

УДК 621.745.456

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-4-8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАФИНИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ДИСПЕРСНОЙ СМЕСЬЮ КАРБОНАТОВ Ca, Ba, Sr

© 2015 г. **В.А. Коровин, И.О. Леушин, О.В. Токарникова,
Т.Д. Курилина, П.А. Слuzов**

Нижегородский государственный технический университет (НГТУ)

ОАО «Литейно-механический завод» (ЛМЗ), г. Семенов, Нижегородская обл.

Статья поступила в редакцию 21.01.14 г., доработана 27.03.14 г., подписана в печать 10.04.14 г.

Исследовано рафинирующее и модифицирующее влияние карбонатов кальция, бария и стронция на микроструктуру и механические свойства заготовок из латуни. Возможность применения дисперсных карбонатов в рафинирующих и модифицирующих смесях подтверждена термодинамическими расчетами. Показано, что введение в расплав латуни данных соединений улучшает механические свойства отливок. Экспериментальным путем подобран состав препаратов с использованием методов оптимизации. Высокая эффективность рафинирующей смеси с модифицирующим эффектом на базе карбонатов подтверждена промышленными испытаниями.

Ключевые слова: расплав, рафинирование, модифицирование, карбонаты, шихта, микроструктура, механические свойства, экология.

The refining and modifying influence of calcium, barium, and strontium carbonates on the microstructure and mechanical properties of brass billets is investigated. The possibility of applying dispersed carbonates in refining and modifying mixtures is confirmed by thermodynamic calculations. It is shown that the introduction of these compounds in the brass composition improves the mechanical properties of casts. The composition of preparations is chosen experimentally using the optimization methods. A high efficiency of the carbonate-based refining mixture with a modifying effect is confirmed by industrial tests.

Keywords: melt, refining, modifying, carbonates, charge, microstructure, mechanical properties, ecology.

Постановка задачи

В настоящее время на многих заводах, выпускающих отливки из цветных сплавов, существует проблема получения качественной продукции при использовании низкокачественной шихты. Применение качественных шихтовых материалов оправдано с технологической точки зрения, но не выгодно с экономической, так как увеличение стоимости

шихты будет повышать себестоимость продукции и, как следствие, может привести к снижению конкурентоспособности готовых изделий. Однако использование в качестве шихты лома и отходов собственного производства неизбежно ведет к загрязнению сплавов различными примесями и повышению их газонасыщенности, а значит, к снижению качества

Коровин В.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Металлургические технологии и оборудование» НГТУ (603950, ГСП-41, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 26/2, 3-й учеб. корп.). Тел./факс: (831) 436-43-95. E-mail: lmpr@nntu.nnov.ru.

Леушин И.О. — докт. техн. наук, заведующий той же кафедрой. E-mail: igoleu@yandex.ru.

Токарникова О.В. — аспирант, инженер той же кафедры. E-mail: lmpr@nntu.nnov.ru.

Курилина Т.Д. — ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: kurilinatd@yandex.ru.

Слuzов П.А. — начальник технологического бюро ЛМЗ (606653, Нижегородская обл., г. Семенов, ул. Промышленная, 3). Тел./факс: (831) 625-21-91. E-mail: sem1mz@rambler.ru.

отливок и производству продукции, не соответствующей запросам потребителей.

Данную проблему можно решить путем рафинирующей и модифицирующей обработки расплава. Рафинирование позволяет использовать шихту более низкого качества, а модифицирование — улучшить структуру и повысить механические свойства отливок, а следовательно, получить продукцию, соответствующую требованиям нормативной документации [1–9].

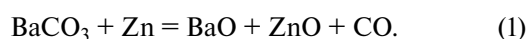
Кроме того, в настоящее время наблюдается тенденция к ужесточению требований к предельно допустимым выбросам в атмосферу, поэтому необходимо решение вопросов оздоровления экологической ситуации в цехах литья отливок из латуни и бронзы.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности использования карбонатов кальция, бария и стронция для рафинирования и модифицирования сплавов на основе меди.

Теоретические положения

Ряд экологических проблем можно успешно решить, используя карбонаты металлов, которые в расплавах на основе меди претерпевают термическую диссоциацию и реагируют с компонентами расплава с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков диоксида и оксида углерода [10].

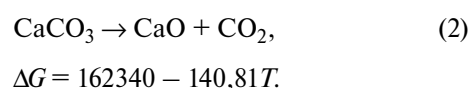
Особый интерес представляют карбонаты кальция, бария и стронция. С их помощью можно реализовать классический адсорбционно-флотационный механизм рафинирования с модифицирующим эффектом. Термодинамические расчеты вероятных химико-термических реакций показали, что в системе $\text{BaCO}_3\text{—Cu—Zn}$ при температурах рафинирующей обработки возможно протекание реакции



При температурах 800 и 1000 °С изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия карбоната бария с цинком составляет $\Delta G = -575,5$ и $-671,8$ кДж/моль соответственно. Таким образом, при введении BaCO_3 в расплав латуни будет протекать реакция диссоциации карбоната бария в сторону формирования его оксидов. Образующиеся пузырьки СО, являясь вакуум-камерами для растворенных в расплаве водорода и кислорода, будут, всплывая, рафинировать металл от газов и неметаллических

включений по адсорбционно-флотационному механизму.

Реакция диссоциации карбонатов может протекать и с образованием CO_2 . Применение карбонатного комплекса создает условия для формирования окислительной зоны над зеркалом металла и предотвращения дальнейшего окисления цинка. В качестве рафинирующей добавки можно использовать карбонат кальция (CaCO_3), который в жидких металлах претерпевает термическую диссоциацию, образуя большое количество рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 . Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции [11]



Термодинамические расчеты показали, что разложение CaCO_3 в атмосферном воздухе должно протекать при $T > 1159$ К. Однако перенос указанной температуры начала диссоциации на реакцию разложения карбоната кальция, помещенного в расплав, является ошибочным.

Если CaCO_3 и CaO — чистые конденсированные фазы, то константа равновесия реакции (2) численно равна упругости диссоциации: $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Таким образом, равновесие реакции диссоциации карбоната кальция для каждой конкретной температуры устанавливается при некотором парциальном давлении углекислого газа. Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону диссоциации CaCO_3 , нужно или увеличить температуру, или удалить часть образовавшегося CO_2 , уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре значение p_{CO_2} поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения CaCO_3 идет непрерывно.

Термодинамические расчеты, характеризующие диссоциацию и ошлаковывание при использовании карбонатов кальция, бария и стронция, выполнены в [12], а их результаты представлены в табл. 1.

Эффективной рафинирующей обработки металла не всегда достаточно для получения качественных отливок. Для повышения их механических и эксплуатационных свойств необходимо обеспечить мелкодисперсную структуру. Наиболее распространенным и эффективным технологическим приемом в этом направлении является модифицирование сплавов. В этой связи в качестве модификатора для сплавов медной группы очень интересен карбонат

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций разложения карбонатов и ошлаковывания оксидов алюминия и кремния

Химическая реакция	Константа реакции	ΔG , кДж/моль, при T , К			
		1200	1300	1400	1500
Карбонат натрия					
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-16797,5/T) + 7,824$	212,1	197,14	-170,55	-185,54
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-5212,8/T) + 7,778$	-78,87	-93,76	-108,66	-123,55
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-117107/T) + 53,54$	1011,78	909,25	806,7	704,2
Карбонат кальция					
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (-9365,8/T) + 8,388$	160,2	158,6	157	155,4
$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (-5737,4/T) + 8,366$	-82,39	-98,41	-114,43	-130,45
$\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (23968/T) + 9,612$	-680	-698,2	-716,6	-735
Карбонат бария					
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-12622,7/T) + 9,256$	29,02	11,3	-6,43	-24,15
$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-4010,6/T) + 7,899$	-104,7	-119,8	-134,95	-150,08
$\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-8840,8/T) + 8,227$	160,6	159,5	158,7	158
Карбонат стронция					
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-12251,8/T) + 8,761$	1,6	0,8	-0,01	-0,81
$\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{SrSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-5190,9/T) + 9,087$	-109,4	-126,8	-144,2	-161,6
$\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-12054/T) + 9,021$	23,2	5,9	-11,4	-28,7

стронция. Модифицирование двойной латуни наблюдается при содержании в расплаве 0,007—0,010 мас.% Sr.

Анализ результатов

Из полученных данных следует, что в интервале температур 1200—1500 К самопроизвольное протекание процесса термической диссоциации карбоната натрия термодинамически обладает максимальной вероятностью. Реакции термической диссоциации карбонатов бария и стронция также происходят при температуре плавки медных сплавов. Карбонат кальция в качестве раскислителя посредством барботирования расплава пузырьками углекислого газа для медных сплавов не может быть рекомендован, поскольку он диссоциирует при более высоких температурах, чем $T_{\text{пл}}$ медных сплавов.

Рассмотрев термодинамические условия ошлаковывания оксидов кремния и алюминия путем их взаимодействия с карбонатами натрия (традиционная технология) и сравнив их с условиями реакций с карбонатами бария, стронция и кальция, получены следующие выводы.

При температуре плавления медных сплавов процесс ошлаковывания оксида кремния протекает самопроизвольно при обработке (в порядке убывания величины изобарного потенциала) карбонатами стронция, бария, кальция и натрия, а оксида алюминия — при введении в расплав карбоната кальция. При добавке карбоната стронция процесс вероятен при температурах выше 1350 К. При обработке расплава карбонатами натрия и бария ошлаковывания оксида алюминия не происходит.

Следовательно, смесь карбонатов указанных металлов оказывает интенсивное рафинирующее действие на расплав бронзы.

Исследовательская часть

В условиях ОАО «Литейно-механический завод» (г. Семенов, Нижегородская обл.) были проведены эксперименты по определению эффективности обработки расплава латуни в ковше карбонатами Ва, Sr, Са.

Объектом исследования являлась латунь марки ЛЦ40С, которую плавляли в индукционной печи из готовой шихтовой смеси. После ее расплавления и

Таблица 2
Влияние карбонатов металлов
на механические свойства латуни

№ обр.	Добавка	Механические свойства	
		σ_B , кг/мм ²	δ , %
1	—	43,5	13,1
2	BaCO ₃	52,23	9,5
3	SrCO ₃	45,22	22,67
4	CaCO ₃	42,68	17,3

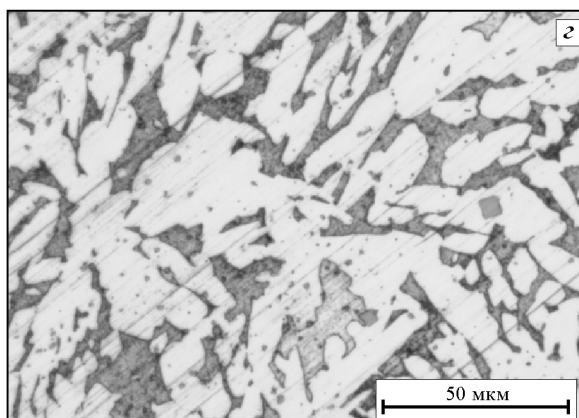
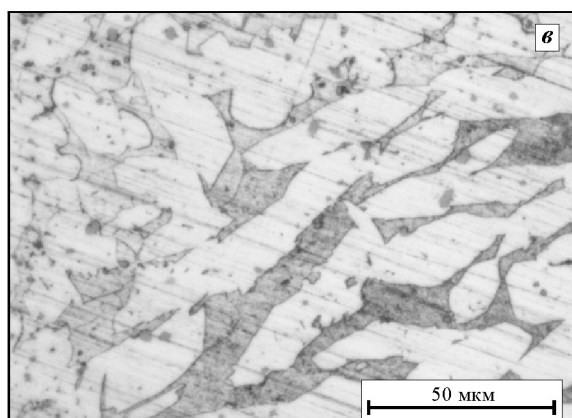
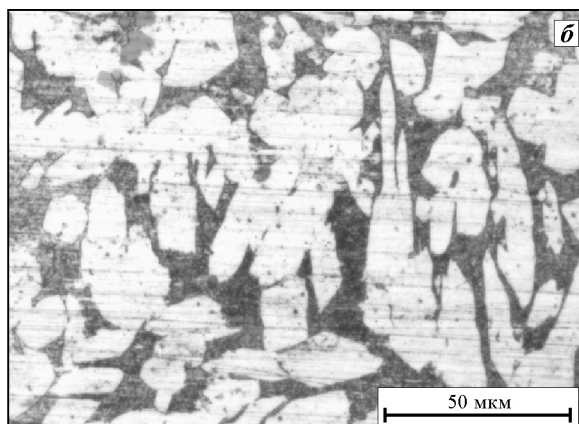
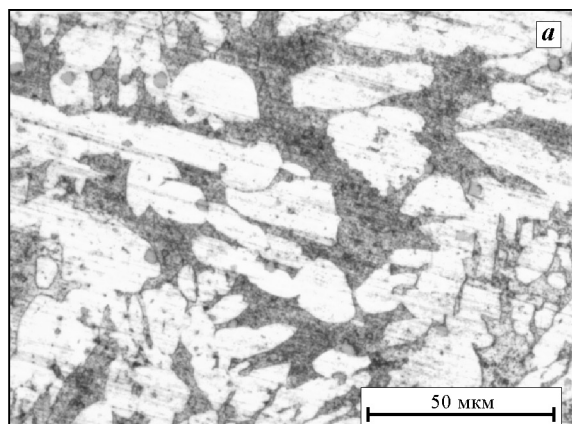
Таблица 3
Влияние смеси карбонатов
на механические свойства латуни

№ обр.	Состав смеси	Механические свойства	
		σ_B , кг/мм ²	δ , %
1	BaCO ₃ + CaCO ₃	44,08	20,0
2	SrCO ₃ + CaCO ₃	43,82	17,3
3	SrCO ₃ + BaCO ₃	48,0	13,3

подогрева до заданной температуры (850 °С) расплав поступал в ковш объемом 5 кг, где проводилась его обработка карбонатами. Карбонатный комплекс представляет собой светлый порошок, состоящий из CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ и Na₂CO₃. Перед использованием он предварительно просушивался и в определенном количестве (0,025 кг [2]) в бумажном пакете помещался на дно ковша перед наполнением его расплавом. Перемешивание происходило за счет струи металла и его движения в заполняющемся ковше. Специальная выдержка металла в ковше не предусмотрена.

В табл. 2 приведены результаты испытания механических свойств образцов латуни после обработки расплава карбонатами, а на рисунке — их микроструктуры.

На основании полученных данных были проведены исследования эффективности совместного введения карбонатов бария, стронция и кальция (по 0,5 мас.% каждого), результаты которых показаны в табл. 3.



Микроструктура латуни до (а) и после обработки карбонатами бария (б), стронция (в) и кальция (г)
Увеличение 500^х

Анализ результатов

Исследование образцов латуни с добавками карбонатов металлов позволило выявить наличие заметного модифицирующего эффекта при введении барий-стронциевой смеси (см. табл. 3, обр. 3).

Соли и соединения Sr малотоксичны, при их использовании следует руководствоваться правилами техники безопасности при работе с солями щелочных и щелочно-земельных металлов [13]. Токсичность и радиоактивность стронция при использовании его в виде соли значительно меньше, чем, например, в виде лигатуры Al—Sr (10 мас.% Sr), которая широко распространена для модифицирования алюминиевых расплавов. Накоплением Sr в материале заготовок и изделий можно пренебречь из-за его малого содержания в смеси карбонатов.

Готовая часть отлитой заготовки идет на дальнейшую обработку, а литниковые системы, используемые в составе возврата собственного производства наряду с бракованными отливками, составляют около 10 % в составе шихты. Таким образом, содержание остаточного количества стронция в расплаве пренебрежимо мало, а следовательно, накопление его соединений с экологической точки зрения несущественно и их утилизация не требуется.

Результаты введения комплекса карбонатов для обр. 1 и 2 подтверждают термодинамический расчет, согласно которому наличие в составе смеси CaCO_3 не приводит к заметному улучшению качества сплава. Об этом свидетельствуют и испытания механических свойств (табл. 3).

Преимущества разрабатываемого процесса выражаются, в первую очередь, в положительном влиянии на качество заготовки, во вторую — в получении такого результата без ухудшения экологической составляющей технологии и даже в повышении экологической безопасности процесса обработки расплава и улучшении условий труда, что обусловлено появлением над зеркалом металла пузырьков оксида и диоксида углерода.

Заключение

Результаты проведенных исследований показывают возможность и эффективность рафинирования и модифицирования расплава латуни смесью BaCO_3 и SrCO_3 , что сопровождается повышением механических свойств получаемых отливок.

Литература

1. Pat. 4612168 A (US). Thomas Process for refining brass and aluminum scraps / Harold K. [эл. ресурс]. URL: <http://www.google.com/patents/US4612168>
2. Технология плавки медных сплавов [эл. ресурс]. URL: <http://www.trastcomp.ru/tehnologiya-plavki-mednyh-splavov/>
3. Рафинирование бронз и латуней [эл. ресурс]. URL: <http://www.allbest.ru/>
4. *Bydalek I.A.W.* The Results of the Brass Refining Process in the Reducer Conditions // Archives of Foundry Engineering. 2014. Vol. 14, № 1. P. 21—24.
5. Пат. 2307874 (РФ). Способ рафинирования меди и медных сплавов (варианты) / А.Н. Задиранов, А.М. Ткалич. 2007 [эл. ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2307874>
6. Пат. 2185455 (РФ). Способ рафинирования меди и сплавов на медной основе / Л.В. Шамаков, В.И. Черемискин, Н.А. Мочалов, К.Н. Трубецкой, Г.А. Денисов, С.Н. Мочалов, А.А. Кузнецов [эл. ресурс]. URL: <http://ru-patent.info/21/85-89/2185455.html>
7. *Бадмажапова И.Б.* Исследование процесса и разработка технологии рафинирования латуни с целью получения литых заготовок с регламентируемым содержанием примесей кремния, алюминия и свинца: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 2009 [эл. ресурс]. URL: <http://tekhnosfera.com/issledovanie-protsessi-i-razrabotka-tehnologii-rafinirovaniya-latuney-s-tselyu-polucheniya-lityh-zagotovok-s-reglamentiruemyim-soderzhanie-primesej-kremniya-aliuminija-i-svintsa>
8. Пат. 337194 (РФ). Способ модифицирования железосодержащих медных сплавов / В.А. Кондратьев, З.М. Либенсон, М.М. Ткачев, А.Н. Валов, В.И. Рязанов. 1972.
9. Mining and Refining of Copper [эл. ресурс]. URL: <http://science.howstuffworks.com/>
10. *Чайкина Н.В., Чайкин В.А., Задрецкий С.П., Немнюк Б.М., Розум В.А.* Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 1. С. 3—7.
11. *Коровин В.А., Ульянов В.А., Токарникова О.В., Служов П.А.* Особенности использования рафинирующе-модифицирующего флюса при литье латуни // Сб. тр. XI съезда литейщиков России. Екатеринбург, 2013. С. 112—115.
12. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник [эл. ресурс]. URL: <http://istudy.su/bolshoj-ximicheskij-spravochnik-a-i-volkov-i-m-zharskij-2005/>
13. Справочник химика [эл. ресурс]. URL: <http://chem100.ru/elem.php?n=38>