

На правах рукописи



ВИЗАВИТИНА АННА АЛЕКСАНДРОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В  
КРЕМНИСТОЙ ЛАТУНИ ЛЦ16К4 И УДАЛЕНИЕ ИХ ИЗ РАСПЛАВА С  
ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК

Специальность 05.16.04. – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2014

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии литейных процессов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук, профессор

**Герасимов Сергей Павлович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук,  
профессор кафедры «Литейные процессы и  
конструкционные материалы», ВлГУ

**Беляев Игорь Васильевич**

кандидат технических наук, начальник отдела  
координации научно-технических программ  
ОАО АХК «ВНИИМЕТМАШ»

**Филиппов Сергей Фёдорович**

**Ведущая организация:**

ОАО НПО «Центральный научно-  
исследовательский институт  
технологии машиностроения»  
(ЦНИИТМАШ)

Защита состоится « 29 » мая 2014 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02. при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495)951-17-25, а также на email: vizavitina\_aa@mail.ru.

Автореферат разослан « 29 » апреля 2014 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д.212.132.02  
кандидат технических наук, доцент



Колтыгин А.В.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Кремнистые латуни нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционного материала. Благодаря красивому золотистому оттенку, а также хорошим литейным и эксплуатационным свойствам, особенно коррозионной стойкости, кремнистую латунь широко используют для изготовления художественных отливок. Этот сплав легко поддаётся тонированию в различные цвета.

При плавке кремнистых латуней как из чистых металлов, так и при использовании возврата в расплаве всегда образуются неметаллические включения (далее НВ). Предположительно, на полированной поверхности художественных отливок в местах скопления НВ появляются пятна, которые ухудшают внешний вид изделия.

Возникновение пятен на скоплениях НВ и устранение этих дефектов до настоящего времени не изучены, что не позволяет обеспечить высокое качество художественных отливок из кремнистой латуни.

### **Цель работы.**

Исследование процессов появления НВ, их идентифицирование и выработка рекомендаций по их удалению из кремнистой латуни, полученной как из чистых металлов, так и из вторичных материалов.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить источники попадания и возникновения НВ в расплаве кремнистой латуни;
- разработать методику идентифицирования НВ и выявить причины их возникновения;

- проанализировать и сравнить различные способы раскисления и ввода легирующих элементов в медный расплав, влияющие на возникновение НВ;
- предложить рекомендации по плавке кремнистой латуни с целью снижения количества НВ.

### **Научная новизна.**

1. Установлено, что при введении чистого кремния или лигатуры Cu – 50 % Si на поверхность расплава меди, содержащей более 0,03 % кислорода, образуется жидкий сплав Cu – Si, несмешивающийся с основным расплавом и принимающий форму «шариков» общей массой 5 – 10 % от всего расплава.

2. Показано, что при взаимодействии кремния или лигатуры Cu – 50 % Si с окисленным расплавом меди с содержанием кислорода более 0,03 % возникает слой «шпинели»  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ , который разделяет окисленный расплав меди и образовавшийся жидкий сплав Cu – Si.

3. Установлено, что алюминий, который считается в кремнистой латуни ЛЦ16К4 вредной примесью, содержание которой ограничено 0,04 %, защищает расплав от окисления и поэтому способствует образованию чистой гладкой поверхности затвердевшего металла.

### **Практическая значимость.**

1. В лабораторных и производственных условиях показано, что продувка расплава кремнистой латуни аргоном позволяет снизить количество НВ в сплаве на 85 – 90 %.

2. В производственных условиях разработана и опробована технология приготовления кремнистой латуни с использованием возврата собственного производства со значительно сниженным содержанием НВ.

3. Показано, что использование флюсовой смеси состава 50 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 50 %  $\text{CaCO}_3$  снижает количество НВ в расплаве на 75 – 85 %, однако его

применение осложнено из-за трудности отделения жидкого шлака при заливке расплава в литейные формы. Поэтому для промышленного использования требуется добавка загустителя шлака.

4. Установлено, что при легировании меди, содержащей более 0,03 % кислорода, кремний не растворяется, образуя сплав Cu – Si, отдельно плавающий на поверхности расплава.

5. Разработана методика идентифицирования НВ и определения их размеров.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 6-ой и 7-ой международных научно-практических конференциях «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2011 и 2013 гг.) и на научных семинарах кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» (2010 – 2013 гг.)

#### **Публикации.**

Содержание диссертации отражено в 3-х статьях из списка, рекомендованных ВАК изданий, и 4-х тезисах докладов конференций.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 73 наименований. Общий объем работы составляет 100 страниц машинописного текста, включая 33 рисунка, 16 таблиц и приложения.

#### **Достоверность научных результатов.**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов (сканирующий электронный микроскоп НТАСНІ S 800, универсальная испытательная машина Zwick Z 250, дифрактометр рентгеновский ДРОН-4), а также применением методов статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат

проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цели и задачи диссертационной работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** работы представлен аналитический обзор литературы, посвященный исследованию НВ в алюминиевых, оловянных, кремниевых, марганцевых и других бронзах и латунях. Описаны виды НВ и возможные варианты их образования. Отмечено отрицательное влияние включений на свойства металла, также описаны различные дефекты, возникающие от попадания экзогенных НВ в металл. Проанализированы способы удаления НВ из расплава.

По результатам изучения литературных данных были сделаны следующие выводы:

1. Недостаточно исследований по образованию НВ в кремнистых латунях, в литературе много данных о НВ в алюминиевых бронзах.

2. Все неметаллические включения в цветных сплавах делятся на три вида: плёны (размер от 1 мм), крупные включения (размер от 0,1 до 1 мм) и мелкодисперсные включения (размер до 0,1 мм). Включения первых двух видов резко отрицательно влияют на механические свойства сплавов, снижая прочность и пластичность металла. В местах скопления включений образуются очаги усиленной коррозии.

3. Из-за появления в расплаве экзогенных НВ при литье по выплавляемым моделям художественных отливок и, как следствие, образования дефектов на ней, изделие может быть подвержено локальной атмосферной коррозии.

4. На основе анализа способов рафинирования медных расплавов от НВ следует, что наиболее перспективными методами рафинирования являются продувка газами, обработка флюсами и фильтрационное рафинирование.

**Во второй главе** изложены методики проведения экспериментов. Объектом исследования являлись НВ, которые всегда присутствуют в расплаве кремнистой латуни ЛЦ16К4 как при плавке на чистых металлах, так и при использовании чушек ЛК, ЛК1 и возврата собственного производства.

Плавки проводились в лабораторных условиях в индукционной тигельной печи СЭЛТ – 001 – 10/18 мощностью 10 кВт с рабочей частотой 40 кГц. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, подключенной к милливольтметру модели Ф283М1.

Для получения проб металла в процессе плавки использовали кварцевые трубки с внутренним диаметром 5 мм, резиновый шланг и резиновую грушу, с помощью которых отбирали образцы путем засасывания в виде цилиндриков диаметром 5 мм, высотой 1 – 2 см и весом 2 – 3 г.

Промышленные плавки велись в индукционной тигельной печи ИСТ– 006 мощностью 100 кВт в 50 – марковом тигле. Время проведения плавки в среднем 40 – 90 минут.

Для изучения кинетики окисления медного расплава проведены плавки в алундовых, графитовых и графито-шамотных тиглях. Отбор проб осуществлялся с заданным интервалом от 5 секунд до 30 минут.

Проведены плавки для изучения влияния времени при использовании различных защитных покровов, раскислителей и футеровки на содержание кислорода в медном расплаве. Были использованы фосфор и алюминий для раскисления и древесный уголь и графитовая крышка в качестве защитных покровов.

В полученных пробах содержание кислорода определяли металлографическим способом. Исследовали микроструктуры на оптических микроскопах Neophot – 32 и Axio Observer MAT при увеличении 200 крат.

Количественный металлографический анализ проводился с помощью компьютерной программы «Sizer», разработанной в НИТУ «МИСиС» на кафедре Металловедения цветных металлов.

Общее содержание НВ в металле определяли путём плавки навески массой 25 – 50 г в алундовом тигле под флюсом – бурой  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Бура предварительно переплавлялась для удаления влаги. Навеска сплава взвешивалась с точностью до 0,0002 г на аналитических весах. Плавка производилась в печи сопротивления. Расплав под слоем буры выдерживался при температуре  $960 \pm 5$  °С 30 минут с периодическим перемешиванием кварцевой палочкой. После охлаждения в отключенной печи металлический образец отделялся от шлака, промывался в спирте и взвешивался с прежней точностью. Убыль массы металла считается общей массой НВ. После разрезки образца на шлифе выявляли оставшиеся в металле НВ.

Удаление НВ из расплава проводилось высокоскоростной продувкой аргоном высокой чистоты в индукционной тигельной печи ИСТ – 006 в выемном графито-шамотном 50 – марковом тигле. В тигель загружали чушку ЛК1 и отходы собственного производства. После расплавления температуру металла доводили до 1050 °С и поддерживали постоянной с помощью хромель-алюмелевой термопары погружения в течение всего времени продувки.

Для продувки использована установка, которая состояла из баллона аргона высокой чистоты, редуктора, ротаметра и фурмы из графита. Графитовая фурма в нижней части имела отверстие 0,8 – 0,9 мм, что при давлении в магистрали 0,8 МПа обеспечивало в металле равномерный поток мелких пузырьков газа. Фурма погружалась на дно тигля и выдерживалась 2 – 6 минут. После продувки расплав выстаивался в течение 10 минут. Каждые 2 минуты продувки расплава заливались керамические блоки, полученные методом литья по выплавляемым моделям, с образцами для механических испытаний (ГОСТ 1497 – 84) и металлографических исследований.

Исследование всех НВ проводилось на бинокулярном микроскопе МБС – 10 при увеличении 4.8 и 32 крат, оптических микроскопах «Neophot – 32» при увеличении 100 – 800 крат и Axio Observer MAT при увеличении 25 – 1000 крат.

Для идентификации всех НВ проводился микрорентгено-спектральный (МРС) анализ на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S 800 с энергодисперсионным микроанализатором INCA X – ACT.

На рентгеновском дифрактометре ДРОН – 4 определялся фазовый состав образцов.

Механические свойства (испытания на растяжение) определялись на универсальной испытательной машине Zwick Z 250 со скоростью 10 мм/мин.

**В третьей главе** рассмотрены причины появления экзогенных и эндогенных НВ при плавке и литье кремнистой латуни ЛЦ16К4, проведена количественная оценка загрязненности металла НВ.

Экзогенные включения в виде частиц формовочных материалов попадают в расплав при разрушении материала тигля и формы при заливке, а также при плавке кремнистой латуни с использованием возврата металла в виде литниковых систем, бракованных отливок, что сильно загрязняет расплав.

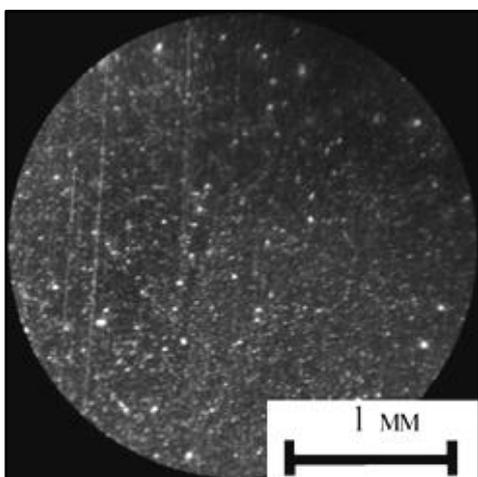


Рисунок 1 – НВ в кремнистой латуни

Размер таких НВ колеблется от долей до 35 мкм, отдельные включения достигают 150 мкм. Они хорошо видны в бинокулярном микроскопе МБС – 10 при увеличении 4.8 (рис.1). Ввиду высокой светоотражательной способности по сравнению с металлом НВ ярко светятся.

В отливках, полученных литьем в гипсопесчаные формы, также найдены НВ. Исследования этих включений на

электронном микроскопе показали, что это сульфиды сложного состава, содержащие серу, алюминий, цинк и марганец (рис. 2, а). Расположение их беспорядочное. В светлом поле включения серого цвета с коричневым оттенком. Большинство из этих включений имеют вид «палочек».

В отливках, полученных литьем по выплавляемым моделям, обнаружены оксиды кремния. Выглядят в виде песчинок различных размеров. Они объединяются в группы, распределение которых по объёму металла носит хаотичный характер (рис. 2, б).

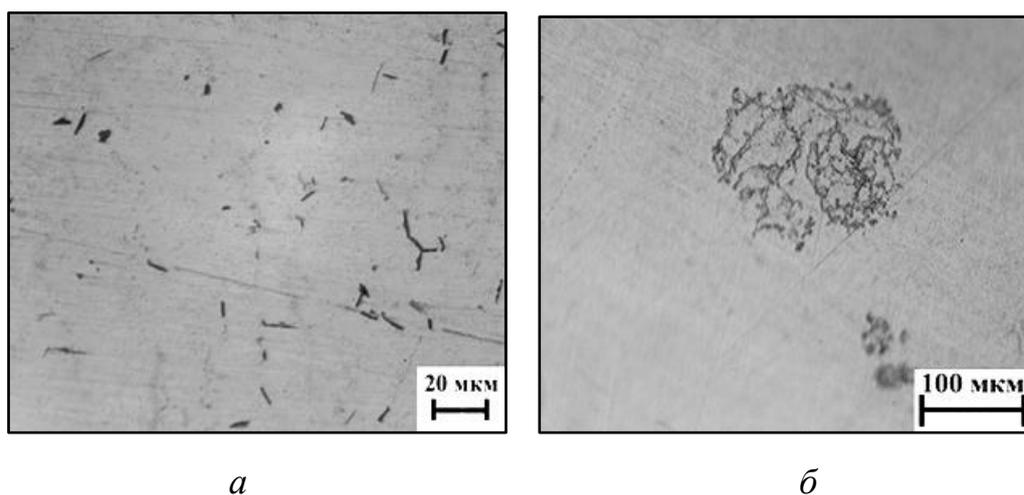


Рисунок 2 – Экзогенные НВ в виде сложных сульфидов (а) и оксидов кремния (б)

Процесс образования эндогенных включений связан с физико-химическим взаимодействием компонентов сплава и примесей с кислородом, растворенным в металле.

В современных условиях промышленное производство кремнистой латуни в основном связано с переплавом отходов вторцветмета. Сначала плавят отходы латуней близких по составу ЛЦ16К4 и подшихтовывают медью, цинком и кремнием. При использовании такой технологии введение меди, кремния и цинка, содержащих оксиды, будет приводить к их восстановлению теми

элементами, которые присутствуют в шихте в виде примесей и легирующих элементов. В результате, вероятно, будут образовываться эндогенные НВ.

Для определения последовательности возникновения НВ проведена термодинамическая оценка возможности их образования. Для этого проверяли реакции взаимодействия оксидов меди, кремния и цинка с каждым легирующим компонентом в сплаве и примесями, регламентированными ГОСТ 17711 – 93 на ЛЦ16К4. Данные для примесей Pb, Sn, Sb в литературе не встречаются, поэтому в данном термодинамическом расчёте их роль в образовании НВ не определена.

За стандартное состояние участников реакций принято агрегатное состояние чистых компонентов при температуре 950 – 1200 °С. Уравнения для подсчета стандартной энергии Гиббса реакции взяты по данным И.С. Куликова для указанных стандартных состояний и интервала температур.

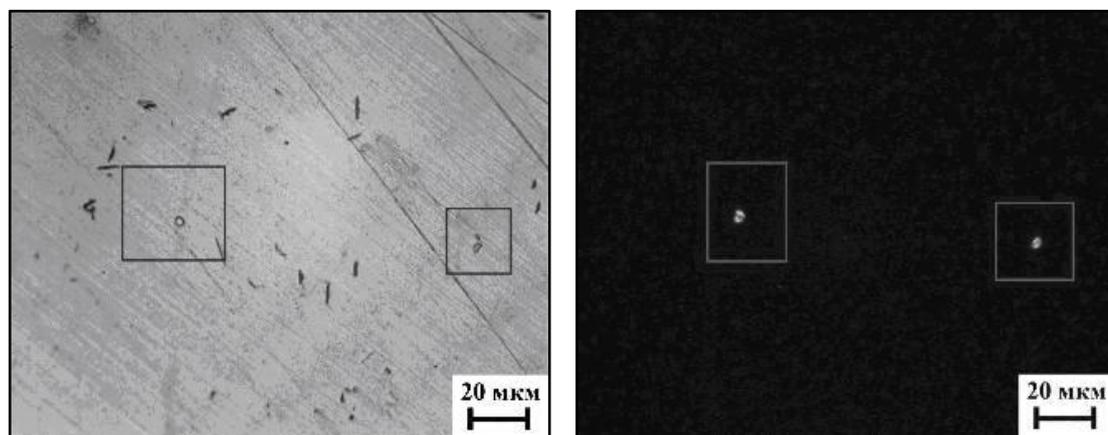
Поскольку в литературе встречается крайне мало сведений, касающихся измерений и оценок активностей компонентов в медных сплавах, было принято допущение о том, что рассматриваемый расплав является совершенным раствором. При этом допущении активность участников реакции равняется их мольной доле в сплаве.

По результатам расчётов установлено, что во всех случаях в первую очередь в расплаве будут образовываться оксиды  $Al_2O_3$ , а затем  $SiO_2$ . Это объясняется тем, что из всех компонентов сплавов и примесей, входящих в состав кремнистой латуни ЛЦ16К4, наибольшим сродством к кислороду обладает алюминий, затем кремний. Алюминий будет не только первым окисляться при взаимодействии с кислородом воздуха в процессе расплавления, но и будет отбирать кислород у металлов с меньшим сродством к кислороду, образуя оксиды  $Al_2O_3$  в расплаве.

В результате металлографических исследований были обнаружены эндогенные НВ в виде оксидов  $SiO_2$  (рис. 3, а, б),  $ZnO$  (рис. 3, в),  $MnO$ ,  $Al_2O_3$ .

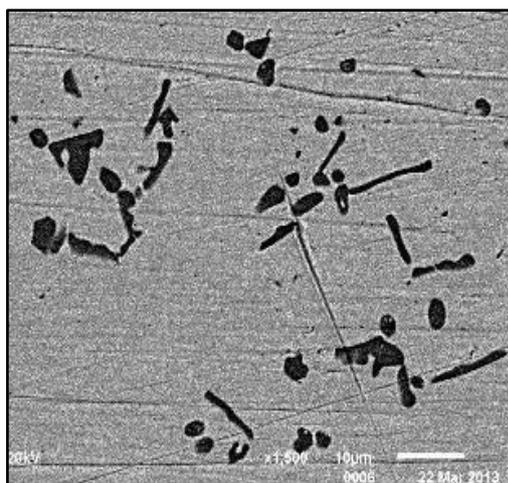
Включения  $\text{SiO}_2$  наблюдаются в виде капель. В светлом поле они бесцветные, с кольцевым отсветом (рис. 3, а). В темном поле ярко светятся (рис. 3, б) и имеют характерный оптический крест.

Включения  $\text{ZnO}$  в светлом поле темно-серые (рис. 3, в). Они неправильной формы. Расположение их беспорядочное.



*a*

*б*



*в*

Рисунок 3 – Эндогенные НВ в виде  $\text{SiO}_2$  в светлом (а) и темном (б) поле микроскопа,  $\text{ZnO}$  (в)

Включения  $\text{MnO}$  имеют правильную округлую форму. Располагаются хаотично. В светлом поле включения темно-серые.

Включения  $Al_2O_3$  в светлом поле темно-серые, в поляризованном свете они бледно-желтые. Располагаются беспорядочно.

Размер этой группы включений до 20 мкм.

Кроме включений, которые образуются в процессе плавки сплава, в металл попадают НВ, образующиеся в процессе заливки. Они образуются в виде чулка на струе металла. Размер таких включений достигает десятков мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что шлак состоит как из простых оксидов –  $ZnO$ ,  $SiO_2$ , так и из сложных –  $2CuO \cdot Cu_2O$ ,  $2ZnO \cdot SiO_2$ .

Еще один источник попадания НВ в расплав – это оксиды, которые имеются на поверхности шихтовых материалов.

При исследовании поверхности более 100 чушек ЛК и ЛК1, было замечено, что некоторые из них имеют гладкую светлую поверхность с тонкой оксидной плёнкой, а другие покрыты толстой оксидной плёнкой, которая отделяется от чушки (рис.4).

Сопоставляя химический состав и поверхность чушек, было установлено, что из всех регламентированных по ГОСТ 1020 – 97 примесей (Mn, Pb, Sn, Sb, P, Fe, Al, Ni) решающее влияние оказывает примесь алюминия. При содержании алюминия в сплаве менее 0,01 % всегда имеется на поверхности чушек толстая оксидная плёнка. Толщина её составляет около 0,03 мм. При

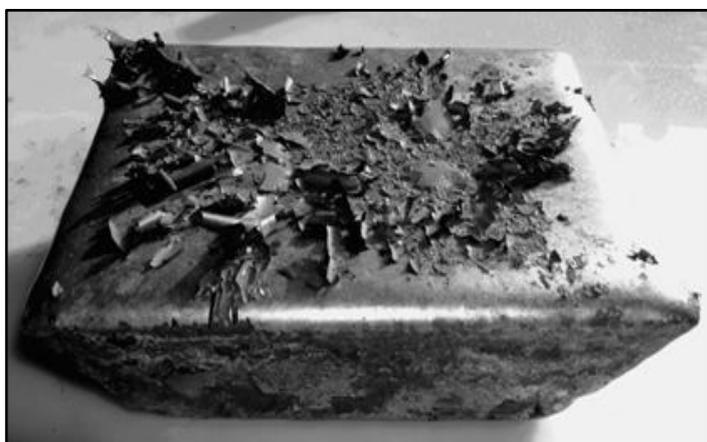


Рисунок 4 – Оксидная плёнка на поверхности чушки

содержании алюминия в сплаве более 0,01 % поверхность чушки такой плёнки не имеет.

МРС анализ толстой оксидной плёнки показал, что в ней присутствуют оксиды кремния, цинка, марганца, меди, свинца.

В поверхностном слое металла с содержанием алюминия более 0,01 % обнаружены только оксиды алюминия. Очевидно, алюминий образует прочную и плотную плёнку, которая защищает сплав кремнистой латуни от дальнейшего окисления.

При литье сплавов с содержанием алюминия более 0,01 % на струе появляется характерный оксидный «чулок».

При плавке чушек и возврата, содержащие на поверхности толстую оксидную плёнку, требуется предварительная подготовка шихты, например, пескоструйная обработка либо предварительное введение в расплав 0,02 % алюминия, чтобы эти оксиды не появлялись.

**В четвертой главе** изучалось влияние условий плавки на содержание кислорода в медном расплаве.

Содержание кислорода в медном расплаве зависит от продолжительности нагрева шихты, ее компактности, материала тигля, эффективности защиты, раскисления и других факторов. Влияние этих факторов в свою очередь приводит к появлению НВ.

Было изучено влияние площади поверхности окисления на содержание кислорода в медном расплаве. Плавки в алундовых тиглях при одинаковых условиях с различной площадью поверхности расплава  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $2,4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup> показали, что с увеличением площади поверхности окисления в 1,85 раз содержание кислорода выросло в 2,3 раза (рис. 5).

Была рассчитана скорость окисления  $v_0$  расплава по формуле (1):

$$v_0 = \frac{([O]^I - [O]^II) \cdot F}{\Delta \tau \cdot V}, \text{ где} \quad (1)$$

$[O]^I, [O]^II$  – содержание кислорода в начале и конце рассматриваемого интервала времени  $\Delta \tau$ ;

$\frac{F}{V}$  – отношение площади поверхности раздела металл-воздух к объёму расплава,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ .

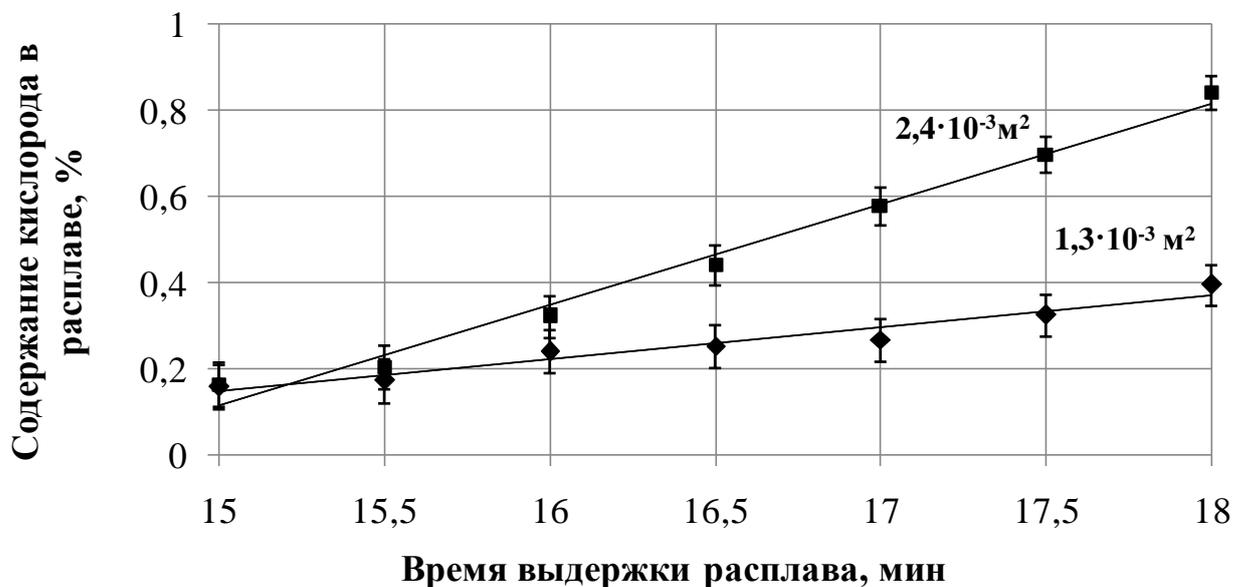


Рисунок 5 – Влияние площади поверхности окисления на содержание кислорода в расплаве

Результаты расчёта приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость скорости окисления от площади поверхности окисления

Площадь поверхности окисления $S \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2$	Скорость окисления, $v_0 \cdot 10^{-3}, \text{ \%}/(\text{с} \cdot \text{м})$
1,3	$0,25 \pm 0,03$
2,4	$0,86 \pm 0,05$

Установлено, что увеличение площади поверхности окисления в 1,8 раз приводит к увеличению скорости окисления в 3,5 раза до  $0,86 \cdot 10^{-3} \text{ \%}/(\text{с} \cdot \text{м})$ .

Поэтому чем ближе объём тигля к количеству расплавляемого металла, тем меньше скорость окисления.

Дальнейшие исследования касались изучения влияния материала тигля на содержание кислорода в медном расплаве, а также защиты расплава в процессе плавки. В качестве защитных покровов использовали древесный уголь и графитовую крышку.

Были использованы алундовые, графито-шамотные и графитовые тигли. Установлено, что насыщение медного расплава кислородом существенно зависит от материала тигля (рис. 6).

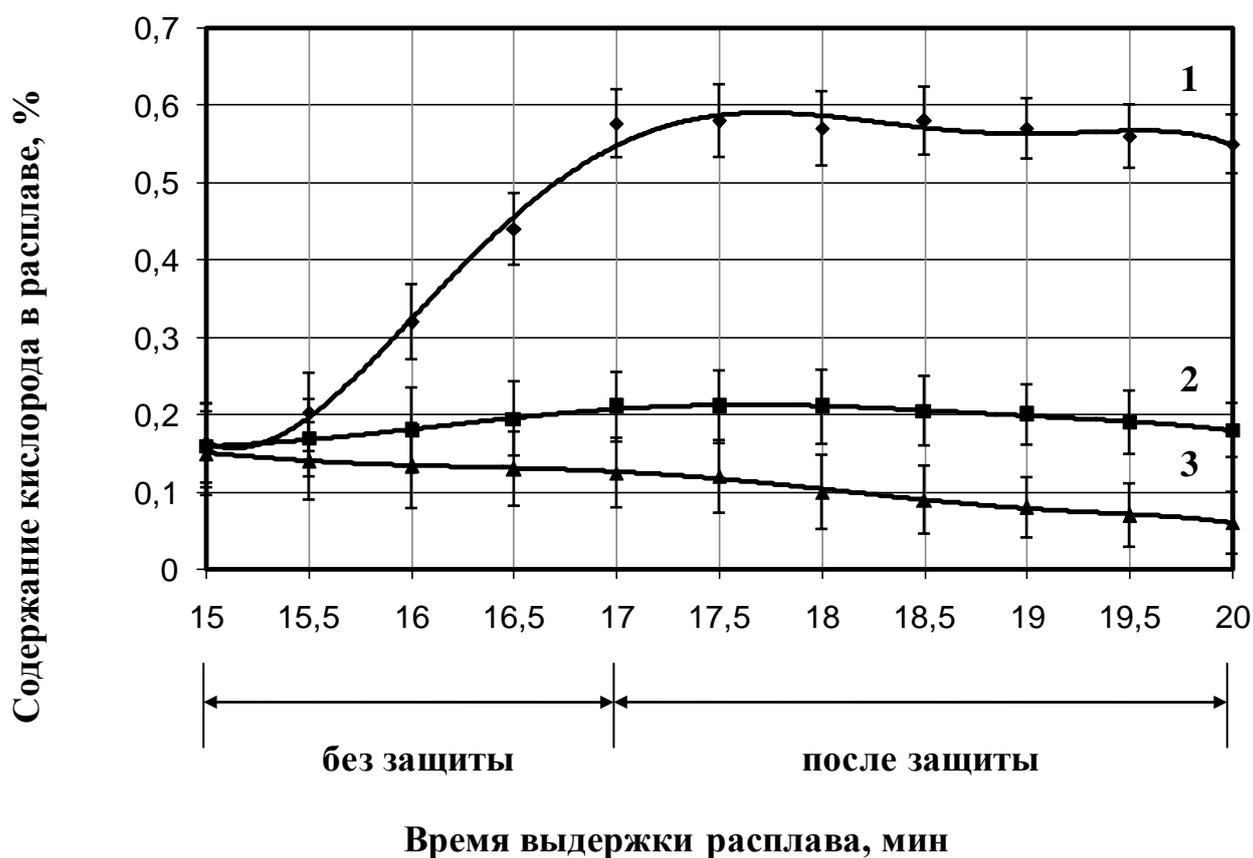


Рисунок 6 – Зависимость содержания кислорода от времени выдержки медного расплава в алундовом (кривая 1), графито-шамотном (кривая 2) и графитовом (кривая 3) тиглях

После расплавления содержание кислорода в расплаве было около 0,16 % (рис.6). В течение двухминутной выдержки при температуре 1150 °С без защиты идет окисление расплава с 15 до 17 минут. После защиты зеркала металла от окисления древесным углем или графитовой крышкой в каждом тигле, начиная с 17 минуты, происходит снижение содержание кислорода.

Исследования показали, что плавка в алундовых тиглях без защиты приводит к интенсивному окислению расплава. При использовании графито-шамотных тиглей без защиты содержание кислорода повышается незначительно с 0,16 до 0,21 %, а в графитовых – несколько уменьшается и составляет 0,12 %. Это связано с возникновением восстановительной атмосферы над расплавом.

Однако время службы графитовых тиглей значительно меньше, чем графито-шамотных, и плавка в них опаснее из-за возможного разрушения. Поэтому целесообразно использовать графито-шамотные тигли, защищая зеркало металла древесным углём или графитовой крышкой, плавающей на зеркале, что значительно удобнее.

Исследования показали, что защита медного расплава от окисления не обеспечивает достаточного снижения кислорода (менее 0,03 %) без использования раскислителей.

Как известно, раскисление меди фосфором даст положительный эффект. Однако оставшийся в расплаве после раскисления фосфор окисляется атмосферным кислородом и испаряется, а продукты окисления улетучиваются в виде пара  $P_2O_5$ , что быстро приводит к вторичному окислению расплава.

На основании кинетических кривых работы И.С. Куликова, где показано, что содержание 0,001 % алюминия позволяет достигнуть минимальной концентрации кислорода в жидком металле, равной  $1,28 \cdot 10^{-7}$  %, и длительное время удерживаться в расплаве, защищая его от дальнейшего окисления, можно рекомендовать раскисление алюминием. Это целесообразно, так как ГОСТ 1020 – 97 на чушки ЛК и ЛК1 допускает содержание алюминия до 0,1 и

0,04 % соответственно. Как было показано выше, введение алюминия оказывает положительное влияние на образование прочной и тонкой оксидной пленки, что уменьшает попадание в расплав НВ, имеющихся на поверхности чушек.

При изучении влияния условий плавки на концентрацию кислорода в медном расплаве было замечено, что при определённых условиях при температуре 1150 °С введение кремния в медь, содержащую более 0,03 %

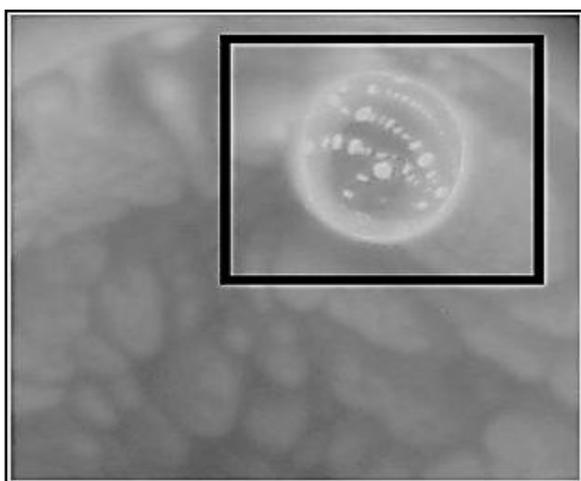


Рисунок 7 – Вид жидкого «шарика» на зеркале металла

кислорода, не приводит к раскислению по всему объёму с образованием оксида кремния, а на поверхности образуется самостоятельная жидкость, которая превращается со временем в «шарик» (рис. 7). При меньшем содержании кислорода наблюдали обычный процесс: кремний раскисляет медь, растворяется и образует сплав медь-кремний.

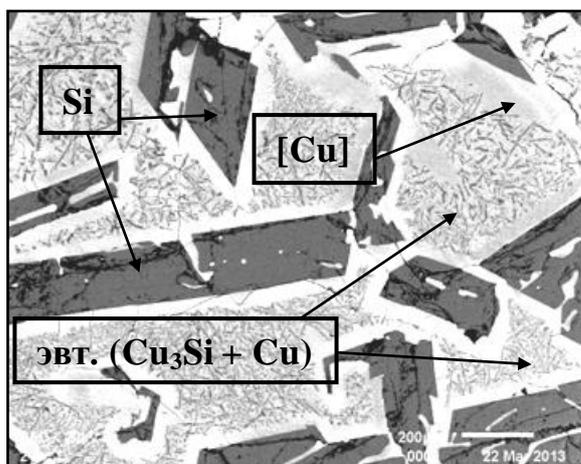


Рисунок 8 – Микроструктура «шарика» с содержанием меди 45% (СЭМ)

Образующиеся «шарики» хрупкие, серого цвета. По химическому анализу они состоят из сплава кремния и меди. Содержание меди с увеличением времени выдержки в этом расплаве увеличивается.

На рисунке 8 показана типичная микроструктура «шарика» с содержанием меди 45 %. Он состоит

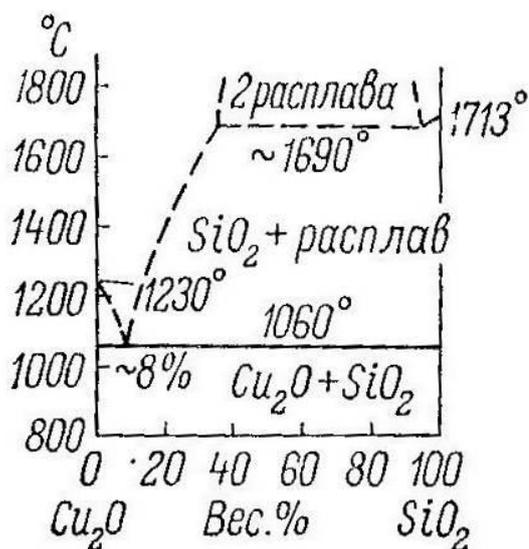


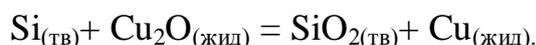
Рисунок 9 – Диаграмма состояния  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

из частиц чистого кремния, твёрдого раствора меди в кремнии и эвтектики ( $\text{Cu}_3\text{Si} + \text{Cu}$ ).

Рассмотрим механизм образования жидких «шариков» при введении кремния в окисленный медный расплав, содержащий более 0,03 % кислорода. Кусок кремния, попадая на зеркало медного расплава, при температуре 1200 °С, очевидно, окисляется как на воздухе с поверхности, так и по границе

контакта с расплавом, содержащим кислород. На поверхности образуется плёнка  $\text{SiO}_2$ , которая не позволяет кремнию взаимодействовать с растворённым в меди кислородом и восстанавливать оксиды. В процессе прогрева кремния, поверхностная плёнка  $\text{SiO}_2$  образует с  $\text{Cu}_2\text{O}$  «шпинель»  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  в соответствии с диаграммой (рис. 9), которая при содержании 8 %  $\text{SiO}_2$  становится жидкой при указанной температуре расплава и смывает (удаляет) с кремния оксид по границе.

Открывается поверхность кремния и начинается раскисление по реакции:



Реакция раскисления идёт медленно, только по границе контакта кремния с оксидом меди.

В раскисленной меди начинает растворяться кремний (рис. 10) и появляется жидкая капля сплава медь-кремний. Оставшийся твердый кусок кремния начинает растворяться в сплаве медь-кремний, вследствие чего содержание кремния в жидком сплаве увеличивается. Сплав медь-кремний не смешивается с расплавом окисленной меди и начинает принимать форму «шарика». Скорость растворения выше, чем скорость реакции раскисления,

поэтому после образования первой капельки сплава медь-кремний процесс образования жидкого «шарика» значительно ускоряется до тех пор, пока весь кремний не растворится в сплаве. Со временем состав «шарика» приходит к максимальному содержанию кремния в меди при данной температуре 1200 – 1250 °С (предположительно Cu – 55 % Si в соответствии с диаграммой Cu – Si) и реакция резко замедляется (практически останавливается).

На протяжении всего процесса образования сплава Cu – Si он взаимодействует с  $\text{Cu}_2\text{O}$  с образованием  $\text{SiO}_2$ , который в свою очередь взаимодействует с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , увеличивая количество «шпинели»  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ . Когда «шпинель» отделит «шарик» от расплава Cu – [O] (рис. 11), он будет плавать на «шпинели», поскольку её плотность  $5,4 \text{ г/см}^3$ , а плотность «шарика» с 55 % Si  $4,44 \text{ г/см}^3$ , и взаимодействие с жидким металлом прекращается.

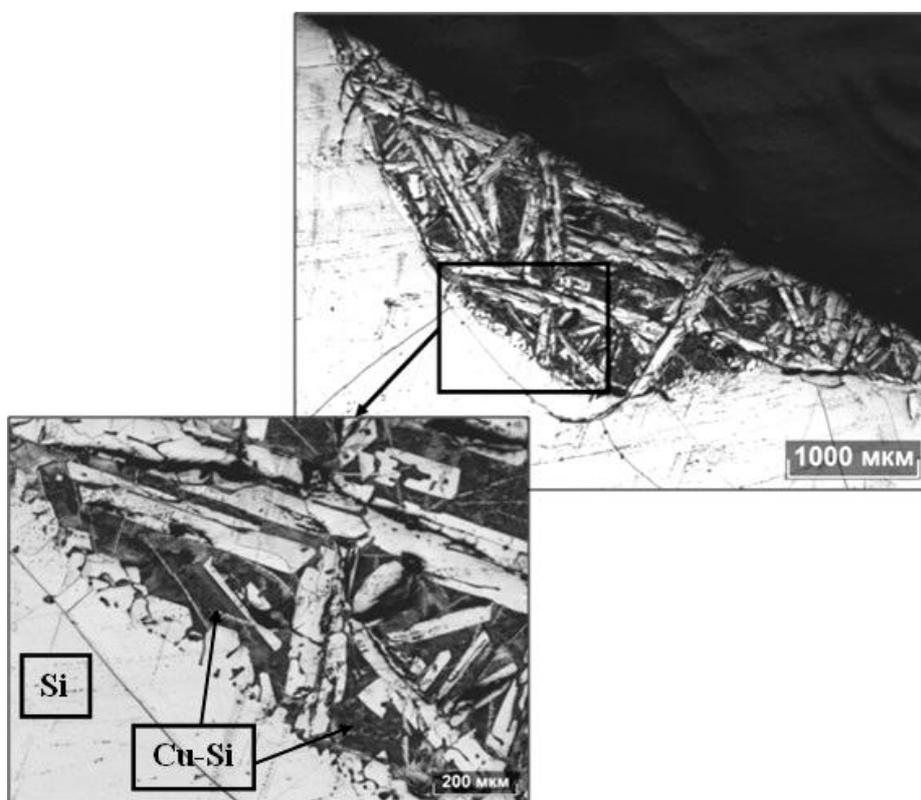


Рисунок 10 – Микроструктура в момент начала растворения кремния



Рисунок 11 – Жидкий «шарик» сплава Cu – Si, отделённый от расплава окисленной меди «шпинелью»  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

Это процесс протекает значительно быстрее, когда в кремнии, попавшем на поверхность окисленного расплава, появляются трещины, в которые затекает расплав  $\text{Cu} - [\text{O}]$ . Процесс пойдёт по вышеописанной схеме, но с большей скоростью, так как увеличивается площадь взаимодействия кремния с расплавом окисленной меди.

**В пятой главе** опробован способ удаления НВ обработкой расплава флюсами и скоростной продувкой аргоном.

Экспериментальным путем был подобран флюс, обеспечивающий растворение НВ после обработки расплава. Состав флюса – 50%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 50%  $\text{CaCO}_3$ .

Эффективность его опробовали при плавке латуни в лабораторных условиях в индукционной тигельной печи в алундовых тиглях и в промышленных условиях в индукционной печи в выемном графито-шамотном 50 – марковом тигле. Флюс замешивался в металл графитовой мешалкой в течение 10 минут при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Металлографическими исследованиями установлено, что происходит уменьшение содержания НВ за счет растворения во флюсе на 75 – 85%. Однако использование такого флюса затруднено из-за сложности его отделения от

расплава при заливке. Поэтому состав флюса для промышленного использования требует доработки с целью повышения его вязкости.

Были проведены плавки с продувкой расплава аргоном высокой чистоты. Продувку проводили в течение 6 минут при температуре 1050 °С. Каждые 2 минуты продувки отбирали пробы для изучения их структуры на оптическом микроскопе, а также заливали керамические блоки с образцами для исследования их механических свойств. После чего расплав выстаивали в течение 10 минут. Результаты продувки представлены на рис. 12.

Установлено, что при продувке расплава аргоном достигается уменьшение количества неметаллических включений на 85 – 90 %. Так при плавке латуни в начальный момент содержалось 2,95 % (объёмн.) неметаллических включений. После продувки расплава через 2 минуты количество неметаллических включений снизилось на 45 % и достигло 1,62 % (объёмн.). За это время произошло удаление в основном крупных неметаллических включений размером от 10 до 150 мкм. Через 4 минуты в расплаве остались только мелкие неметаллические включения размером не более 3 мкм, содержание которых не превышало 0,5 % (объёмн.).

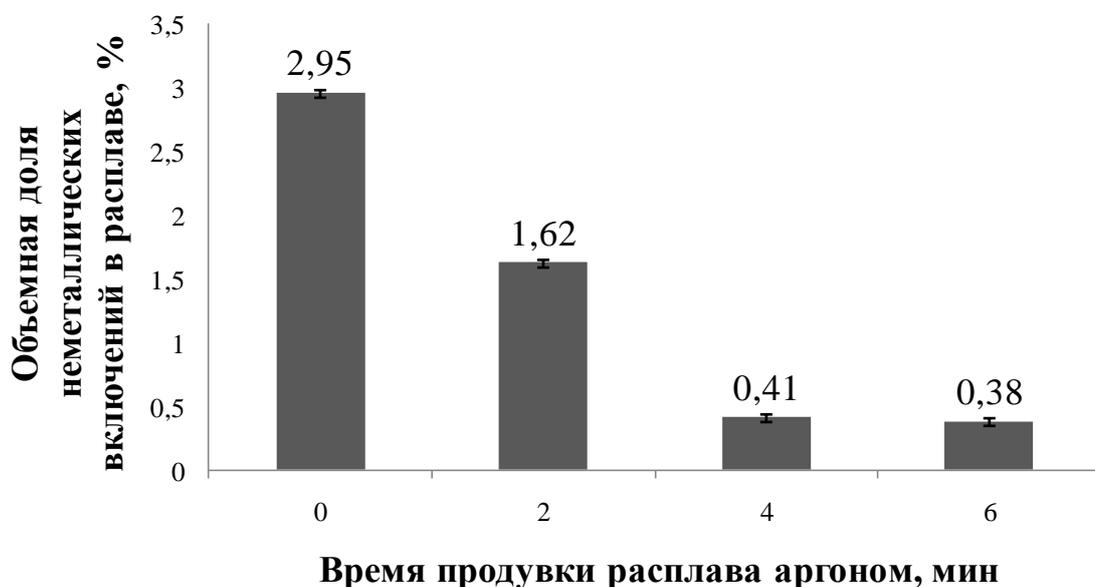


Рисунок 12 – Результат продувки расплава кремнистой латуни аргоном

Опытным путем был подобран следующий режим продувки. Продувку вести в течение 4-х минут при температуре 1000 – 1050 °С с последующей выдержкой 10 минут.

Эффективность очистки от неметаллических включений при обработке расплава флюсом и при продувке аргоном (на 75 – 85 % и 85 – 90 % соответственно) мало отличается друг от друга, поэтому для удаления неметаллических включений из расплава латуни использовали именно продувку, так как она более технологична.

**В шестой главе** изложены рекомендации, обеспечивающие получение в кремнистой латуни минимальное содержание неметаллических включений.

Латуни возможно плавить на чистых металлах с использованием отходов собственного производства и плавить готовые чушки ЛК и ЛК 1 с добавлением возврата.

Для получения художественных отливок целесообразно применять индукционные тигельные печи, которые обеспечивают более короткий период плавки. Плавку вести в графито-шамотных выемных тиглях различной ёмкости.

В случае использования при плавке чистых металлов необходимо исследовать кинетику окисления меди перед введением легирующих компонентов.

Исследования показали, что графитовые тигли уменьшают окисление, как в процессе нагрева твердой шихты, так и во время приготовления расплава, однако время службы графитовых тиглей значительно меньше и плавка в них опаснее, чем при использовании графито-шамотных тиглей.

Данные по кинетике окисления показали, что защита зеркала металла древесным углём или графитовой крышкой при плавке в графито-шамотном тигле идентично плавке в графитовом тигле без защиты. Графитовая крышка эффективно защищает зеркало металла от окисления, утепляет поверхность при плавке в индукционной печи, так как разогревается индукционными токами.

Поэтому целесообразно использовать графито-шамотные тигли с графитовой крышкой, плавающей на зеркале расплава. Крышку не надо снимать, её следует поворачивать в вертикальное положение при удалении шлака и введении добавок в расплав.

В проведённой работе показано, что увеличение площади зеркала расплава в 1,8 раз приводит к увеличению скорости окисления в 3,5 раза. Поэтому с практической точки зрения, чем ближе объём тигля к количеству расплавляемого металла, тем меньше скорость окисления.

Данные рекомендации позволяют получать медь с низким содержанием кислорода, но несколько более 0,03 % кислорода. Поэтому необходимо раскисление меди перед введением в него кремния. Можно рекомендовать раскисление меди фосфором с последующим введением алюминия 0,05 % и 0,02 % от массы расплава соответственно. Это целесообразно, так как ГОСТ 1020 – 97 на чушки ЛК1 и ЛК допускает содержание алюминия до 0,04 %.

Введение алюминия оказывает положительное влияние на образование прочной и тонкой оксидной плёны, что уменьшает попадание НВ, имеющихся на поверхности чушек.

При плавке латуни с использованием чушек ЛК и ЛК1 и возврата для уменьшения окисления шихта должна быть очищена от поверхностных оксидов пескоструйной обработкой. Шихта укладывается в предварительно подогретый тигель и закрывается графитовой крышкой. После расплавления целесообразно раскисление меди фосфором (0,05 % от массы расплава) с последующим введением алюминия 0,02 %. После дошихтовки цинком проводить высокоскоростную продувку, которая обеспечивает удаление неметаллических включений до 90 %.

## **Выводы**

1. Разработана методика идентифицирования НВ и определения их размеров в кремнистой латуни ЛЦ16К4. Определён перечень НВ, возникающих в процессе плавки при литье в формы.

2. Установлено, что алюминий, который считается в латуни ЛЦ16К4 вредной примесью и его содержание в сплаве допускается не более 0,04 %, способствует образованию прочной тонкой оксидной плёнки, предотвращающей рост других оксидных включений на поверхности отливок.

3. Экспериментально установлено, что чистый кремний, введенный в расплав меди с содержанием кислорода более 0,03 %, образует сплав медь-кремний, который не растворяется и плавает на поверхности расплава в виде «шарика».

4. Изучен механизм взаимодействия кремния с окисленной медью (более 0,03 % кислорода), который заключается в том, что кремний раскисляет медь только по поверхности контакта с расплавом, и, когда оказывается отделённым от расплава слоем «шпинели»  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ , не растворяется в расплаве.

5. Исследования кинетики окисления расплава меди в процессе плавки показали, что, несмотря на возможные варианты защиты, перед введением кремния необходимо раскисление. Практически показано, что двухстадийное раскисление фосфором (0,05 %) и алюминием (0,02 %) позволяет достаточно длительное время удерживать расплав от окисления и обеспечивает беспрепятственное усвоение кремния расплавом.

6. В производственных условиях показано, что скоростная продувка аргоном снижает количество неметаллических включений в расплаве кремнистой латуни на 85 – 90 %.

7. Разработанная технология плавки и литья по выплавляемым моделям художественных отливок прошла опробование в цехе опытного производства ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС».

### **Основные результаты работы представлены в публикациях:**

1. Герасимов С.П., Визавитина А.А., Ермакова А.В., Палачёв В.А. Исследование поведения неметаллических включений при плавке кремнистой латуни // Литейщик России. – 2011. – №12. – С. 30-32.

2. Палачёв В.А., Герасимов С.П., Визавитина А.А., Палачёва В.В. Предупреждение брака художественных отливок в литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) // Литейщик России. – 2013. – №3. – С. 24-26.

3. Герасимов С.П., Визавитина А.А., Палачёв В.А., Титов А.Ю. Неметаллические включения в кремнистой латуни ЛЦ16К4 // Литейщик России. – 2013. – №11. – С. 34-36.

4. Визавитина А.А., Герасимов С.П., Титов А.Ю., Тихая А.Я. Появление пористости в кремнистой латуни при ее рафинировании // Прогрессивные Литейные технологии / Труды 6-ой международной научно-практической конференции. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2011. – С. 92-93.

5. Визавитина А.А., Герасимов С.П., Палачёв В.А., Титов А.Ю. Исследование возникновения неметаллических включений при плавке кремнистой латуни // Прогрессивные Литейные технологии / Труды 6-ой международной научно-практической конференции. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2011. – С. 94-95.

6. Визавитина А.А., Герасимов С.П., Палачёв В.А., Титов А.Ю. Неметаллические включения в кремнистой латуни // Прогрессивные Литейные технологии / Труды 7-ой международной научно-практической конференции. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2013. – С. 121-125.

7. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Визавитина А.А. Особенности поведения кремния в окисленной меди // Прогрессивные Литейные технологии / Труды 7-ой международной научно-практической конференции. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2013. – С. 193-195.