На правах рукописи

ТИТОВ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ В ФОРМЫ ИЗ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ, ЗА СЧЕТ УСТРАНЕНИЯ ПРИГАРА И УВЕЛИЧЕНИЯ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Специальность
05.16.04 – «Литейное производство»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2017

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Литейные технологии и художественная обработка материалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент — **Герасимов Сергей Павлович**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент,
декан факультета машиностроения,
металлургии и транспорта
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет» — **Никитин Константин Владимирович**

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Литейное производство и
упрочняющие технологии»
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина» — **Сулицин Андрей Владимирович**

Ведущая организация: — **ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет».**

Защита состоится **27 апреля 2017 г.** в **10:00** часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – http://misis.ru.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по e-mail: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.132.02,
кандидат технических наук, доцент — А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

До недавнего времени для производства крупных художественных отливок использовались кусковые формы из песчаноглинистых смесей (ПГС). Такие формы состоят из отдельных кусков, которые последовательно удаляются, чтобы извлечь модель, а затем собираются в обратном порядке. Однако, получение отливок зачастую требует десятка и более кусков. Это существенно увеличивает трудоемкость работ и вызывает появление облоя на отливке по их стыкам, что снижает качество изделия. В настоящее время вместо ПГС все чаще применяют холоднотвердеющие смеси (ХТС), которые дают возможность получать отливки массой до нескольких тонн, размерная точность и чистота поверхности которых выше, чем при литье в ПГС.

Однако, использование форм из ХТС для получения тонкостенных отливок из сплавов, применяемых для художественного литья (латуни, бронзы и нейзильбера), затруднено тем, что их невозможно подогреть перед заливкой, как, например, при литье по выплавляемым моделям. Поэтому для повышения качества следует увеличивать жидкотекучесть этих сплавов за счет изменения их состава. Т.к. современные предприятия, изготавливающие художественные отливки, в основном используют готовые сплавы, поставляемые с завода изготовителя, их состав должен соответствовать ГОСТ. В литературе нет данных о влиянии легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть медных сплавов, применяемых в художественном литье, что делает эту работу актуальной.

Другим существенным недостатком форм из ХТС является пригар. Для его устранения используют противопригарные покрытия, которые наносятся на поверхность формы, но их применение в той или иной степени искажает её рельеф. Искажение рельефа можно устранить, если противопригарное покрытие будет нанесено на поверхность модели, а затем соединено с формой из ХТС. В качестве такого противопригарного покрытия возможно использовать суспензию на основе этилсиликата, которая должна быть прочно соединена с формой из ХТС.

Цель работы

Обеспечить прочное соединение противопригарного покрытия на основе этилсиликата с формой из ХТС, а также снизить толщину стенки художественной отливки за счет увеличения жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Исследовать процесс взаимодействия этилсиликата с компонентами, входящими в состав смолы ХТС.
- Разработать установку измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, которая бы учитывала особенности плавки сплавов на основе меди, позволяющую повысить точность и чувствительность результатов измерения.
- Установить характер виляния содержания легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть и формозаполняемость кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.
- Провести опробование полученных результатов в производственных условиях при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС.

Научная новизна

1. На основании теоретических данных о взаимодействии фурфурилового спирта с силоксанами предложен механизм соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС, который связан с образованием переходного слоя, за счет реакции переэтерефикации между фурфуриловым спиртом связующего и полиэтоксисилоксаном суспензии. В результате этой реакции суспензия смачивает песок, что обеспечивает прочное соединение противопригарного покрытия и формы.

2. Показано, что добавка 0,6 – 0,8 % марганца в кремнистую латунь ЛЦ16К4 приводит к образованию интерметаллида Mn_3Si, что вызывает смещение максимума темпа кристаллизации в область ниже температуры начала линейной усадки сплава и улучшение его литейных свойств.

3. Установлено, что добавка 0,2 % Si или 0,5 % Al в нейзильбер МНЦ15-20 и совместная добавка 0,3 % Si и 0,3 % Mn в бронзу БрО6Ц6С2х снижает их

теплопроводность на 20 – 30 %, что приводит к уменьшению величины темпа кристаллизации вблизи ликвидуса и улучшению литейных свойств сплавов.

Практическая значимость

1. В лабораторных и производственных условиях опробован способ нанесения противопригарного покрытия непосредственно на модель с последующим соединением его с формой из ХТС, что исключает искажение рельефа и предотвращает пригар. Это позволяет сократить производственный цикл изготовления крупных художественных отливок примерно в 2 раза.

2. Исследована и разработана методика определения жидкотекучести медных сплавов путём одновременного вакуумного всасывания в 2 кварцевые трубки с использованием современного измерительного оборудования, позволяющая получать данные со средним квадратичным отклонением 2,5%, что в 4 – 5 раз точнее, чем стандартная спиральная проба. Разработанный метод позволяет улавливать изменение жидкотекучести при добавлении в сплав от 0,1% масс легирующего компонента.

3. Предложены рекомендации по получению тонкостенных художественных отливок из сплавов кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х в формы из ХТС.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: на 8-ой международной научно практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2015г.); на 24-ом международном научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2016г.); на Всероссийской научно практической конференции «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху» (Москва, МАМИ, 2016г.), а также на научных семинарах кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС» (2013 – 2016 гг.).

Публикации

Результаты исследования изложены в 3-х рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК, а также в 8-ми тезисах докладов конференций.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературных источников из 88 наименований. Общий объём работы составляет 123 страницы машинописного текста, включая 71 рисунок, 28 таблиц и 27 формул.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением метода планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (http://antiplagiat.ru).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ литературных источников по тематике диссертации. Рассмотрен способ изготовления форм из ХТС (песок + синтетическая смола + отвердитель), применяемый в настоящее время при получении крупных художественных отливок, а также проанализированы составы холоднотвердеющих смесей и противопригарных покрытий. Указаны основные способы определения жидкотекучести и факторы, оказывающие влияние на её величину. Изучены составы наиболее часто применяемых для художественного литья сплавов. На основании литературных данных и цели сделаны выводы и поставлены задачи исследования.

Во второй главе изложены методики проведения экспериментов. Объектами исследования в работе были: противопригарное покрытие (суспензия и слой смолы), переходный слой между формой из ХТС и противопригарным покрытием, а также жидкотекучесть сплавов: кремнистой латуни ЛЦ16К4 ГОСТ 17711-93, нейзильбера МНЦ15-20 ГОСТ 492-2006 и бронзы БрО6Ц6С2х ГОСТ 614-97.

Чтобы получить противопригарное покрытие, надежно защищающее поверхность отливки от пригара и не искажающее рельеф, в работе предлагается способ, при котором противопригарное покрытие наносится непосредственно на парафиностеариновую модель, а затем соединяется с формой из ХТС. В качестве противопригарного покрытия использовали суспензию, содержащую пылевидный кварц (ГОСТ 9077-82) и готовое связующее ГС20ПВ (ТУ 2228-153-40245042-2006) из частичного гидролизованного и конденсированного этилсиликата с целевыми добавками в изопропиловом спирте. Суспензия наносилась на поверхность модели при помощи кисти. Т.к. кинематическая вязкость суспензии составляет $7{,}4 \cdot 10^{-6}$ – $10{,}1 \cdot 10^{-6}$ $м^2/с$ она удерживалась на поверхности модели слоем толщиной 1,5 мм. Поскольку такая суспензия прочно соединяется с парафиностеариновой моделью, для осуществления предложенного способа подбирался разделительный состав, которым предварительно покрывалась модель. Это позволяло без повреждения отделять куски формы из ХТС с противопригарным покрытием от модели. Для прочного соединения формы и противопригарного покрытия использовали смолу КФ65С, которая при помощи пульверизатора наносилась на поверхность суспензии слоем толщиной 0,1 – 0,2 мм. После этого наносился ХТС, состоящий из кварцевого песка $1КО_1 02А$ (ГОСТ 2138-91), смолы КФ65С в количестве 1,2 % от массы песка с отвердителем (ортофосфорная кислота; 0,5% от массы песка).

Прочность соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС определяли на стандартных образцах «восьмерка» (ГОСТ 23409.7-78). Изготавливаемый образец состоял из двух половинок: одна из парафиностеаринового состава ПС50-50 с поднутрением, на которую наносился слой противопригарного покрытия, а другая из ХТС на испытываемой смоле. (рис.1).

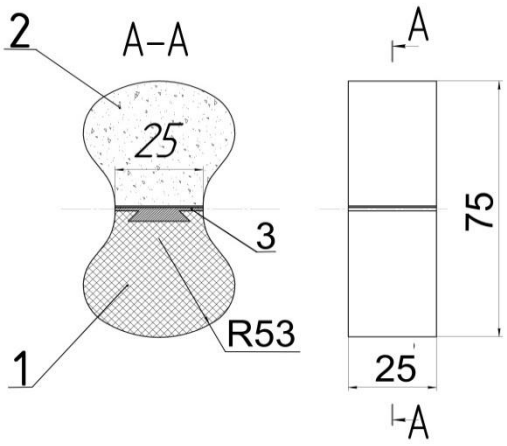


Рисунок 1 - Образец "восьмерка" для испытания прочности соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС

1 – часть образца, выполненная из модельного состава ПС50-50;
2 – часть образца, выполненная из ХТС;
3 – противопригарное покрытие.

Усилие соединения противопригарного покрытия с парафиностеариновой моделью при использовании разделительного состава определялась на аналогичных образцах. При этом парафиностеариновая часть образца покрывалась разделительным составом.

При исследовании жидкотекучести для сокращения числа опытов применялся метод планирования эксперимента. В качестве факторов, оказывающих влияние на изменение жидкотекучести, были выбраны содержания легирующих компонентов, добавок и примесей. Варьирование состава сплавов производилось в пределах ГОСТ.

Все сплавы готовились из чистых металлов. Для этого использовали: медь марки М0, цинк – Ц0, монокристаллический кремний – Кр00, марганец – Мн998, алюминий – А99, свинец – С0, олово – О1, железо – углеродистая сталь, сурьма – Су00. Плавки велись в индукционных тигельных печах СЭЛТ 001- 10/18 и РЭЛТЕК УИП-63-10-0,017хТ.

При измерении жидкотекучести использовали сконструированную установку, принцип работы которой основан на способе вакуумного всасывания. Схема установки представлена на рисунке 2.

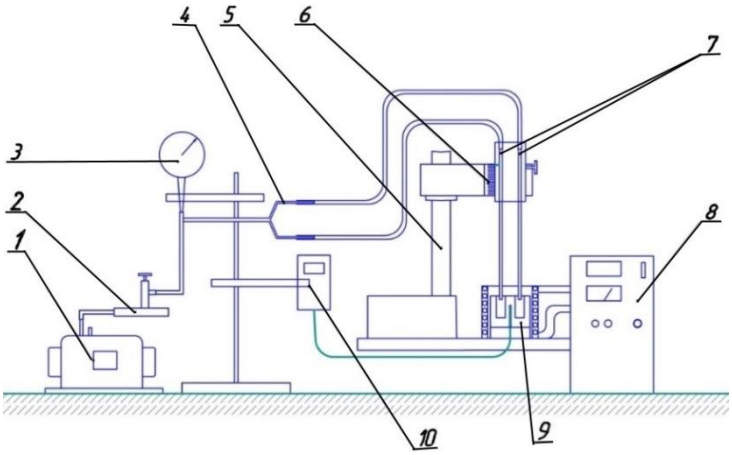


Рисунок 2 – Схема установки для определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания

1 – форвакуумный насос; 2 – натекатель; 3 – образцовый манометр; 4 – тройник; 5 – стойка-штатив; 6 – линейка;
7 – кварцевые трубки; 8 – лабораторная индукционная печь;
9 – массивный графитовый блок; 10 – милливольтметр с ХА термопарой.

Установка состояла из форвакуумного насоса 1 с натекателем 2. Натекатель позволял изменять и поддерживать необходимый для эксперимента уровень разрежения, а также обеспечивал плавное нарастание в момент включения насоса. Разрежение в системе измерялось образцовым манометром 3 с точностью 0,0025 атм, который был включен в систему параллельно с кварцевыми трубками. Две кварцевые трубки 7

длиной 500 мм, с внутренним диаметром 4 мм и толщиной стенки 1 мм соединялись шлангом с вакуумной системой посредством тройника 4.

Плавка проводилась в алундовых тиглях диаметром 25 мм и высотой 60 мм в индукционной печи «СЭЛТ 001-10/18» 8. Для обеспечения одинаковых условий нагрева и охлаждения расплавов в индуктор устанавливался массивный графитовый блок 9 с отверстиями под тигли. Температура измерялась милливольтметром 10 с хромель-алюмелевой термопарой, подведенной к нижней части графитового блока. Погружение трубок в расплав осуществлялось с помощью механизма перемещения на стойке-штативе 5 с точностью до 0,3 мм и контролировалось с помощью линейки 6.

Эксперимент проводился в следующей последовательности. В графитовый блок помешались тигли с 70-ти граммовыми навесками сплава. После расплавления в один из тиглей добавлялся легирующий компонент. Расплав во втором тигле служил для сравнения жидкотекучести исходного и легированного сплавов. При достижении температуры перегрева в 100ºС над точкой ликвидуса кварцевые трубки погружались в расплавы на глубину 12 мм, и включался насос. При этом происходило всасывание металла в трубки. За величину жидкотекучести принимали высоту столба металла от торца трубки до его верхней точки. Для сравнения результаты измерения жидкотекучести, полученные на разработанной установке, сопоставлялись с результатами по стандартным методикам (спиральной и шариковой пробам).

Образцы для изучения микро- и макроструктур готовились стандартным способом. Исследование микроструктур производилось на световом микроскопе «NEOPHOT – 32» при увеличении 100 и 200 крат, и на сканирующем электронном микроскопе Axio Observer MAT при увеличении 100 – 2000 крат, а макроструктур под лупой (2 крата).

В третьей главе изложены основные результаты исследования процесса соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС. Было определено, что оптимальный состав суспензии содержал 1 часть готового связующего и 2,65 части пылевидного кварца. Кинематическая вязкость такой суспензии составляет

$7{,}4 \cdot 10^{-6} – 10{,}1 \cdot 10^{-6}$ м^2/с (60 с по результатам вискозиметра ВЗ-4 ГОСТ 9070-75), что позволяло создать равномерное противопригарное покрытие толщиной в 1,5 мм. Покрытие меньшей толщины не закрывало острые выступы рельефа модели, т.к. суспензия успевала стекать, а более толстый слой не равномерно распределялся по её поверхности.

Для соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС в работе использовались смолы следующих марок: Furtolit, БС40, М3 и КФ65С. Исследование прочности показало, что в зависимости от марки смолы, которая наносилась на поверхность противопригарного покрытия, прочность соединения изменялась от 10 до 22 Н/см^2. Наибольшую прочность обеспечивала смола марки КФ65С. Для сравнения определяли прочность соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС без слоя смолы. Прочность составила в среднем 5 – 7 Н/см^2.

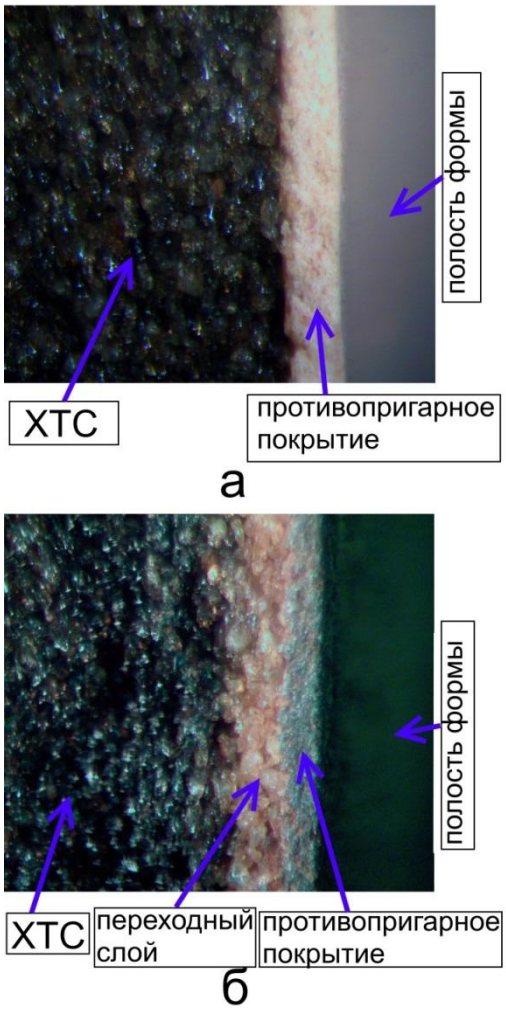


Рисунок 3 – Соединение ХТС со слоем суспензии (увеличение 2)
а – без нанесения слоя смолы;
б – с нанесением слоя смолы КФ65.

Различие прочности соединения (с нанесением смолы и без) связано с механизмом взаимодействия суспензии и ХТС. На рисунке 3 показано место соединения формы и суспензии в образцах со слоем смолы КФ65 (б) и без (а). Как видно, без нанесения смолы суспензия не взаимодействует с формой, о чем свидетельствует четкая граница между ними (рис 3 а). При нанесении смолы КФ65 такая граница отсутствует, вместо неё появляется переходный слой который представляет собой частицы песка смоченные суспензией (рис. 3 б).

Переходный слой образуется по механизму представленному на рисунке 4. После нанесения суспензии на её поверхности в результате реакции гидролиза с атмосферной влагой образуется тонкая пленка полиэтоксисилоксана. Без нанесения смолы эта пленка препятствует проникновению суспензии между зернами песка в

ХТС. При нанесении слоя смолы, содержащейся в ней фуфуриловый спирт вступает в реакцию переэтерефикации с полиэтоксисилоксаном. В результате этой реакции происходит разрушение пленки, и смола проникает в суспензию с образованием тетрафурфурилоксисилана (ТФС) (рис. 4 б). При нанесении ХТС тетрафурфурилоксисилоксан за счет капиллярных сил проникает между песчинками ХТС, смачивая их, и образует переходный слой (рис. 4 в). Связь между ТФС и суспензией при полимеризации осуществляется за счет кислородного мостика (– Si – O – Si –), как и при стандартном процессе. Избыток смолы полимеризуется за счет отвердителя в ХТС.

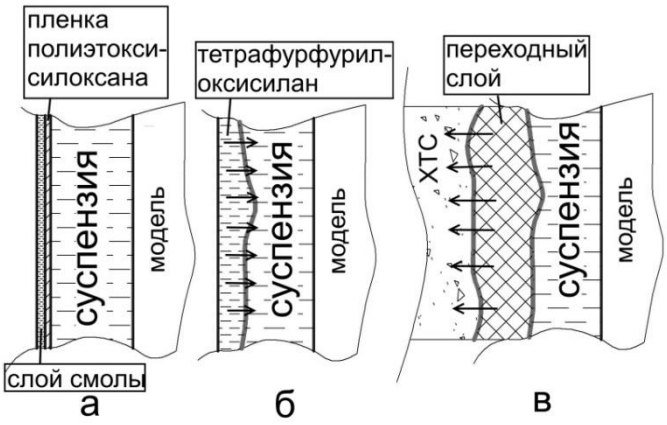


Рисунок 4 – Механизм соединения противопригарного слоя с формой из ХТС
а – модель с нанесенным слоем суспензии и смолы; б – прохождение реакции переэтерификации между полиэтоксисилоксаном суспензии и фурфуриловым спиртом смолы; в – образование переходного слоя между суспензией и формой из ХТС;

Для отделения противопригарного покрытия от парафиностеариновой модели подбирались разделительные составы, которые применяются в промышленности для создания антиадгезионного покрытия на поверхности пресс-форм при производстве изделий из пластмассы, резины, металла. Были выбраны: WD40 (производитель «WD-40»), КС-М (производитель «пента-юниор» ТУ 9721-004-54736950-2003), Cramolin-Silicon (производитель «Cramolin»), трансформаторное масло (ГОСТ 10121-76), мыльный раствор (ГОСТ 31696-2012), универсальное моющее средство фирмы «пента» (ТУ 2383-006-40245042-99). Лучший результат показал состав Cramolin-Silikon. Он дает минимальное усилие отделения кусков формы с противопригарным покрытием от модели в 3,1 Н/см^2.

Опробование технологии производилось на производственной площадке УПК «Теплый стан» НИТУ «МИСиС». Результаты представлены на рисунке 5. На полученной отливке шероховатость поверхности уменьшилась более чем в 2 раза (с Rz 63 до Rz 25).

В четвертой главе представлены этапы разработки установки измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания и результаты исследования жидкотекучести сплавов, используемых для изготовления художественных отливок.

Основным фактором, обеспечивающим точность определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, является постоянство разрежения, что обеспечивалось форвакуумным насосом с высокочувствительным натекателем, в отличие от реверсивных баков, которые применялись ранее. При подключении одной кварцевой трубки происходит измерение жидкотекучести одного сплава. Использование одновременно двух кварцевых трубок, подключенных посредством тройника, позволяет определять жидкотекучесть в сравнении с эталоном. Эти измерения особенно точны, т.к. разрежение в обеих трубках одинаково, а использование массивного графитового блока обеспечивает равенство температуры в обоих тиглях и одинаковый прогрев кварцевых трубок.

а

б

Рисунок 5 – Отливка, полученная по разработанной технологии
а – куски формы из ХТС с противопригарным покрытием; б – готовая отливка.

Опробование установки производилось при исследовании жидкотекучести бинарных сплавов на основе меди: Cu – Zn; Cu – Al; Cu – Si; Cu – Ni. Легирование расплава осуществлялось с шагом 0,1 %. Исследование вели при перегреве расплава в 100 ºС над точкой ликвидуса. Результаты представлены на рисунке 6.

Медь из-за хорошей теплопроводности показывает низкую жидкотекучесть, поскольку тепло расплава интенсивно отводится в форму. Добавление небольшого количества легирующего элемента значительно снижает её теплопроводность (по литературным данным теплопроводность меди составляет 437,1 Вт/м·К, а при добавлении 0,5 % алюминия значение теплопроводности снижается до 190 Вт/м·К), что обеспечивает более медленный отвод тепла и, как следствие, повышение жидкотекучести. Дальнейшее легирование приводит к расширению двухфазной области, связанному с увеличением интервала кристаллизации сплава. При содержании 0,5 % Zn; 1 % Al; 0,5 % Si; 0,1 % Ni, этот фактор становится преобладающим, из-за чего и происходит снижение жидкотекучести. Сопоставление графиков изменения жидкотекучести и теплопроводности в зависимости от содержания алюминия (рис. 7 б) с расчётной диаграммой состояния, полученной в «Thermo-Calc» (рис. 7 а) подтверждает это предположение.

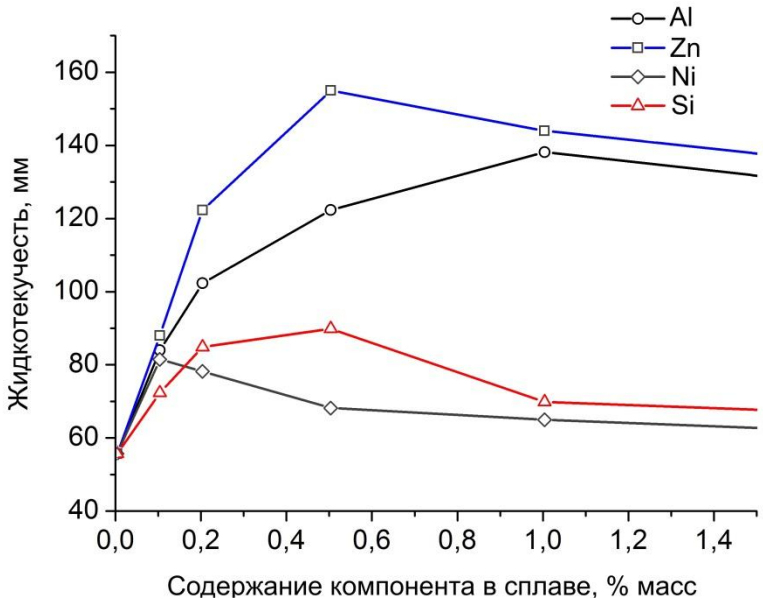


Рисунок 6 – Зависимость жидкотекучести меди от содержания Al, Zn, Ni и Si при температуре перегрева в 100ºС над точкой ликвидуса (результаты получены на установке определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания)

Опробование установки показало, что она позволяет улавливать изменения жидкотекучести при легировании медного расплава от 0,1 %масс. Величина среднего квадратичного отклонения параллельных измерений жидкотекучести, которая рассчитывалась по стандартной методике, не превышала 2,5 %. Аналогичный показатель спиральной и U-образной проб составляет 5 – 10 %. Важно, что при измерении жидкотекучести методом вакуумного всасывания значительно сокращается время эксперимента и масса потребляемого металла.

Исследование жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4

Чтобы определить состав кремнистой латуни, имеющий максимальную величину жидкотекучести, на установке вакуумного всасывания испытывались сплавы, содержащие цинк и кремний по нижнему и верхнему пределу, допускаемому ГОСТ 17711-93.

Полученные данные (рис.8) показывают незначительное изменение жидкотекучести кремнистой латуни в интервале концентраций легирующих элементов (Si и Zn), допускаемых ГОСТ 17711-93. Лучшую жидкотекучесть имеет сплав, содержащий 3 % Si и 19 % Zn.

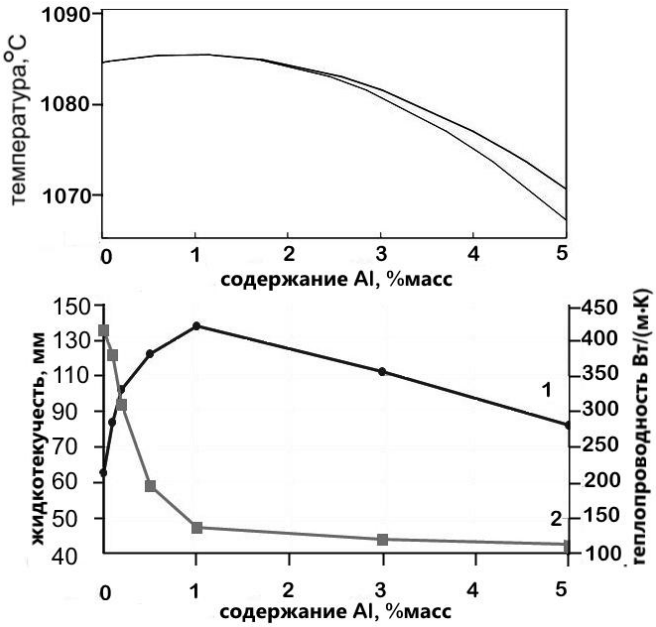


Рисунок 7 – Сопоставление зависимости жидкотекучести (1) и теплопроводности (2) меди от содержания алюминия с диаграммой состояния Cu – Al
а – фрагмент медного угла диаграммы состояния Cu – Al;
б – зависимость жидкотекучести (1) и теплопроводности (2) от содержания Al.

При исследовании влияния примесей (0,04 % Al; 0,5 % Pb; 0,8 % Mn; 0,3 % Sn; 0,6 % Fe; 0,1 % Sb) на жидкотекучесть кремнистой латуни, для сокращения числа экспериментов и получения численного выражения характера их влияния применяли регрессионный анализ. Реализовывался дробный факторный план типа 2^{4-1}. Уровни варьирования устанавливались таким образом, чтобы верхний предел соответствовал максимально допустимой концентрации примеси в сплаве, а нижний – её отсутствию. Все расчёты производились для 95 % значимости результатов. За основу был выбран сплав Cu – 19%Zn – 3%Si, поскольку он показал лучшую жидкотекучесть в

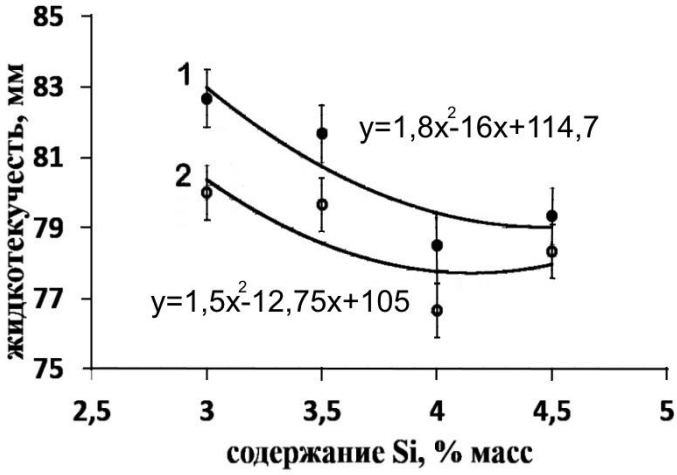


Рисунок 8 – Влияние содержания Zn и Si на жидкотекучесть латуни ЛЦ16К4
1) сплав Cu – 19%Zn; 2) сплав Cu – 14,5%Zn;

интервале концентраций легирующих элементов, допускаемых ГОСТ 17711-93. Исследования проводились при перегреве выше точки ликвидуса на 100 °С.

Уравнение регрессии (1) позволило утверждать, что наибольшее влияние оказывает примесь марганца (0,8 %), которая приводит к увеличению жидкотекучести кремнистой латуни на 20 %. Примесь алюминия незначительно увеличивает жидкотекучесть, а олово и железо совместно с марганцем снижают её. Свинец (X_2) не влияет на жидкотекучесть, поэтому его значение отсутствует в уравнении.

$$Y = 89{,}1 + 0{,}79X_1 + 5{,}45X_3 - 3{,}63X_4 - 2{,}23X_5; \quad (1)$$

здесь: Y – жидкотекучесть, мм;

X1; X3; X4; X5 – содержание Al, Mn, Sn, Fe соответственно, %масс.

Согласно макроструктурам образцов, добавление марганца к кремнистой латуни приводит к уменьшению среднего размера зерна с 1,6 мм до 1,2 мм. Исследование литых образцов на сканирующем электронном микроскопе (рис. 9), показало, что измельчение зерна происходит из-за образования фазы Mn_3Si. Согласно диаграмме состояния эта фаза образуется по перетектической реакции (L + Mn_5Si_3= Mn_3Si) при 850 °С. Интерметаллиды Mn_5Si_3 зарождаются из расплава при 1070 - 1100°С, могут служить центрами кристаллизации и измельчать зерно.

По результатам дифференциального термического анализа (ДТА) латуни ЛЦ16К4 добавление 0,8 % марганца снижает не только температуру ликвидуса, но и интервал кристаллизации сплава на 9 °С.

Построенные по результатам ДТА кривые темпа кристаллизации латуни с добавкой марганца и без в

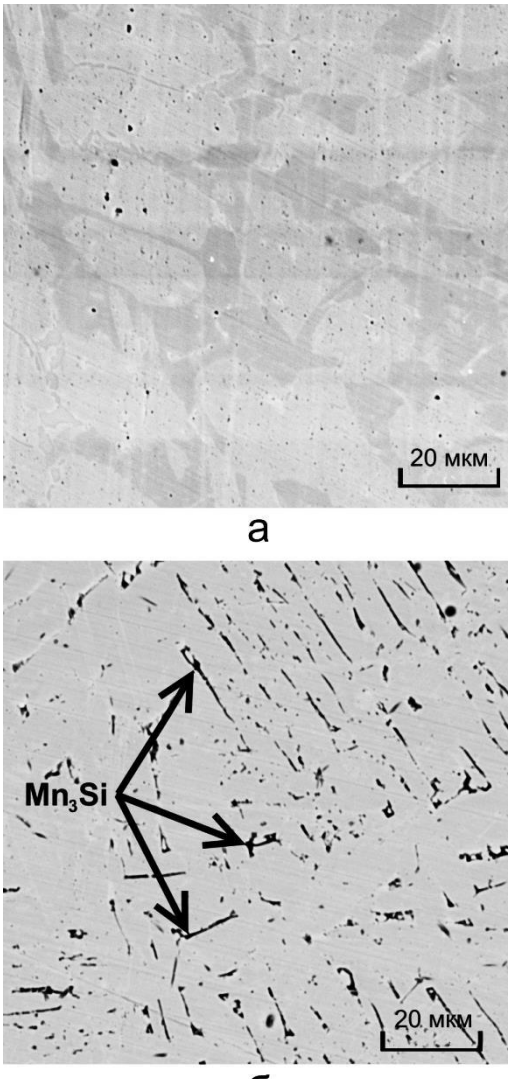


Рисунок 9 – Микроструктуры исходной кремнистой латуни (а) и с добавлением 0,8% марганца (б), полученные на сканирующем электронном микроскопе

зависимости от температуры (рис. 10 а) показали, что после прохождения точки ликвидуса (902 °С исходная латунь и 893 °С латунь с добавкой марганца) темп кристаллизации незначительно возрастает, а затем снижается и остается постоянным на уровне 1 – 2 %/°С. После достижения температуры 855 °С (T_1) темп кристаллизации исходной латуни значительно увеличивается, тогда как латунь с добавкой 0,8 % марганца продолжает кристаллизоваться со скоростью 1 – 2 %/°С до температуры 838 °С (T_2). Только после этого начинается увеличение темпа кристаллизации сплава. Результаты измерения температуры начала линейной усадки показывают, что усадка исходного сплава начинается при 855 °С, а с добавкой 0,8 % марганца при 840 °С. Таким образом, повышение жидкотекучести латуни при добавлении 0,8 % марганца происходит за счет выделения фазы Mn_3Si, которая смещает максимальный темп кристаллизации на 17 °С к температуре солидуса, в область где жидкотекучесть сплава практически нулевая.

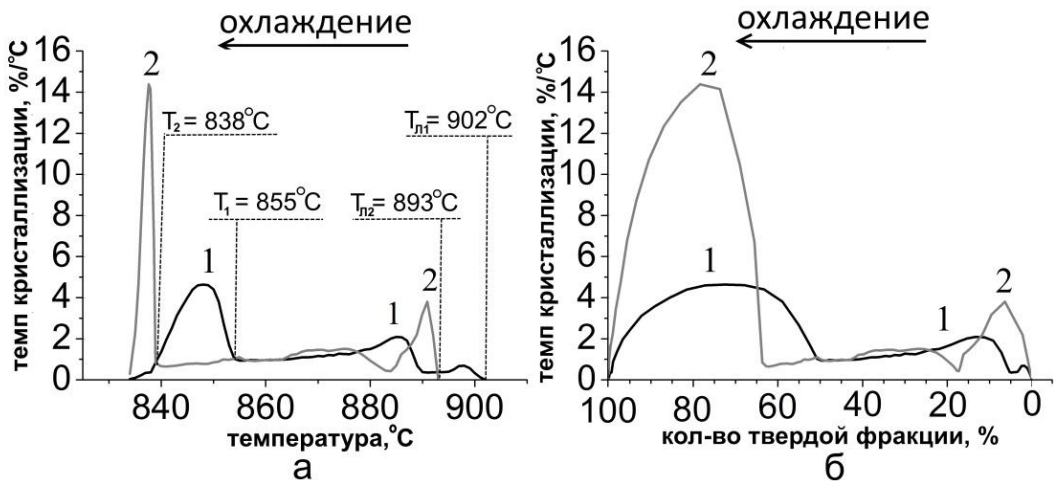


Рисунок 10 – Темп кристаллизации кремнистой латуни ЛЦ16К4 исходной (1) и с добавкой 0,8% марганца (2)
а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;
б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Это наглядно видно из построенной зависимости темпа кристаллизации от количества твердой фракции, полученной по результатам анализа кривых ДТА (рис. 10 б). У исходной латуни с темпом кристаллизации в 1 – 2 %/°С выделяется на 13 % меньше твёрдой фракции чем в сплаве с добавкой марганца.

Увеличение жидкотекучести латуни при добавлении марганца приводит к изменению формозаполняемости, которая наглядно видна по результатам шариковой пробы. Площадь отверстия в образце из сплава с марганцем на 15 %

меньше, чем у сплава без марганца (1,09 см^2 и 1,26 см^2 соответственно), что говорит о более высокой формозаполняемости.

Повысить жидкотекучесть также возможно и за счет увеличения температуры перегрева. Для определения допустимой температуры заливки проводилось измерение жидкотекучести кремнистой латуни с марганцем и без до перегрева в 300 °С с шагом в 30 °С. Результаты представлены на рисунке 11.

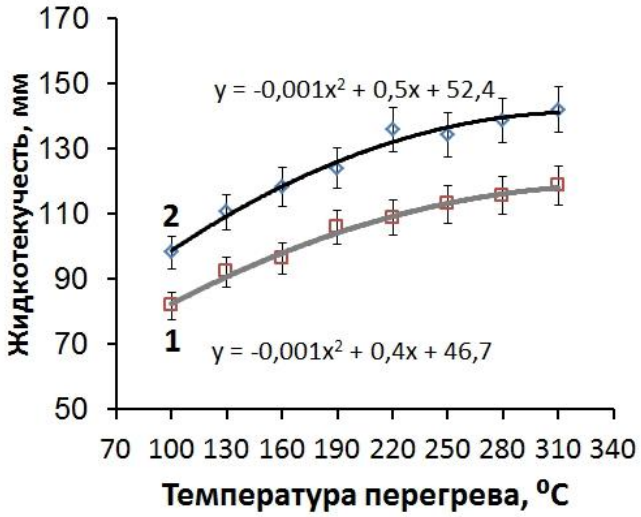


Рисунок 11 – Зависимость жидкотекучести (Y) исходной кремнистой латуни (1) и латуни с добавлением 0,8% марганца (2) от температуры перегрева (X)

Увеличение жидкотекучести обоих сплавов наблюдается до перегрева в 200ºС. Серией экспериментов установлено, что такой перегрев кремнистой латуни позволяет дополнительно к влиянию марганца увеличить жидкотекучесть на 20 % при минимальном угаре цинка.

Исследование жидкотекучести нейзильбера МНЦ15-20

Для художественного литья наиболее часто в качестве сплава, имитирующего цвет серебра, используется нейзильбер МНЦ15-20. При исследовании влияния легирующих компонентов на жидкотекучесть нейзильбера реализовывался план типа 2^2. Согласно полученным данным содержание Ni и Zn в пределах ГОСТ 492 - 2006 не изменяет жидкотекучесть.

Уравнение(2), составленное по результатам исследования влияния примесей (0,3 % Mn; 0,3 % Fe; 0,2 % Si; 0,5 % Al) на жидкотекучесть нейзильбера показало, что 0,2 % кремния (X_3) увеличивает жидкотекучесть на 14 %. Присутствие в расплаве одновременно примесей марганца (0,3 %) и железа (0,3 %) (X_1X2) снижает жидкотекучесть нейзильбера. Примесь алюминия (0,5 %) (X_4) также снижает жидкотекучесть, что не совпадает с литературными данными.

$$Y = 57{,}54 + 4{,}5X_3 - 3{,}0X_4 - 4{,}21X_1\,X_2 \qquad (2)$$

здесь: Y – жидкотекучесть, мм;

X_1; X_2; X_3; X_4 – содержание Mn, Fe, Si, Al (соответственно), % масс;

X_1X_2 – смешанный эффект влияния двух компонентов, %масс.

Обнаруженное различие результатов измерения жидкотекучести нейзильбера с добавкой 0,5 % алюминия с литературными данными связано с высокой механической прочностью пленки оксида алюминия, которая образуется на поверхности сплава и препятствует его течению по каналу кварцевой трубки диаметром 4 мм. При использовании трубок диаметром 6 мм жидкотекучесть нейзильбера с добавкой алюминием составила 109 мм, а с кремнием – 108 мм. Эти результаты согласуются с общеизвестным мнением, что прочность оксидной пленки снижает жидкотекучесть сплава в тонких сечениях полости формы (2,5 – 4 мм).

ДТА нейзильбера МНЦ15-20 показал, что добавление 0,5 % алюминия уменьшает интервал кристаллизации сплава на 16 °С, а 0,2 % Si на 51°С.

По результатам ДТА были построены графики зависимости темпа кристаллизации от температуры для трёх сплавов нейзильбера: без примесей (1), с добавкой 0,5 % Al (2) и с добавкой 0,2 % Si (3) (рис. 12 а). Зависимости показывают, что пик темпа кристаллизации приходится на первые 30 °С после прохождения точки ликвидуса. После этого темп кристаллизации снижается. Максимальный темп кристаллизации в указанной области у исходного сплава на 27 % выше, чем у сплава с добавкой алюминия (1,65 %/°С и 1,2 %/°С), и на 62 % выше, чем у сплава с добавкой кремния (1,65 %/°С и 0,62 %/°С). Таким образом и та, и другая добавка уменьшает темп кристаллизации, что увеличивает жидкотекучесть на 14 %. Это связано с уменьшением теплопроводности нейзильбера при его легировании кремнием или алюминием. Теплопроводность исходного сплава составляла 34 Вт/(м·°К), при добавлении 0,5 % алюминия – 31 Вт/(м·°К), а при введении 0,2 % кремния – 27,4 Вт/(м·°К). Видно, что теплопроводность сплавов с примесями ниже, чем у исходного. Это связано с тем, что такие элементы как Al и Si входят в твердый раствор и не образуют самостоятельных фаз.

Это же видно из построенной на основе кривой ДТА зависимости темпа кристаллизации от количества твердой фракции (рис. 12б). На участке до 30 % твердой фракции темп кристаллизации исходного сплава на 34 % выше, чем у сплава с добавкой алюминия (1,4 %/°С и 0,93 %/°С) и на 64 % выше по сравнению со сплавом, содержащим кремний (1,4 %/°С и 0,5 %/°С).

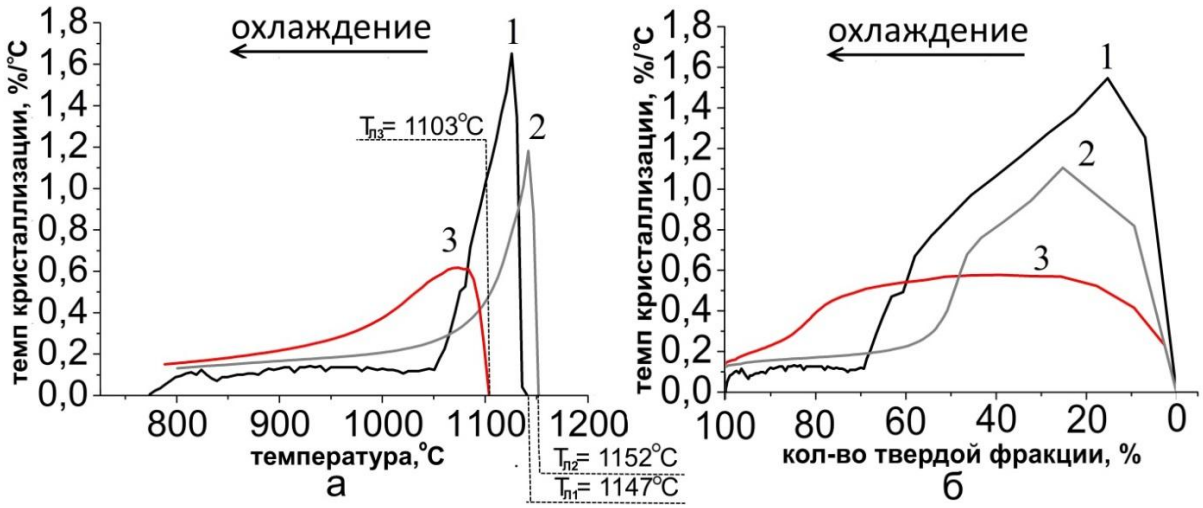


Рисунок 12 – Темп кристаллизации нейзильбера МНЦ15-20 без добавок легирующего компонента (1), с добавкой 0,5%Al (2) и с добавкой 0,2%Si (3)
а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;
б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Параллельно проводилось исследование формозаполняемости (по шариковой пробе), которая показала, что сплав с добавкой кремния на 15 % лучше заполняет форму, чем сплав с добавкой алюминия. Это связано с высокой прочностью оксидной пленки сплава с алюминием. Исходный нейзильбер (без добавок) не заполнил полость шариковой пробы.

Исследование жидкотекучести бронзы марки БрО6Ц6С2х

Бронза БрО6Ц6С2х широко используется для изготовления, как крупных, так и небольших художественных отливок. Определение состава бронзы БрО6Ц6С2х, обладающего лучшей жидкотекучестью в интервале концентраций, допускаемым ГОСТ 614-97, показало, что максимальную жидкотекучесть имеет сплав, содержащий 5 % Sn, 7 % Zn, 1 % Pb. Его жидкотекучесть на 18 % выше, чем у состава содержащего 5 % Zn. Изменение содержания других компонентов сплава (Sn и Pb) не влияет на жидкотекучесть бронзы.

Для исследования влияния примесей (0,5% Sb; 0,3 % Mn; 0,1 % Al; 0,3 % Si) на жидкотекучесть бронзы был реализован план типа 2^{4-1}. В качестве основы использовался сплав, содержащий 5%Sn, 7%Zn и 1%Pb. Жидкотекучесть определялась на установке вакуумного всасывания. Результаты эксперимента показали, что жидкотекучесть бронзы с примесями Si (0,3 %) и Mn (0,3 %) выше на 12 % чем у сплава, выбранного за основу. Сопоставление с результатом измерения

жидкотекучести по шариковой пробе подтвердили эти данные. Площадь отверстия образцов с совместной добавкой марганца и кремния составила 1,54 см^2. Образцы бронзы без примесей, залитые в шариковую пробу, не полностью её заполняли.

Макрошлифы, образцов (рис.13) показали, что примеси кремния и марганца значительно увеличивают размер зерна бронзы, от 0,6 до 1,3 мм. Это связано со значительным снижением теплопроводности сплава с примесями. Теплопроводность бронзы без примесей составляет 94,2 Вт/(м·°К), а с примесями – 63,17Вт/(м·°К).

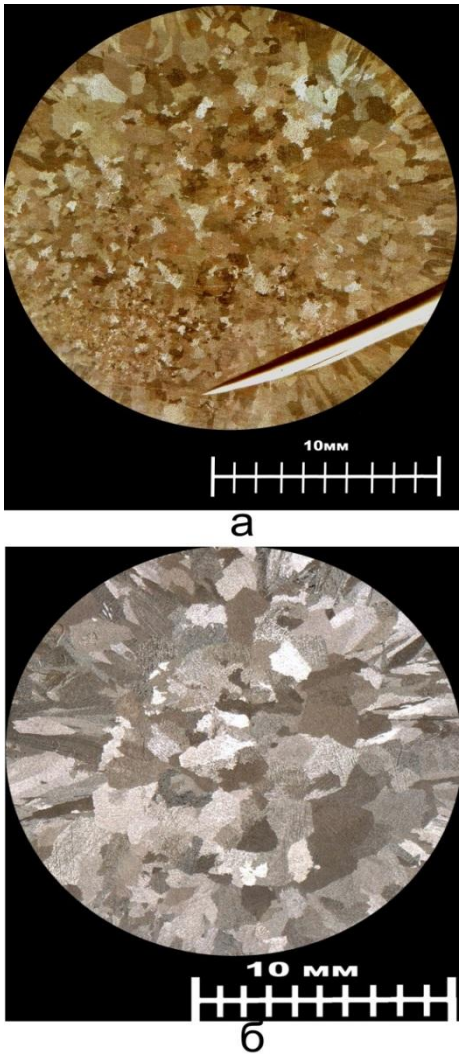


Рисунок 13 – Макроструктура бронзы БрО6Ц6С2х без примесей (а) с добавлением Si (0,3 %) и Mn (0,3 %) (б)

По результатам ДТА бронзы БрО6Ц6С2х добавки кремния и марганца снижают как температуру ликвидуса, так и интервал кристаллизации на 10 °С.

По результатам ДТА были построены графики темпа кристаллизации сплавов бронзы в зависимости от температуры, исходной (1) и с совместными добавками кремния и марганца (2) (рис. 14 а).

Как видно из рисунка 14 а, после прохождения точки ликвидуса темп кристаллизации обоих сплавов увеличивается практически линейно и достигает своего максимума за интервал в 10 °С. Затем у исходного сплава темп кристаллизации резко снижается и устанавливается на 0,2 %/°С при температуре 1020 °С, тогда как снижение темпа кристаллизации сплава с добавкой кремния и марганца происходит более плавно, он достигает такого же значения только при 960 °С. Максимальный темп кристаллизации исходного сплава в этом интервале температур на 58 % выше, чем у сплава с добавкой кремния и марганца (7,2 %/°С и 3%/°С). Такого уменьшения темпа кристаллизации достаточно для того, чтобы увеличить жидкотекучесть на 12 %. Это подтверждает построенный график темпа

кристаллизации в зависимости от количества твердой фракции (рис. 14 б), который показывает, что к моменту выравнивания темпов кристаллизации сплавы содержат по 70 % твердой фракции, но в исходном сплаве такое количество выделяется за первые 27°С с начала кристаллизации, а в сплаве с добавками кремния и марганца за 77 °С.

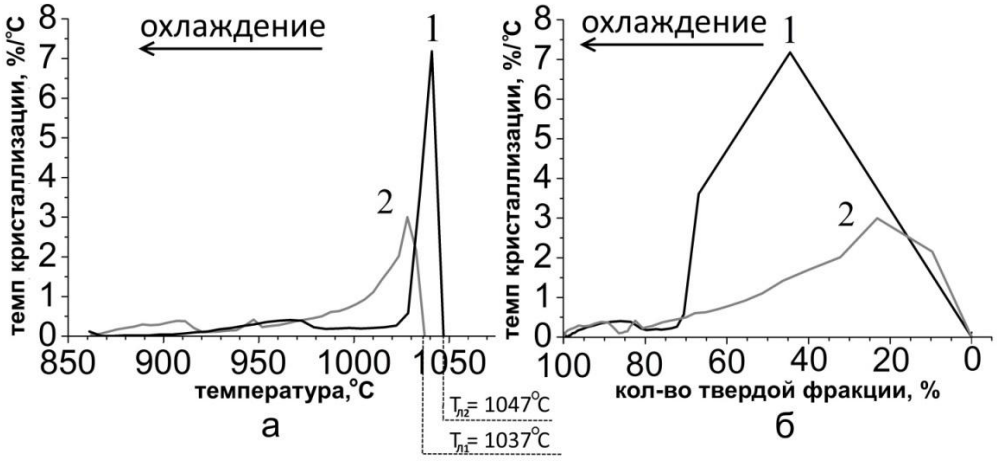


Рисунок 14 – Темп кристаллизации бронзы БрО6Ц6С2х исходной (1) с добавкой 0,3% кремния и 0,3% марганца (2)
а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;
б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Полученные графики темпа кристаллизации исходного и легированного кремнием и марганцем сплава согласуются с результатами измерения теплопроводности. Аналогично результатам исследования темпа кристаллизации нейзильбера, теплопроводность бронзы без примесей выше, чем у сплава с примесями кремния и марганца

В пятой главе проводится сравнение жидкотекучести исследованных сплавов и даются рекомендации по изготовлению тонкостенных художесетвенных отливок в формы из ХТС. На рисунке 15 представлено сравнение жидкотекучести сплавов в зависимости от небольших добавок (до 1 %) легирующих компонентов.

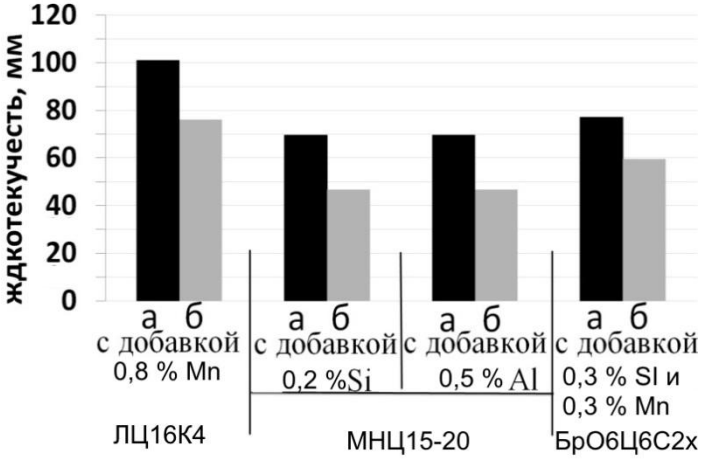
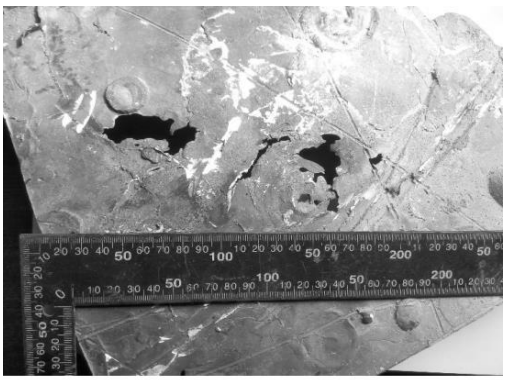


Рисунок 15 - Сравнение жидкотекучести по пробе вакуумного всасывания: подобранных составов (а), со средней величиной жидкотекучести (15 образцов) сплавов, поставляемых в чушках с завода изготовителя (ГОСТ) (б)

Согласно рисунку 15 лучшей жидкотекучестью среди подобранных составов обладает кремнистая латунь ЛЦ16К4 с добавкой 0,8% марганца. Величина её жидкотекучести на 20 % выше, чем у стандартного сплава. Сплав нейзильбера МНЦ15-20 с добавкой 0,2 % кремния увеличивает жидкотекучесть стандартного сплава на 17 %. Такое же увеличение жидкотекучести происходит при добавлении 0,5 % алюминия. Совместная добавка кремния и марганца по 0,3 % к стандартной бронзе БрО6Ц6С2х увеличивает её жидкотекучесть на 12 %.



а

б

Рисунок 16 – Отливка из кремнистой латуни ЛЦ16К4
а) стандартный сплав;
б) подобранный состав.

Рисунок 15 позволяет в зависимости от способа литья, технологических параметров отливки, её толщины, температуры формы, строения литниковой системы и др. выбрать наиболее подходящий сплав. Например, в формы из ХТС можно заливать тонкостенные отливки из кремнистой латуни. Однако отливки аналогичной толщины невозможно получить из нейзильбера в формы из ХТС. Для получения таких отливок необходимо использовать формы гипсопесчаные или ЛВМ, которые можно подогревать.

Опираясь на результаты исследования проводили опробование. Изготавливались художественные отливки в формы, которые позволяли моделировать условия заливки в ХТС с противопригарным покрытием.

Была изготовлена серия отливок (15 штук) из кремнистой латуни ЛЦ16К4 стандартного и подобранного состава. Заливка производилась в две одинаковые формы при температуре перегрева в 100 °С. Для обеспечения одинакового напора использовалась заливочная воронка. Отливка-представитель показана на рисунке 16. Видно, что одна и та же отливка, залитая кремнистой латунью, легированная 0,8% марганца (рис. 16 б), не имеет дефектов, в отличие от отливки, полученной из латуни стандартного состава (рис. 16 а).

Подобранные составы сплавов кремнистой латуни с добавкой 0,8 % марганца, нейзильбера МНЦ15-20 с добавкой 0,2 % кремния и бронзы БрО6Ц6С2х с добавками 0,3 % кремния и 0,3 % марганца также были опробованы при получении тонкостенной отливки «подсвечник», которая имеет сечения толщиной до 3 мм. Для поддержания постоянных условий заливка производилась в холодные керамические формы с перегрева в 100 ºС над точкой ликвидуса. Как видно на рисунке 17, результаты согласуются со сравнительными данными по жидкотекучести (рис. 15). Отливка из кремнистой латуни ЛЦ16К4 с добавкой 0,8% марганца не имела дефектов (а), в отличие от отливок из сплавов нейзильбера МНЦ15-20 с добавкой 0,2 % кремния (б) и бронзы БрО6Ц6С2х с добавками 0,3 % кремния и 0,3 % марганца (в), которые не полностью заполнили полость формы.

а б в

Рисунок 17 – Отливки, полученные при опробовании подобранных составов
а) кремнистая латунь ЛЦ16К4 с добавкой Mn (0,8 %); б) нейзильбер МНЦ 15-20 с добавкой Si (0,2 %); в) бронза БрО6Ц6С2х с добавкой Si (0,3 %) и Mn (0,3 %)

Выводы

1) Предложен механизм взаимодействия суспензии на основе ЭТС со смолой ХТС, который заключается в реакции переэтерификации между пленкой полиэтоксисилоксана на поверхности суспензии и фурфуриловым спиртом, содержащимся в смоле. В результате пленка разрушается и суспензия смачивает песчинки ХТС, образуя переходный слой.

2) Разработана технология нанесения противопригарного покрытия при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС, которая позволяет получить литую поверхность без пригара, повысить на один класс её шероховатость (с Rz63 до Rz25) и, за счет нанесения противопригарного покрытия на модель, способствует точному воспроизведению её рельефа.

3) Сконструирована установка для определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, обеспечивающая высокую точность измерения, что

позволяет улавливать изменение жидкотекучести сплава при его легировании от 0,1 %масс.

4) Показано, что добавление 0,8 % марганца к кремнистой латуни ЛЦ16К4 при перегреве в 100 ºС над точкой ликвидуса позволяет получить возрастание жидкотекучести и формозаполняемости на 20%. Это происходит из-за смещения максимального темпа кристаллизации на 17 °С к температуре солидуса в область, где жидкотекучесть сплава практически нулевая.

5) Перегрев в 200 °С над точкой ликвидуса позволяет увеличить жидкотекучесть кремнистой латуни, легированной 0,8 % марганца, на 34 % по сравнению со стандартным сплавом при минимальном угаре цинка.

6) Установлено, что добавка 0,2 % кремния или 0,5 % алюминия увеличивает жидкотекучесть нейзильбера МНЦ15-20 на 14 %. Это происходит из-за снижения максимального значения темпа кристаллизации, в первые 30 °С после прохождения точки ликвидуса, за счет уменьшения теплопроводности сплава.

7) Установлено, что совместное введение кремния и марганца (по 0,3 %) в бронзу БрО6Ц6С2х увеличивает жидкотекучесть на 12 %, а формозаполняемость – на 17 % из-за снижения темпа кристаллизации в начальный момент затвердевания на 58 %, за счет снижения теплопроводности сплава.

8) Полученные в результате исследования сравнительные данные по жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х позволяют выбрать способ литья и температуру заливки в зависимости от толщины стенки, изготавливаемой художественной отливки.

9) Подобранные составы успешно опробованы на производственной площадке УПК «Теплый стан» при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС с противопригарным покрытием. В результате были получены тонкостенные (до 8 мм) изделия без дефектов с высокой чистотой поверхности.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Журналы из перечня ВАК

1. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н. Технология получения художественных отливок в формы из холодно – твердеющих смесей с облицовочным керамическим слоем // Цветные металлы. 2015. №10. С. 8 – 12.

2. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н. Влияние допустимых примесей на жидкотекучесть кремнистой латуни ЛЦ16К4 // Литейщик России. 2015. №11. С. 36 – 38.

3. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. и др. Оптимизация состава кремнистой латуни ЛЦ16К4 с целью повышения её жидкотекучести при получении художественного литья // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. №2. С. 43 – 48.

Прочие публикации

1. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. Применение способа определения жидкотекучести вакуумным всасыванием для оптимизации составов сплавов на основе меди // Прогрессивные литейные технологии: труды конференции М.: Лаборатория рекламы и печати, 2015. 400с.
2. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Палачев В.А. Технология получения художественных отливок в формы из ХТС с облицовочным керамическим слоем // Прогрессивные литейные технологии: труды конференции М.: Лаборатория рекламы и печати, 2015. 400с.
3. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Палачев В.А. Оптимизация состава кремнистой латуни ЛЦ16К4 с целью повышения её жидкотекучести при получении художественных отливок // Труды 12 съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. – 520 с.
4. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. Процесс получения керамического слоя на поверхности формы из ХТС // Труды 12 съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. – 520 с.
5. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. Применение способа определения жидкотекучести вакуумным всасыванием для оптимизации составов сплавов на основе меди // Прогрессивные литейные технологии: труды конференции М.: Лаборатория рекламы и печати, 2015. 400с.
6. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Палачев В.А. Технология получения художественных отливок в формы из ХТС с облицовочным керамическим слоем // Прогрессивные литейные технологии труды конференции М.: Лаборатория рекламы и печати, 2015. 400с.
7. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Палачев В.А. Оптимизация состава кремнистой латуни ЛЦ16К4 с целью повышения её жидкотекучести при получении художественных отливок // Труды 12 съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. – 520 с.
8. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. Процесс получения керамического слоя на поверхности формы из ХТС // Труды 12 съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. – 520 с.

Объявление о защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Диссертационный совет Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 6, объявляет, что Титов Андрей Юрьевич представил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Повышение качества художественных отливок, изготавливаемых в формы из холоднотвердеющих смесей, за счет устранения пригара и увеличения жидкотекучести медных сплавов» по специальности 05.16.04 – «Литейное производство».

Защита диссертации состоится 27 апреля 2017 г.

Текст объявления о защите диссертации и полный текст диссертации размещены на сайте НИТУ «МИСиС» 28 декабря 2016 г. по адресу: http://misis.ru/science/dissertations/2016/3339/