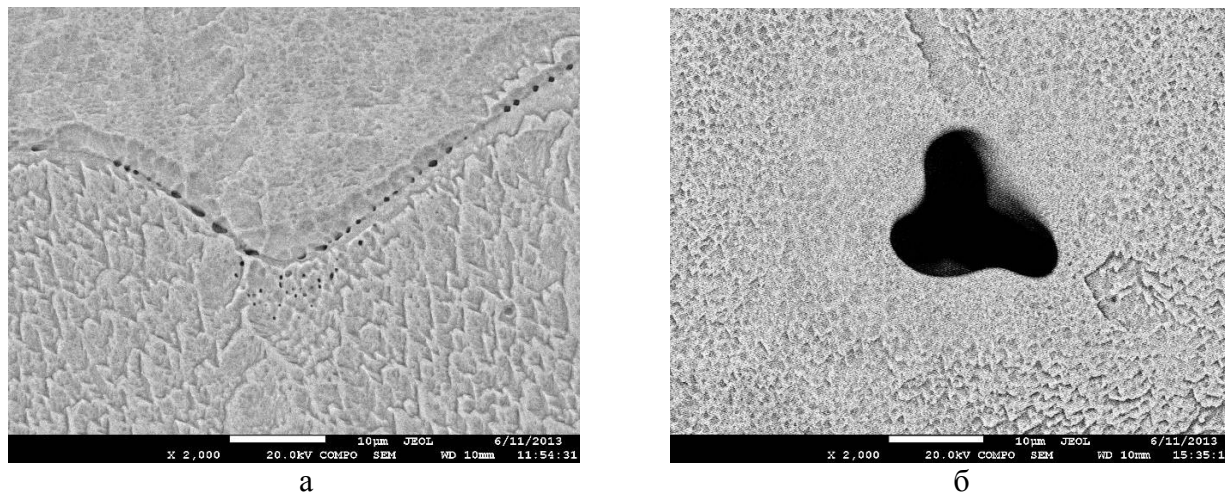


Рисунок 23 – Микроструктура образцов литых заготовок (а – строчечные скопления Cu_2O ; б – газовая пора)

С точки зрения возникновения дефектов в катанке наибольшую опасность представляют газовые поры в литой заготовке. С целью изучения поведения газовых пор в литой заготовке по мере ее пластической деформации в прокатном стане проведен опытно-промышленный эксперимент, в ходе которого осуществлялось непрерывное литье медной заготовки и последующая прокатка в катанку. От литой заготовки после останова литейно-прокатного агрегата отрезались поперечные темплеты толщиной 10...15 мм, от катаной заготовки после каждой клетки прокатного стана отрезались поперечные темплеты толщиной 10...20 мм. Металлографический анализ показал, что в поперечном сечении всех образцов наблюдаются поры в верхней и нижней частях. По мере пластической деформации их количество и средний размер уменьшается. Крупные макropоры во время пластической деформации могут коагулировать в протяженные несплошности в теле катаной заготовки, приводя к трещинам в катанке. Однако часть пор имеет сферическую форму в продольном сечении катаной заготовки и катанки. Для оценки пористости в катаной заготовке по всем проходкам прокатки производился расчет общей площади пор на поверхности шлифа с помощью программного обеспечения Altami Studio. Кроме того, были определены средний размер пор и объемная доля пористости. Результаты анализа пористости литой и катаных заготовок представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты анализа пористости литой и катаных заготовок

Номер клетки	Доля площади шлифа, занятая порами, %	Объемная доля пористости, %	Средний размер пор, мкм
Литая заготовка	13,17	3,98	62,42
1	9,05	2,13	61,67
2	3,33	0,48	27,88
3	7,04	1,59	29,95
4	4,15	0,67	22,69
5	6,84	1,43	26,71
6	9,47	2,34	27,96
7	12,66	3,57	25,27
8	4,56	0,85	12,35
9	4,01	0,61	10,94
10	3,63	0,53	12,71
11	3,32	0,49	12,99
12	2,15	0,25	11,41
13	0,75	0,05	7,67
14	0,66	0,04	7,09

Установлено, что наблюдается общая тенденция уменьшения объемной доли пористости и среднего размера пор в катаной заготовке по мере прохождения ее через прокатный стан. Необходимо отметить, что имеет место значительный разброс значений исследуемых показателей. Это связано с тем, что процесс образования пористости в литой заготовке является нестабильным и ее распределение по длине и сечению литой заготовки носит случайный характер. Поэтому количественные показатели пористости литой и катаной заготовки в большой степени зависят от места отбора образцов. Объемная доля пористости уменьшается с 3,98% (в литой заготовке) до 0,04% (в катанке), а средний размер пор с 62,42 мкм до 7,09 мкм, то есть газовая пористость по ходу прокатки частично залечивается.

На основании проведенного анализа статистических данных по размерам дефектов с учетом коэффициента вытяжки была построена зависимость между размером газовой поры в литой заготовке и линейными размерами дефекта в катанке (Рисунок 24).

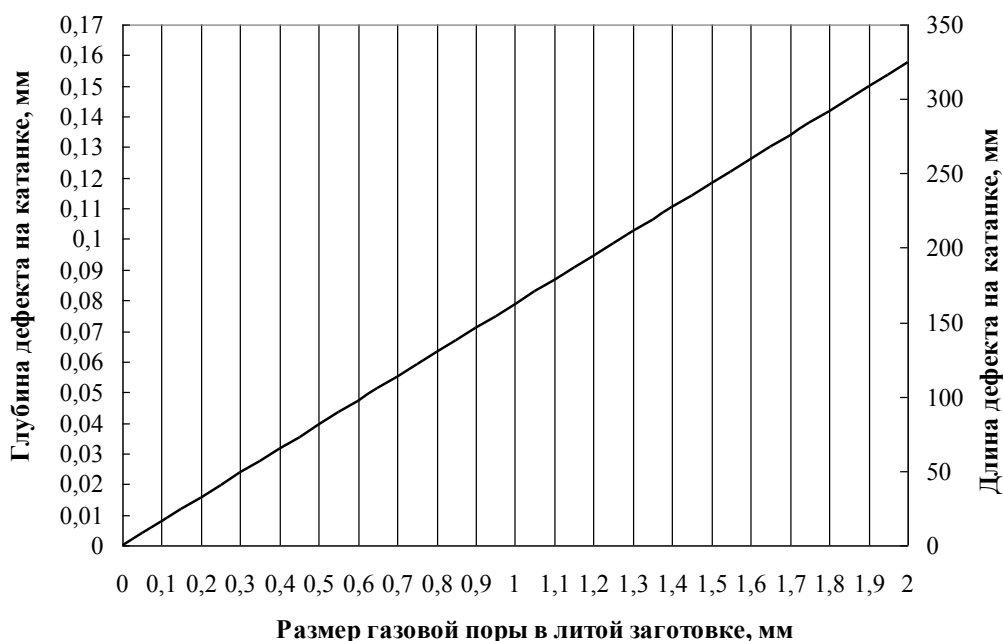


Рисунок 24 – Зависимость линейных размеров дефекта в катанке от размера газовой поры в литой заготовке

В результате проведенных исследований установлено, что основной причиной образования трещин в медной катанке является газовая пористость, которая присутствует как в литой, так и в катаной заготовке. В связи с тем, что требования потребителей к качеству медной катанки в последнее время возросли и предельная глубина трещины на катанке после испытания на скручивание с последующим раскручиванием не должна превышать 0,05 мм, то наибольшую опасность представляют газовые поры в литой заготовке размером более 50 мкм. Литейный дефект такого размера вызовет образование дефекта в катанке, при испытании которой возникнет трещина с глубиной залегания больше допустимого значения 0,05 мм. Поэтому для снижения количества и размеров газовых пор в литой заготовке необходима корректировка технологических параметров подготовки расплава меди и непрерывного литья заготовки.

Глава 6. Изучение влияния технологических параметров непрерывного литья на возникновение дефектов в литых заготовках и катанке

В ходе анализа качества литых заготовок и катанки выявлено, что газовая пористость является основной причиной образования трещин в медной катанке при испытании. На образование этого дефекта значительное влияние оказывают технологические параметры подготовки расплава и непрерывного литья. В меди основной причиной образования газовых дефектов является растворенный в расплаве водород. Поскольку действующий технологический регламент предусматривает вдувание воздуха в расплав в соединительном желобе для корректировки содержания кислорода в меди, а в литейном желобе – азота технической чистоты для контроля уровня расплава, то на образование газовой пористости в литых заготовках могут оказывать влияние пары воды, содержащиеся во вдуваемых в расплав воздухе и азоте. В связи с этим проведена серия опытно-промышленных экспериментов по отбору из расплава меди литых проб диаметром 35 мм и высотой 15 мм по всей длине литейного тракта с целью установления источников насыщения расплава меди водородом. Литые пробы отбирались из соединительного желоба до вдувания воздуха, из соединительного желоба после вдувания воздуха, из шлакоприемника, из печи-миксера, из литейного желоба (на входе), из литейного желоба в раздаточной коробке (на выходе). В рамках проведения опытно-промышленных экспериментов наряду с литыми пробами отбирались образцы литой заготовки и катанки, полученные при различных технологических параметрах литья.

В начале исследования проводился промышленный эксперимент по отбору литых проб, образцов литой заготовки и катанки по действующему технологическому регламенту непрерывного литья (далее режим №1): температура литья 1113...1120 °С, скорость литья 10,4...10,5 м/мин, температура охлаждающей воды, подаваемой на ленты кристаллизатора, 20...23 °С, температура блоков кристаллизатора 100...104 °С.

В литых пробах определялось содержание водорода и кислорода на газоанализаторе LECO ROH-600. В связи с тем, что масса образца для газоанализатора, вырезаемого из литой пробы, должна быть около 1 г, то образец имеет небольшие размеры, сравнимые с размерами газовых пор, в виде которых водород выделился из расплава. При изготовлении такого образца с большой долей вероятности поры, которые могут попасть в плоскость реза, вскрываются и водород, который содержится в этих порах, выйдет в атмосферу. Поэтому анализатор определит содержание водорода, которое осталось в образце, т. е. растворенного в меди и находящегося в не вскрытых порах. Для оценки содержания водорода, выделившегося из расплава, была предложена методика, учитывающая объемную долю пористости и давление водорода в поре. Для этого литые пробы подвергались фрезерованию со снятием слоя металла с поверхности пробы толщиной 5 мм, готовились шлифы, которые изучались на металлографическом оптическом микроскопе. Анализ фотографий травленных шлифов показал, что во всех литых пробах наблюдается большое количество газовых пор различных размеров и конфигурации. Это может быть связано со значительным содержанием водорода в расплаве меди.

Анализ содержания водорода в литых пробах, отобранных на различных участках литейного тракта, показал, что при режиме №1 наблюдается снижение содержания водорода в меди с 1,543 до 0,896 ppm после вдувания воздуха в расплав. Это можно объяснить известным фактом снижения растворимости водорода в меди при повышении в ней содержания кислорода (содержание кислорода увеличилось с 45,7 до 211 ppm). Отмечено повышение содержания водорода до 1,328 ppm в пробе, отобранной из шлакоприемника. Предположительно, это может быть связано с увеличением содержания CO в продуктах сгорания природного газа при работе газовых горелок, установленных над расплавом в шлакоприемнике. Наличие восстановительной атмосферы над расплавом в закрытом пространстве шлакоприемника способствует поверхностному раскислению расплава меди, что приводит к уменьшению содержания кислорода до 57,7 ppm. При этом замедляется процесс шлакообразования и уменьшается агрессивное воздействие шлака на футеровку. Выявлено, что при движении расплава по литейному желобу наблюдается значительное увеличение содержания водорода с 0,794 ppm на входе до 4,394 ppm на выходе. Возможно, это связано с содержанием значительного количества паров воды в азоте, вдуваемом для контроля уровня металла в литейном желобе. При этом содержание кислорода в расплаве меди в конце литейного тракта достигает 221 ppm, что связано с наличием окислительной атмосферы над расплавом.

В рамках проведения эксперимента по режиму литья №2 были сохранены действующие технологические параметры непрерывного литья, но исключена подача воздуха в расплав меди в соединительном желобе. Количественный анализ показал, что в литых пробах, отобранных из расплава без вдувания воздуха, наблюдается незначительно изменяющееся содержание водорода по литейному тракту до входа в литейный желоб. Однако при прохождении расплава по литейному желобу, как и при режиме №1, наблюдается увеличение содержания водорода с 1,338 до 1,659 ppm. Отмечено, что содержание кислорода в пробе №1 составляет 53,9 ppm. Однако по мере прохождения расплава по литейному тракту содержание кислорода повышается и достигает 232 ppm.

В связи с тем, что на поверхности непрерывнолитых заготовок, полученных по режимам №1 и №2, присутствовали неслитины с глубиной залегания до 2 мм, то при проведении эксперимента по режиму №3 была повышена температура литья до 1130...1140 °С; температура дамб-блоков увеличена до 110...118 °С для ускорения удаления воды из водно-графитовой суспензии, подаваемой на блоки; температура воды, подаваемой на ленты кристаллизатора, увеличена до 25...30 °С для предотвращения образования на их поверхности конденсата, который может приводить к газовой пористости в литой заготовке. Скорость литья оставалась прежней 10,4...10,5 м/мин. Кроме того, производилось литье с подачей и без подачи азота в литейный желоб. При отключении подачи азота в расплав на участке литейного желоба содержание водорода в расплаве остается практически неизменным на уровне 0,8...0,9 ppm. Это свидетельствует о влиянии качества азота на процесс газонасыщения расплава меди. Анализ содержания кислорода в литых пробах показал, что происходит увеличение его содержания по мере прохождения расплава по литейному тракту.

Поскольку разработчиками технологии Contirod не предусмотрено альтернативной системы контроля уровня расплава в литейном желобе, то при проведении эксперимента по режиму №4 предложено использовать азот особой чистоты по ТУ 2114-007-53373468-2008. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при использовании азота особой чистоты не происходит увеличения содержания водорода в литых пробах, отобранных по литейному тракту, в сравнении с другими режимами, и его содержание в расплаве находится в пределах 0,84...0,94 ppm. Содержание кислорода в литых пробах увеличивается по мере прохождения расплава по литейному тракту и достигает значений 198 ppm на выходе из литейного желоба. Сводные данные по результатам количественной оценки содержания водорода и кислорода в литых пробах, отобранных по литейному тракту, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты количественной оценки содержания водорода и кислорода в литых пробах, отобранных по литейному тракту

Режим литья	Место отбора пробы*	Доля площади шлифа, занятая порами, %	Объемная доля пористости, %	Расчетное содержание водорода, ppm	Содержание растворенного водорода, определенное на газоанализаторе, ppm	Суммарное содержание водорода, ppm	Содержание кислорода, определенное в литой пробе, ppm	
№1	1	21,74	7,71	0,358	1,185	1,543	45,7	
	2	7,72	1,63	0,084	0,812	0,896	211	
	3	15,48	4,66	0,220	1,108	1,328	57,7	
	4	6,78	1,39	0,070	1,083	1,153	200	
	5	11,67	3,01	0,126	0,668	0,794	221	
	6	20,06	6,77	0,292	4,102	4,394	180	
№2	1	15,05	4,66	0,300	1,173	1,473	53,9	
	2	не отбиралась						
	3	11,52	3,04	0,156	0,808	0,964	112	
	4	13,86	3,92	0,224	0,946	1,170	165	
	5	11,64	3,12	0,172	1,166	1,338	118	
	6	9,31	2,24	0,123	1,536	1,659	232	
№3	1	15,43	4,58	0,283	1,782	2,065	51,1	
	2	не отбиралась						
	3	19,13	6,34	0,271	0,352	0,623	128	
	4	19,49	6,51	0,398	0,805	1,203	118	
	5	15,36	4,55	0,287	0,956	1,243	122	
	6	26,56	12,39	0,122	1,203	1,325	194	
	5 (б/а)**	18,72	6,21	0,329	0,56	0,889	206	
6 (б/а)	21,58	7,75	0,403	0,405	0,808	215		
№4	1	8,63	1,96	0,096	1,058	1,154	58,8	
	2	не отбиралась						
	3	16,99	5,26	0,259	0,751	1,010	81,5	
	4	не отбиралась						
	5	22,68	8,13	0,394	0,446	0,840	179	
	6	17,64	5,6	0,256	0,681	0,937	198	

* 1 – из соединительного желоба до вдувания воздуха; 2 – из соединительного желоба после вдувания воздуха; 3 – из шлакоприемника; 4 – из печи–миксера; 5 – из литейного желоба (на входе); 6 – из литейного желоба в раздаточной коробке (на выходе).

** б/а – литье без вдувания азота в литейный желоб.

Из литых заготовок вырезались темплеты толщиной 10...15 мм, которые разрезались на образцы для металлографического исследования. Полученные образцы подвергались абразивному шлифованию с последующим травлением концентрированной азотной кислотой. Анализ микроструктуры показал, что во всех образцах литых заготовок, отобранных при различных технологических параметрах непрерывного литья, наблюдаются газовые поры. При этом образцы заготовки, полученной по режиму №4, в меньшей степени поражены газовой пористостью. Для количественной оценки содержания водорода в образцах использовалась описанная ранее методика. Полученные результаты представлены в таблице 16.

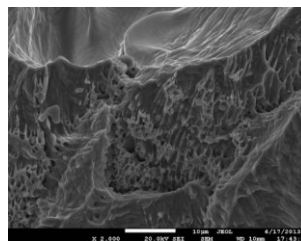
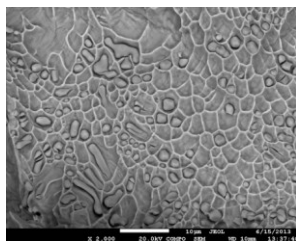
Таблица 16 – Результаты определения среднего размера пор и содержания водорода в литых заготовках

Режим литья	Доля площади шлифа, занятая порами, %	Объемная доля пористости, %	Средний размер пор, мкм	Расчетное содержание водорода, ppm	Содержание водорода, определенное на газоанализаторе, ppm	Суммарное содержание водорода, ppm
№1	15,3	4,56	72,05	0,202	0,982	1,184
№2	13,17	3,98	62,42	0,185	0,351	0,536
№3 с подачей азота в расплав	10,42	2,62	68,19	0,117	0,511	0,628
№3 без подачи азота в расплав	8,2	1,77	52,58	0,083	0,192	0,275
№4	7,9	1,71	55,26	0,080	0,204	0,284

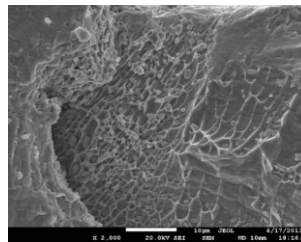
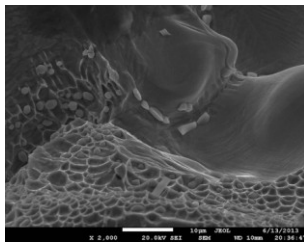
Анализ полученных данных выявил корреляцию с результатами, полученными при исследовании литых проб, отобранных по литейному тракту. При литье по режиму №1 наблюдается значительная пористость литой заготовки, при этом значения исследуемых показателей максимальны. Исключение вдувания воздуха в расплав позволяет несколько снизить пористость литой заготовки и содержание водорода в расплаве, при этом средний размер пор уменьшается на 13%, а содержание водорода уменьшается на 55% по сравнению с режимом №1. Подготовка расплава к литью без подачи азота в литейный желоб позволяет снизить объемную долю пористости литой заготовки на 61%, при этом средний размер пор уменьшается на 27%, содержание водорода снижается на 77%. При литье с использованием азота особой чистоты происходит снижение объемной доли пористости литой заготовки на 62%, среднего размера пор на 23%, а содержания водорода на 76% по сравнению с действующим режимом литья.

При выполнении экспериментов проводилось исследование изломов образцов непрерывнолитой заготовки, полученной при различных технологических параметрах литья. Для изучения микроструктуры изломов литой заготовки от нее отрезались поперечные темплеты. Полученные темплеты разрезались на бруски шириной 10 мм в горизонтальном и вертикальном направлении. Для получения качественного излома на образцах производился надпил, после чего они погружались в жидкий азот с температурой $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при помощи копра разрушались. Образцы, вырезанные в горизонтальном направлении, были разрушены вдоль осей дендритов первого порядка. Образцы, вырезанные в вертикальном направлении, разрушались в направлении, перпендикулярном осям дендритов. Электронные фотографии излома горизонтальных и вертикальных образцов, вырезанных из темплетов литых заготовок, полученных по режимам №1 и №4, представлены на рисунке 25.

Технологический режим №1



Технологический режим №4



а

б

Рисунок 25 – Микроструктура горизонтального (а) и вертикального (б) излома образцов литых заготовок, полученных по режимам №1 и №4

Анализ характера излома образцов, вырезанных из литых заготовок, показал, что во всех случаях наблюдается вязкий излом, при этом внутри фасеток (ямок) явно видны частицы Cu_2O различных размеров и морфологии, что подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа. Кроме того, наблюдается значительное количество пор и несплошностей. В изломах образцов, полученных по режиму №4, количество пор и несплошностей значительно меньше, что согласуется с ранее полученными результатами анализа содержания водорода в литых пробах, отобранных по литейному тракту, и образцах, вырезанных из литой заготовки.

С целью статистической обработки экспериментальных данных построены частотные характеристики распределения газовых пор по размеру в непрерывнолитых заготовках в зависимости от технологического режима литья (Рисунок 26).

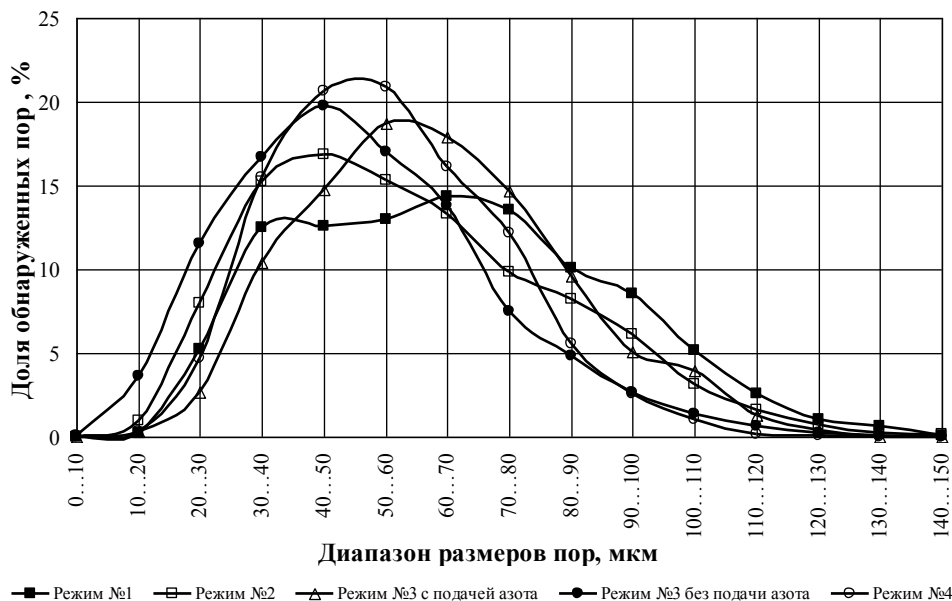


Рисунок 26 – Распределение пор в сечении литых заготовок по диапазонам размеров

Анализ данных показал, что исключение подачи воздуха и азота в расплав, а также использование азота особой чистоты позволяет сдвинуть размер пор, формирующихся в литой заготовке, в сторону диапазона 40...60 мкм, т.е. преимущественно образуются поры с размером, меньше критического.

С целью количественной оценки доли микропор размером до 50 мкм и доли макропор размером более 50 мкм построены гистограммы распределения долей макро- и микропор в непрерывнолитых заготовках в зависимости от технологического режима литья (Рисунок 27).

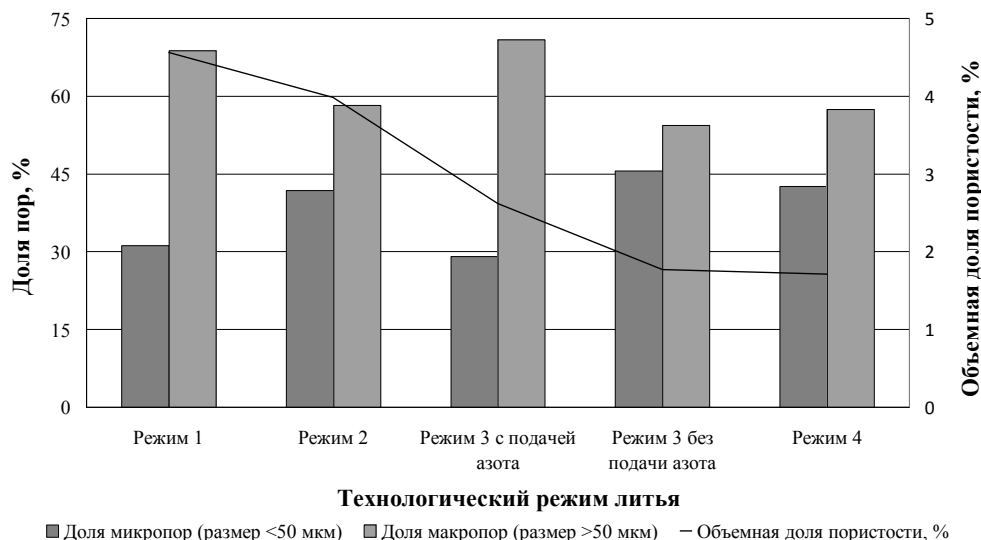


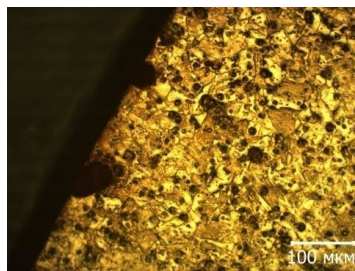
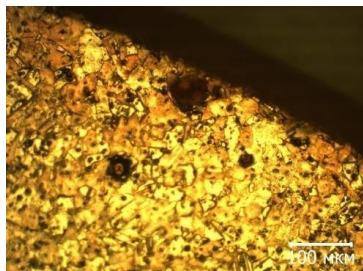
Рисунок 27 – Доля микро- и макропор в зависимости от режима литья

Анализ результатов показал, что в литой заготовке, полученной по режиму №1, доля макропор составляет 68,8%, что существенно превышает долю микропор 31,2%. Близкое соотношение доли макропор (70,9%) и микропор (29,1%) наблюдается в заготовке, полученной по режиму №3 с подачей азота в расплав. Снижение доли макропор и увеличение доли микропор характерно для заготовок, полученных по режимам №3 (без подачи азота) и №4. Причем максимальная доля микропор (45,6%) наблюдается в заготовке, полученной по режиму №3 (без подачи азота). Этот режим исключает как подачу воздуха, так и подачу азота в расплав. Некоторое уменьшение доли микропор до 42,6% в литой заготовке, полученной по режиму №4, объясняется тем, что используемый для контроля уровня расплава азот особой чистоты может содержать пары воды в количестве до 1,5 ppm. Это, очевидно, вносит определенный вклад в незначительное повышение газовой пористости литой заготовки. Количественная оценка соотношения количества макропор и микропор в литых заготовках показала, что в литой заготовке, полученной по режиму №1, обнаружены микропоры размером до 50 мкм в количестве 596 шт. на площади 10 мм² и макропоры размером более 50 мкм в количестве 1354 шт. на площади 10 мм². Для литой заготовки, полученной по режиму №4, характерно наличие микропор в количестве 569 шт. и макропор в количестве 812 шт. Отмечается уменьшение общего количества пор в литой заготовке, полученной по режиму №4. При этом снижается количество макропор, а количество микропор остается примерно на одном уровне по сравнению с режимом №1. Данные по объемной доле пористости литых заготовок свидетельствуют о ее уменьшении с 4,56 % (режим №1) до 1,71 % (режим №4). Отмечено и уменьшение содержания водорода в литых заготовках с 1,184 ppm (режим №1) до 0,284 ppm (режим №4). Сравнительный анализ содержания кислорода в литых заготовках показал, что его среднее значение составляет 225 ppm (режим №1) и 205 ppm (режим №4). При незначительном отличии по содержанию кислорода можно говорить о примерно одинаковом количестве включений Cu₂O в меди (0,26...0,29 об. %). Поскольку наличие подложки в виде включений Cu₂O облегчает образование пузырька водорода, то на поверхности частиц Cu₂O будут формироваться микропоры. В связи с этим количество микропор в литых заготовках, полученных по режимам №1 и №4, отличается незначительно.

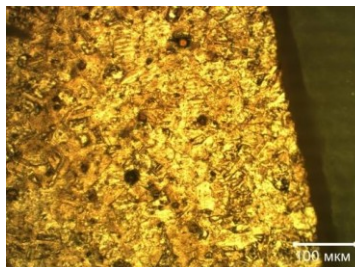
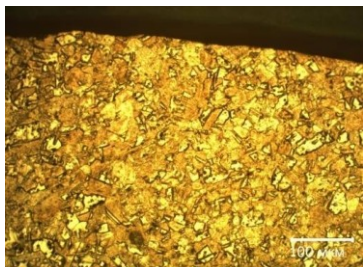
Результаты проведенного исследования газовой пористости в литых заготовках, полученных по различным технологическим режимам, показали, что в заготовках присутствуют газовые поры различных размеров. Поскольку литая заготовка подвергается дальнейшей пластической обработке, то важным является критический размер пор, так как пористость литой меди может приводить к возникновению дефектов в катанке, выявляющихся при испытаниях на скручивание с последующим раскручиванием. Хотя ГОСТ Р 53803–2010 допускает глубину дефектов на катанке после испытания на скручивание глубиной не более 0,2 мм, однако подавляющее большинство потребителей медной катанки выставляют требование по глубине дефектов не более 0,05 мм. Такое требование связано с необходимостью получения из медной катанки проволоки диаметром менее 0,15 мм. В связи с этим желательно, чтобы размер пор не превышал 50 мкм. Анализ данных по содержанию водорода в расплаве меди и размеру газовых пор в литых заготовках позволил установить корреляционную зависимость между содержанием водорода в расплаве и размером газовых пор в литой заготовке, описываемую уравнением $d_{\text{пор}} = 27,501[\text{H}] + 26,893$. Из полученной зависимости следует, что для исключения образования в литых заготовках газовых пор размером более 50 мкм необходимо, чтобы содержание водорода в расплаве меди не превышало 0,84 ppm.

Во время опытно-промышленных экспериментов отбирались образцы медной катанки, полученной из литых заготовок, отлитых при различных технологических режимах литья. Исследованы образцы медной катанки до испытания на скручивание с последующим раскручиванием и после испытания. В качестве примера на рисунке 28 приведена микроструктура образцов в поперечном сечении катанки, полученной из литых заготовок, отлитых по технологическим режимам №1 и №4.

Технологический режим №1



Технологический режим №4



До испытания на
скручивание-раскручивание

После испытания на
скручивание-раскручивание

Рисунок 28 – Микроструктура образцов медной катанки в поперечном сечении

Металлографический анализ показал, что в поверхностном слое образцов медной катанки, полученной по режиму №1, наблюдается значительное количество газовых пор размером до 80 мкм. При этом поры, находящиеся близко к поверхности катанки, во время испытания на скручивание с последующим раскручиванием вскрываются, образуя дефекты в виде поверхностных разрывов. Литье по режиму №4 позволяет существенно уменьшить количество газовых пор и их размер в катанке. В поперечном сечении образцов катанки наблюдаются отдельные газовые поры с максимальным размером 30 мкм, причем эти поры не выходят на поверхность, а находятся на значительной глубине от поверхности. На основании анализа результатов испытаний катанки на скручивание с последующим раскручиванием, в ходе которых оценивается глубина и длина трещин, вскрывшихся после проведения испытаний, построена гистограмма средних значений линейных размеров дефектов в катанке в зависимости от режима литья (Рисунок 29).

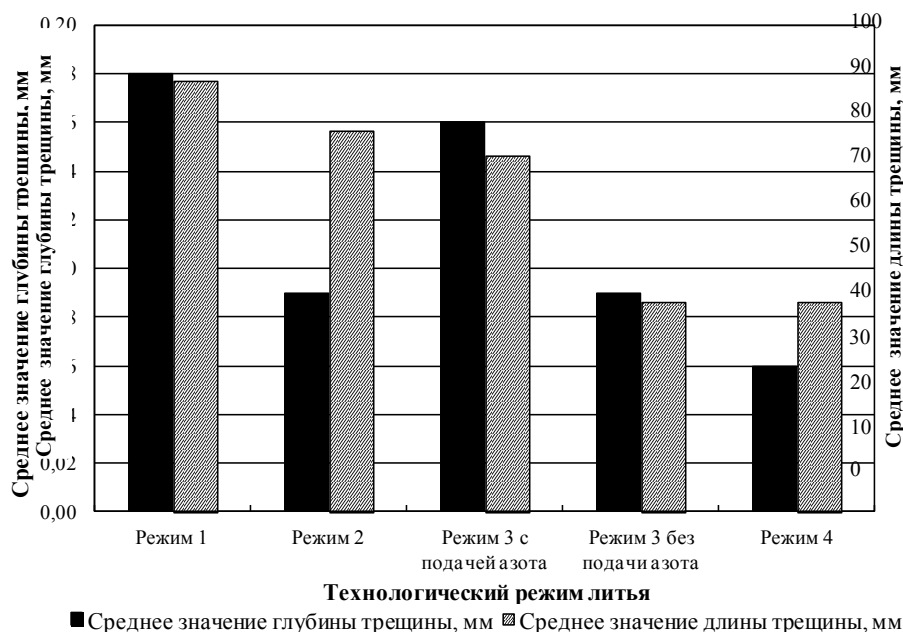


Рисунок 29 – Размеры дефектов на катанке после испытания на скручивание с последующим раскручиванием

Анализ результатов оценки качества медной катанки показал, что в катанке, полученной по режиму №1, среднее значение глубины трещины после испытания на скручивание составляет 0,18 мм при ее средней длине 88,3 мм. Катанка, полученная по режиму №3 без подачи азота в расплав, характеризуется уменьшением среднего значения глубины трещины до 0,09 мм и длины до 43 мм, что согласуется с данными по уменьшению доли макропор в литой заготовке. При получении катанки по режиму №4 отмечается уменьшение среднего значения глубины трещины до 0,06 мм, при этом среднее значение длины остается 43 мм. Остальные показатели качества катанки, полученной по всем технологическим режимам (временное сопротивление разрушению при растяжении, относительное удлинение, количество скручиваний до разрушения, содержание кислорода, удельное электросопротивление), соответствуют требованиям ГОСТ 53803–2010. Таким образом, полученные результаты оценки качества медной катанки свидетельствуют о том, что исключение подачи воздуха в расплав меди и использование для контроля уровня расплава азота особой чистоты позволяет обеспечить получение катанки высокого класса. Такая катанка может быть использована для получения тонкой проволоки диаметром менее 0,15 мм.

На основании результатов проведенных исследований для производства медной катанки рекомендован следующий технологический регламент непрерывного литья меди марки М00: температура литья 1130...1140 °С; скорость литья 10,4...10,5 м/мин; температура охлаждающей воды, подаваемой на ленты кристаллизатора, 25...30 °С; температура блоков кристаллизатора 110...118 °С. При этом исключена подача воздуха в расплав в соединительном желобе, для контроля уровня расплава в литейном желобе используется азот газообразный особой чистоты. Предлагаемый технологический регламент прошел успешные промышленные испытания и внедрен на ЗАО «СП «Катур-Инвест». Внедрение предлагаемого регламента подготовки расплава и непрерывного литья позволило удовлетворить повышенные требования потребителей, что привело к повышению технико-экономических показателей производства за счет увеличения добавленной стоимости продукции. Необходимо отметить, что результаты исследования, полученные в условиях процесса производства медной катанки по технологии соменщенного литья и прокатки Contirod, справедливы и для технологического процесса получения литых заготовок малого сечения методом непрерывного литья вверх. По результатам исследования скорректирован технологический регламент непрерывного литья заготовок из меди диаметром 8 мм по технологии Urcast, который внедрен на ООО «Производственное объединение «Пермский завод цветных металлов».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что структура литой меди имеет столбчатое строение независимо от способа литья. При этом размер столбчатых зерен определяется масштабным фактором литой заготовки и технологией ее получения. Для сравнительной оценки макроструктуры меди предложен количественный параметр – коэффициент формы зерна. Установлено, что наибольшим коэффициентом формы зерна $K_f=10$ характеризуется макроструктура слитков меди, полученных наполнительным литьем, а наименьшим ($K_f=6,7$) – макроструктура слитков меди, полученных полунепрерывным литьем.

2. Выявлено различие в значениях сопротивления деформации образцов литых заготовок из меди, полученных различными способами литья, при одинаковом относительном обжатии в условиях одноосного приложения нагрузки. Так, при относительном обжатии 30% максимальным сопротивлением деформации $\sigma_s=305$ МПа характеризуются слитки меди наполнительного литья, минимальным $\sigma_s=205$ МПа – слитки меди полунепрерывного литья. При этом установлена корреляционная связь между коэффициентом формы зерна и сопротивлением деформации: чем больше коэффициент формы зерна, тем выше сопротивление деформации меди.

3. Установлено, что величина твердости литых заготовок из меди марки М00, полученных методом непрерывного литья в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, измеренная по направлению оси роста кристаллов, оказывается величиной большей, чем величина твердости, измеренная в ортогональном направлении оси роста кристалла. Путем измерения отпечатков сферического индентора в различных направлениях выявлено, что наблюдается значительная анизотропия твердости литой меди. При изучении характера пластического течения металла в зависимости от направления приложения нагрузки

установлено, что литая медь проявляет анизотропные свойства при воздействии на образец перпендикулярно оси столбчатых зерен и не проявляет анизотропных свойств при воздействии на образец вдоль оси столбчатых зерен. Полученные результаты должны учитываться при расчете калибровки валков прокатного стана.

4. В результате исследования параметров жидкого состояния меди выявлен аномальный характер изменения удельного электросопротивления жидкой меди в диапазоне температур 1250...1320 °С, который свидетельствует об образовании статистически разупорядоченной структуры жидкой меди. Показано, что увеличение скорости охлаждения меди приводит к уменьшению степени её уплотнения и коэффициента термического сжатия в жидком состоянии. Определено влияние содержания примесей на кристаллизационные параметры меди, такие, как температура начала кристаллизации и время кристаллизации. Так, температура начала кристаллизации меди марки М00 составляет 1052,9 °С, меди марки М1 – 1067,6 °С, время кристаллизации слитков диаметром 30 мм и высотой 70 мм составляет 3,7 мин и 4,3 мин соответственно. Зафиксирована величина переохлаждения меди. Для марки М00 она составляет 30,1 °С, для меди марки М1 – 15,4 °С.

5. Определены коэффициенты модифицирующей активности различных элементов в меди, на основании значений которых установлена принадлежность элементов к модификаторам и демодификаторам. К модификаторам по убыванию модифицирующей способности относятся следующие элементы: La, Pr, Ce, Y, Nd, Ti, В, Mg, Ca. Изучено влияние магния, титана и редкоземельных металлов на структуру и свойства меди. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами являются редкоземельные металлы, входящие в состав миш-металла. Установлено, что при увеличении количества вводимого миш-металла наблюдается уменьшение средней площади сечения зерна для меди марки М00 с 5 до 0,9 мм², для меди марки М1 – с 6 до 0,45 мм². При этом формируется преимущественно равноосная мелкокристаллическая структура. Показано, что средний размер дендритной ячейки при использовании миш-металла в качестве модификатора для меди марки М1 уменьшается от 3,2 до 1,2 мкм, а для меди марки М00 – от 2,5 до 0,9 мкм. В ходе исследования определены механические свойства меди. Установлено, что с увеличением количества вводимого миш-металла отмечается повышение значений временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Бринеллю в среднем на 10...15%. Полученные результаты работы прошли промышленную апробацию и рекомендованы к внедрению на заводах, занимающихся обработкой меди.

6. Термодинамический анализ возможных реакций, протекающих при модифицировании расплава меди миш-металлом, показал, что наиболее вероятны реакции между редкоземельными металлами и оксидом меди с образованием оксидов РЗМ, таких как Pr₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃. Кроме того, возможно протекание реакций между РЗМ и сульфидом меди с образованием сульфидов редкоземельных металлов (Ce₃S₄, La₂S₃, Nd₂S₃). Образующиеся оксиды и сульфиды служат дополнительными центрами кристаллизации. Показано, что для меди марки М00 в основном реализуется механизм модифицирования, связанный с гетерогенизацией расплава, а для меди марки М1 наиболее вероятен зародышевый механизм модифицирования наряду с гетерогенизацией расплава в связи с присутствием большего количества примесей.

7. В ходе планируемого поискового эксперимента установлены диапазоны параметров вибрации (частота и амплитуда), позволяющие предотвратить формирование зоны столбчатых кристаллов в структуре слитков меди. Показано, что при вибрационной обработке с частотой $\nu = 15...23$ Гц и амплитудой $A = 0,5...2,5$ мм устраняется транскристаллизация в структуре медных слитков. При этом средняя площадь сечения зерна в структуре меди уменьшается. Выведены эмпирические зависимости доли столбчатых кристаллов, средней площади сечения зерна, среднего размера дендритной ячейки в структуре слитков меди от параметров вибрации. Установлено, что без наложения вибрации на расплав меди средняя площадь сечения зерна в структуре слитков диаметром 65 мм составляет 8 мм², средний размер дендритной ячейки равен 9,1 мкм, а вибрационная обработка расплава с оптимальными частотой $\nu = 18$ Гц и амплитудой $A = 1,5$ мм позволяет уменьшить эти параметры до 0,43 мм² и 1,8 мкм соответственно. При этом в структуре слитков меди отсутствуют столбчатые кристаллы. Кроме того, выведены эмпирические зависимости временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Виккерсу от параметров вибрации. Установлено, что при

вибрационной обработке кристаллизующегося расплава меди с оптимальными частотой и амплитудой временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается с 169,1 до 253,1 МПа, относительное удлинение – с 32,1 до 59,3%, а твердость по Виккерсу – с 35,4 до 57,7 HV. Результаты металлографического анализа и испытания механических свойств меди показали, что при вибрационной обработке формируется равномерная, мелкозернистая кристаллическая структура слитка, что обеспечивает равномерность механических свойств меди по сечению слитков. Вибрационная обработка расплава меди в процессе кристаллизации с частотой $\nu = 18...19$ Гц и амплитудой $A = 1,4...1,6$ мм рекомендована к промышленному применению при литье меди.

8. Результаты компьютерного моделирования процесса затвердевания литой заготовки в условиях совмещенного способа литья и прокатки с помощью программы ProCast 2010 позволили построить профили лунки жидкого металла при различных скоростях литья и температуре литья 1120 °С. Установлено, что при скорости литья 10 м/мин лунка находится в пределах кристаллизатора, а при увеличении скорости литья до 11 м/мин она выходит за пределы кристаллизатора на 498 мм. Для предотвращения прорывов жидкого металла и образования горячих трещин рекомендовано применение подпружиненных направляющих дамб-блоков, позволяющих увеличить скорость литья до 11 м/мин за счет уменьшения величины газового зазора между литой заготовкой и дамб-блоками.

9. Методом термографирования литой заготовки в зоне первичного охлаждения путем вмораживания термопар установлена закономерность нарастания твердой корочки меди во времени в горизонтальном направлении от боковой грани к центру литой заготовки и вертикальном направлении от верхней и нижней граней к центру заготовки размером 120x70 мм при скорости литья 7 м/мин и температуре литья 1120 °С. Так, нарастание твердой корочки во времени в горизонтальном направлении от боковой грани к центру заготовки описывается уравнением $\delta = 6,62 \cdot \tau^{0,61}$, в вертикальном направлении от верхней грани к центру – $\delta = 4,23 \cdot \tau^{0,69}$ и от нижней грани к центру – $\delta = 4,23 \cdot \tau^{0,63}$. Определена глубина лунки жидкого металла, которая составила 2750 мм. Установлено, что наибольший перепад температур отмечается в горизонтальном сечении литой заготовки и достигает 80 °С на середине длины кристаллизатора. В вертикальном сечении заготовки перепад температур составляет 55...60 °С.

10. Установлено, что структура литой заготовки из меди марки М00 размером 120x70 мм имеет крупнокристаллическое столбчатое строение и характеризуется наличием четырех зон, которые стыкуются по пяти плоскостям, и зависит от технологических параметров литья. Выполненный металлографический анализ структуры литых заготовок, отлитых при различных скоростях и температурах литья, показал, что при увеличении скорости литья с 7 до 10 м/мин суммарная протяженность границ между структурными зонами заготовки увеличивается с 238 мм до 258 мм, при этом средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении уменьшается с 1,83...2,26 мм до 1,25...1,41 мм. Кроме того, с увеличением скорости литья нивелируется разница в протяженности структурных зон с 12...14% до 2...5%. При увеличении температуры литья от 1120 до 1130 °С суммарная протяженность границ структурных зон практически не изменяется и составляет 261 и 259 мм соответственно. Вместе с тем происходит незначительное увеличение размера столбчатых зерен в поперечном сечении от 1,38...1,56 мм до 1,52...1,68 мм.

11. При анализе действующей технологии непрерывного литья кислородсодержащей меди марки М00 в ленточный кристаллизатор установлено, что на верхней и нижней поверхностях литой заготовки наблюдаются неслитины различной протяженности. Причем на нижней поверхности их количество, протяженность и глубина залегания значительно больше, которая может достигать 2 мм. Кроме того, в литой заготовке присутствуют газовые поры различных размеров, при этом единичные поры достигают размера 2...6 мм. Литейные дефекты могут быть причиной возникновения дефектов в медной катанке. На основании результатов испытаний катанки на скручивание с последующим раскручиванием построена графическая зависимость линейных размеров дефектов в катанке от размера дефекта в литой заготовке.

12. Электронно-микроскопические исследования структуры литой заготовки свидетельствуют, что в структуре литой заготовки присутствуют газовые поры различного размера и конфигурации, а также строчечные скопления включений Cu_2O по границам зерен. Изучен характер излома образцов, вырезанных из литой заготовки, который показал, что излом вязкий, внутри фасеток (ямок) находятся частицы Cu_2O различных размеров. При

исследовании образцов катанки обнаружены поры различных размеров и конфигурации и установлено наличие раскрывшихся поверхностных дефектов по всей длине образцов после испытания на скручивание – раскручивание по режиму 10×10 и 25×18 .

13. При изучении поведения газовых пор, образующихся в литой заготовке в процессе непрерывного литья, при горячей прокатке в катанку установлено, что в поперечном сечении всех образцов присутствуют поры сферической формы. Расчет объемной доли пористости и среднего размера пор показал, что наблюдается общая тенденция уменьшения объемной доли пористости и среднего размера пор в катаной заготовке по мере прохождения ее через прокатный стан. Объемная доля пористости уменьшается с 3,98% до 0,04%, средний размер пор — с 62,42 мкм до 7,09 мкм, что свидетельствует о том, что газовая пористость по ходу прокатки частично залечивается. Установлено, что основной причиной образования трещин в медной катанке после испытания на скручивание с последующим раскручиванием является газовая пористость, которая присутствует как в литой заготовке, так и в катаной на всех проходах прокатки.

14. В ходе исследования влияния технологических параметров подготовки расплава на процесс газонасыщения меди по литейному тракту в условиях процесса совмещенного непрерывного литья и прокатки определено содержание водорода в пробах, отобранных по литейному тракту, и определена объемная доля пор в пробах для оценки количества водорода, выделившегося из расплава. Предложена методика оценки содержания водорода в жидкой меди, позволяющая прогнозировать объемную долю пористости в литой заготовке и вероятность образования дефектов в катанке. Выявлена общая тенденция повышения содержания водорода в жидкой меди по литейному тракту с 1,543 до 4,394 ppm при действующем технологическом режиме подготовки расплава и литья. При исключении подачи воздуха и азота в расплав меди, а также в случае использования азота особой чистоты содержание водорода в жидкой меди по литейному тракту уменьшается и составляет 0,8...0,94 ppm.

15. На основании результатов статистической обработки экспериментальных данных построены частотные характеристики распределения газовых пор в литых заготовках, полученных при различных технологических режимах литья, по размеру. Анализ полученных данных показал, что исключение подачи воздуха и азота в расплав, а также использование азота особой чистоты позволяет сдвинуть преимущественный размер пор, формирующихся в литой заготовке, в сторону диапазона 40...60 мкм. При этом содержание водорода в расплаве меди не должно превышать 0,84 ppm, что исключит формирование газовых пор размером более 50 мкм в литой заготовке. На основании проведенных исследований предложен вероятный механизм образования микропор в литой заготовке из кислородсодержащей меди, которые зарождаются на частицах оксида меди Cu_2O .

16. Металлографический анализ образцов медной катанки, полученной из литых заготовок, отлитых при различных технологических параметрах, показал, что в поверхностном слое образцов катанки, полученной при действующих технологических параметрах, наблюдается значительное количество газовых пор размером до 80 мкм, которые вскрываются во время испытания катанки в виде поверхностных разрывов. При этом средняя глубина дефекта составляет 0,18 мм при средней длине 88,3 мм. Исключение подачи воздуха в расплав и использование азота особой чистоты позволяет добиться повышения качества медной катанки. В поперечном сечении образцов катанки встречаются отдельные газовые поры размером до 30 мкм. При этом после испытания катанки средняя глубина вскрывшегося дефекта составляет 0,06 мм при средней длине 43 мм, что позволяет использовать катанку для тонкого волочения. На основании результатов проведенных исследований предложен скорректированный технологический регламент непрерывного литья меди в ленточный кристаллизатор.

17. Результаты выполненного теоретического и экспериментального исследования положены в основу разработки технологических и технических решений, обеспечивающих существенное повышение качества получаемых изделий из меди и позволяющих удовлетворить повышенные требования потребителей, что приводит к повышению технико-экономических показателей производства за счет увеличения добавленной стоимости продукции. Предлагаемые технологические решения прошли успешные промышленные испытания и внедрены на предприятиях по обработке цветных металлов.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшую работу по тематике диссертации возможно продолжить в следующих направлениях:

1. Исследование процесса образования дефектов литейного происхождения в медной литой заготовке в зависимости от условий кристаллизации и установление характера их поведения при пластической обработке с учетом анизотропных характеристик литой меди.
2. Изучение наследственного влияния кристаллической структуры шихтовых материалов на структуру и свойства литых заготовок и изделий из меди.
3. Определение параметров внешних воздействий на расплав, позволяющих управлять процессом формирования структуры при кристаллизации литых заготовок из низколегированных медных сплавов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих печатных работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Сулицин А.В. Влияние способа литья на свойства кислород-содержащей меди / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын, С.Л. Смирнов // Литейщик России. – 2009. – №7. – С. 34-37 (0,25 п.л. / 0,1 п.л.).
 2. Сулицин А.В. Влияние вибрационной обработки на структуру и свойства меди / А.И. Голоднов, **А.В. Сулицин**, Г.Л. Хазан // Расплавы. – 2009. – №5. – С. 38-44 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).
 3. Сулицин А.В. Влияние термоскоростной обработки расплава меди на параметры жидкого состояния / Хосен Ри, Э.Х. Ри, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын, В.А. Романов // Литейщик России. – 2012. – №11. – С. 27-30 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).
 4. Сулицин А.В. Влияние технологических параметров подготовки расплава на процесс газонасыщения жидкой меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Литейщик России. – 2014. – №3. – С. 43-46 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).
 5. Сулицин А.В. Проблемы производства литых заготовок из меди / Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын, И.В. Ожгихин // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2014. – Т. 7. – №4. – С. 394-399 (0,38 п.л. / 0,2 п.л.).
 6. Sulitsin A.V. Investigation of cast copper structure / R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, **A.V. Sulitsin** // Journal of Harbin Institute of Technology (New Series). – 2014. – Vol. 21. – №5. – P. 107-111 (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).
 7. Sulitsin A.V. Calculation of solidification process of continuous cast bar / A.I. Golodnov, R.K. Mysik, **A.V. Sulitsin**, S.V. Brusnitsyn, I.A. Gruzdeva // Journal of Harbin Institute of Technology (New Series). – 2014. – Vol. 21. – №5. – P. 112-118 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).
 8. Сулицин А.В. Исследование поведения газовых пор в непрерывнолитой заготовке из меди при пластической деформации / С.В. Брусницын, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // Литейщик России. – 2014. – №9. – С. 23-26 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).
 9. Сулицин А.В. Исследование тепловых полей литой заготовки из меди в процессе кристаллизации в условиях совмещенного процесса литья и прокатки / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, В.А. Романов, И.В. Ожгихин // Цветные металлы. – 2014. – №10. – С. 78-82 (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).
- Sulitsin A.V. Research of thermal fields of copper cast blank in crystallization process in conditions of combined casting and rolling process / A.V. Sulitsin, R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, V.A. Romanov, I.V. Ozhgikhin // Tsvetnye Metally. – 2014. – Issue 10. – P. 78-82 (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).*
10. Сулицин А.В. Влияние качества непрерывнолитой заготовки на образование трещин в медной катанке / С.В. Брусницын, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // Литейщик России. – 2014. – №10. – С. 27-31 (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).
 11. Sulitsin A.V. Solidification of continuously cast copper billet: experimental study / **A.V. Sulitsin**, R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn // Non-ferrous Metals. – 2015. – №2. – P. 17-20 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).
 12. Sulitsin A.V. Quality upgrade of the copper wire rod produced by combined continuous casting and rolling method / **A.V. Sulitsin**, R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn // Non-ferrous Metals. – 2016. – №2. – P. 47-51 (0,3 п.л. / 0,15 п.л.).

13. Сулицин А.В. Образование газовой пористости в непрерывнолитой заготовке из меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын // *Металлургия машиностроения*. – 2017. – №1. – С. 44-47 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

Монография:

14. Сулицин А.В. Непрерывное литье меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, Ю.Н. Логинов. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2016. – 373 с. (21,6 п.л. / 10,8 п.л.).

Другие публикации:

15. Сулицин А.В. Исследование структуры литых заготовок, полученных на установке HAZELETT / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.А. Груздева // *Литейное производство сегодня и завтра: Тезисы докладов VII Всероссийской научно-практической конференции*. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – С. 208-212 (0,3 п.л. / 0,15 п.л.).

16. Sulitsin A.V. Investigation of casting bar structure produced by HAZELETT caster / R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, **A.V. Sulitsin**, I.A. Gruzdeva, V.A. Romanov // *Materials of 2008 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology*. – Harbin, China: Harbin Institute of Technology, 2008. – P. 349-353 (0,3 п.л. / 0,15 п.л.).

17. Сулицин А.В. Анизотропия механических свойств дендритной структуры непрерывнолитой кислородсодержащей меди / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, С.Л. Смирнов, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.А. Груздева // *Процессы литья*. – 2009. – №3. – С. 50-58 (0,56 п.л. / 0,2 п.л.).

18. Сулицин А.В. Анализ содержания водорода и кислорода в меди при непрерывном литье на установке HAZELETT / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.А. Груздева, С.Л. Смирнов, А. И. Голоднов // *Труды IX Съезда литейщиков России*. – Уфа: УМПО, 2009. – С. 98-104 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

19. Сулицин А.В. Влияние микродобавок Ti на структуру и свойства меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.А. Груздева, С.Л. Смирнов, А.И. Голоднов, Д.Д. Лашенко // *Труды IX Съезда литейщиков России*. – Уфа: УМПО, 2009. – С. 131-132 (0,13 п.л. / 0,06 п.л.).

20. Сулицин А.В. Вибрационное воздействие на кристаллизующийся расплав меди / Р.К. Мысик, А.И. Голоднов, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын // *Труды V Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии»*. – М.: Лаборатория рекламы и печати, 2009. – С. 49-55 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

21. Сулицин А.В. Определение оптимальных параметров вибрационного воздействия на медь в процессе кристаллизации / Р.К. Мысик, А.И. Голоднов, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын // *Теория и технология металлургического производства: межрегиональный сборник научных трудов*. – Магнитогорск: МГТУ, 2009. – Вып. 9. – С. 86-93 (0,5 п.л. / 0,25 п.л.).

22. Sulitsin A.V. Titanium microaddition effect on structure and properties of copper / R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, **A.V. Sulitsin**, I.A. Gruzdeva, S.L. Smirnov, A.I. Golodnov // *Modern materials and technologies 2009: International Xth Russian-Chinese symposium. Proceedings*. – Khabarovsk: Pacific National University, 2009. – P. 25-28 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

23. Сулицин А.В. Влияние добавок редкоземельных металлов на структуру и свойства меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, С.Л. Смирнов // *Труды VII Всероссийской научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра»*. – СПб: Изд-во СПбГПУ, 2010. – С. 193-199 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

24. Сулицин А.В. К вопросу о механизме модифицирования меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, С.Л. Смирнов, М.В. Ильиных // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Серия «Науки о природе и технике»)*. – 2010. – III-1(3). – С. 73-81 (0,56 п.л. / 0,28 п.л.).

25. Сулицин А.В. Влияние добавок комплексного модификатора на структуру и свойства меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, А.И. Голоднов, И.А. Груздева // *Материалы X Съезда литейщиков России*. – Казань: Изд-во «Вертолет», 2011. – С. 235-238 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

26. Sulitsin A.V. Effect of temperature regime melting copper and alloying on the structure and mechanical properties / **A.V. Sulitsin**, A.S. Zhivetiev, Hosen Ri, E.H. Ri // *Modern materials and technologies 2011: International Russian-Chinese symposium. Proceedings*. – Khabarovsk: Pacific National University, 2011. – P. 469-472 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

27. Sulitsin A.V. Prediction of the structure and properties of copper by thermal and thermo-speed processing of the liquid phase // **A.V. Sulitsin**, A.S. Zhivetiev, Hosen Ri, E.H. Ri // Modern materials and technologies 2011: International Russian-Chinese symposium. Proceedings. – Khabarovsk: Pacific National University, 2011. – P. 473-478 (0,35 п.л. / 0,15 п.л.).
28. Sulitsin A.V. Investigation of molten copper structure / R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, **A.V. Sulitsin**, I.A. Gruzdeva, V.A. Romanov, Y.N. Goyhenberg, Y.V. Khudorozhkova // 13th Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology. Proceedings. – Harbin, China: Harbin Institute of Technology, 2012. – P. 9 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).
29. Sulitsin A.V. Calculation of solidification process of continuous cast bar / A.I. Golodnov, V.A. Romanov, R.K. Mysik, **A.V. Sulitsin**, S.V. Brusnitsyn, I.A. Gruzdeva // 13th Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology. Proceedings. – Harbin, China: Harbin Institute of Technology, 2012. – P. 10 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).
30. Сулицин А.В. Расчет процесса затвердевания медной непрерывнолитой заготовки / А.И. Голоднов, В.А. Романов, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын, И.А. Груздева // Литейное производство сегодня и завтра: труды IX Международной научно-практической конференции. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 298-306 (0,56 п.л. / 0,28 п.л.).
31. Сулицин А.В. Электронномикроскопическое исследование тонкой структуры литой меди высокой чистоты / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.А. Груздева, В.А. Романов, Ю.В. Худорожкова, Ю.Н. Гойхенберг // Литейное производство сегодня и завтра: труды IX Международной научно-практической конференции. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 306-315 (0,62 п.л. / 0,31 п.л.).
32. Сулицин А.В. Изучение макроструктуры непрерывнолитых заготовок из кислородсодержащей меди / **А.В. Сулицин** // Литейные процессы: межрегиональный сборник научных трудов. – Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012. – Вып. 11. – С. 160-164 (0,31 п.л. / 0,31 п.л.).
33. Сулицин А.В. Анизотропия деформации меди в совмещенном процессе литья-прокатки / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, В.А. Романов // Материалы 6-й Международной молодежной научно-практической конференции «Инновационные технологии в металлургии и машиностроении. Уральская научно-педагогическая школа имени профессора А.Ф. Головина». – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2012. – С. 158-161 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).
34. Сулицин А.В. Пути повышения качества непрерывнолитой заготовки из меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Труды XI Съезда литейщиков России. – Н. Тагил: УВЗ, 2013. – С. 338-344 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).
35. Сулицин А.В. Установление причин образования газовой пористости в медной катанке / С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1. – С. 46-47 (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).
36. Сулицин А.В. Влияние технологических параметров непрерывного литья на газонасыщенность расплава меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Литые материалы и ресурсосберегающие технологии: сборник трудов научно-технической конференции. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2014. – С. 216-220 (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).
37. Сулицин А.В. Влияние дефектности непрерывнолитой заготовки на качество медной катанки / С.В. Брусницын, Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // Литейное производство сегодня и завтра: труды Международной научно-практической конференции. – СПб: Изд-во «Культ-информ-пресс», 2014. – С. 221-228 (0,5 п.л. / 0,25 п.л.).
38. Sulitsin A.V. Establishing of the copper continuous cast bar gas defects causes / R.K. Mysik, **A.V. Sulitsin**, S.V. Brusnitsyn, I.V. Ozhgikhin, I.A. Gruzdeva // 2014 Sino-Russian Young Scientists Forum and Symposium on Advanced Materials and Processing Technology: Abstracts. – Qingdao, China, 2014. – P. 23 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).
39. Сулицин А.В. Исследование микроструктуры изломов непрерывно-литой заготовки из меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // XV Российско-Корейская научно-техническая конференция: труды. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. – С. 356-359 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

Sulitsin A.V. Investigation of copper continuous cast bar fractures microstructure / R.K. Mysik, S.V. Brusnitsyn, A.V. Sulitsin, I.V. Ozhgikhin // XV Russia-Korea Conference on Science and Technology: Proceedings. – Yekaterinburg: Ural University Press, 2014 – P. 359-362 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

40. Сулицин А.В. Формирование структуры медных заготовок при литье на установке Hazelett / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – С. 255-258 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

41. Сулицин А.В. Исследование микроструктуры кислородсодержащей меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения: материалы международной научно-технической конференции. – КнА: КнАГТУ, 2015. – С. 174-176 (0,19 п.л. / 0,1 п.л.).

42. Сулицин А.В. Повышение качества медной катанки, полученной совмещенным способом непрерывного литья и прокатки / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, **А.В. Сулицин**, И.В. Ожгихин // Труды XII Съезда литейщиков России. – Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2015. – С. 278-281 (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

43. Сулицин А.В. Исследование газовой пористости в непрерывнолитых заготовках из меди / **А.В. Сулицин**, Р.К. Мысик, С.В. Брусницын // Литейное производство сегодня и завтра: Труды XI Международной научно-практической конференции. – СПб: Изд-во «Культ-информ-пресс», 2016. – С. 189-196 (0,5 п.л. / 0,25 п.л.).

Учебные пособия:

44. Сулицин А.В. Плавка и литье деформируемых сплавов на основе цветных металлов. Ч. 2. Плавка и литье деформируемых медных сплавов / Р.К. Мысик, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 177 с. (10,3 п.л. / 3,5 п.л.).

45. Сулицин А.В. Дефекты слитков черных и цветных металлов, предназначенных для пластической деформации / С.В. Брусницын, Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, И.А. Груздева, **А.В. Сулицин**. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 167 с. (9,9 п.л. / 3,3 п.л.).

46. Сулицин А.В. Производство литых заготовок из деформируемых алюминиевых и медных сплавов / Р.К. Мысик, Ю.Н. Логинов, **А.В. Сулицин**, С.В. Брусницын. – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – 414 с. (24 п.л. / 8 п.л.).