

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ МЕДНЫХ СПЛАВОВ РАФИНИРУЮЩЕ-МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКОЙ РАСПЛАВА КАРБОНАТАМИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. В.А. Коровин, Т.Д. Курилина, С.В. Плохов, В.Б. Деев

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород

Уханьский текстильный университет, г. Ухань, КНР

Национально-исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.06.19 г., доработана 07.07.19 г., подписана в печать 15.07.19 г.

Проанализированы основные задачи, связанные с обработкой расплава латуни. Приведено сравнение традиционных методов обработки с предложенным способом повышения качества сплава. Рассмотрены условия равновесия реакций разложения карбонатов при обработке расплава в открытом и закрытом ковшах. Сформулированы условия протекания реакции разложения карбонатов. Показана возможность одновременного флотационного воздействия образующегося газообразного продукта разложения карбонатов на процесс рафинирования расплава латуни от растворенных газов и неметаллических включений. Проведен анализ термодинамических условий ошлаковывания примесей путем введения карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) посредством взаимодействия их оксидов с оксидами кремния и алюминия в расплаве. Исследована возможность повышения физико-механических свойств отливок из латуни за счет модифицирующего эффекта, обусловленного образованием оксидов кальция, стронция, бария и натрия в результате диссоциации их карбонатов. Описаны примененная технология обработки расплава латуни карбонатами ЩЗМ в разливочном ковше, а также методы исследования полученных результатов с точки зрения микроструктурного анализа и показателей механических испытаний. Установлено, что использование карбонатов при обработке расплава латуни способствует уменьшению среднего условного размера зерна, повышению его однородности и снижению вероятности формирования укрупненной α -фазы. Проведены исследования параметров структуры образцов при различных вариантах обработки расплавов карбонатами. Оценены механические свойства образцов латуни до и после обработки расплава различными комбинациями карбонатов ЩЗМ. Определены составы карбонатных смесей, оказывающих наиболее благоприятное комплексное воздействие на прочность латуни с одновременным увеличением показателей пластичности. Экспериментальным путем подобран оптимальный состав карбонатной смеси. Эффективность обработки подтверждена промышленными испытаниями. Отмечены простота и другие положительные особенности предложенной технологии рафинирующе-модифицирующей обработки расплава латуни смесями карбонатов щелочно-земельных металлов.

Ключевые слова: расплав, карбонаты щелочно-земельных металлов, рафинирование, модифицирование, микроструктура, механические свойства.

Коровин В.А. — докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры «Металлургические технологии и оборудование» Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (НГТУ) (603950, ГСП-41, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 26/2). E-mail: mto@nntu.ru.

Курилина Т.Д. — ст. преподаватель кафедры «Металлургические технологии и оборудование» НГТУ. E-mail: mto@nntu.ru; kurilinatd@yandex.ru.

Плохов С.В. — докт. хим. наук, профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, профессор факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета (430073, Textile Road 1, Wuhan, Hubei Province, China); гл. науч. сотрудник Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Для цитирования: Коровин В.А., Курилина Т.Д., Плохов С.В., Деев В.Б. Повышение свойств медных сплавов рафинирующе-модифицирующей обработкой расплава карбонатами щелочно-земельных металлов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 6. С. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-34-41.

Korovin V.A., Kurilina T.D., Plokhov S.V., Deev V.B.

Improving the properties of copper alloys by melt refining and modifying treatment with alkaline-earth metal carbonates

The paper analyzes main tasks related to brass melt processing. It provides a comparison of traditional processing methods with the proposed method of alloy quality improvement. The equilibrium conditions for carbonate decomposition reactions are considered

when processing the melt in an open and closed ladle. Conditions for the carbonate decomposition reaction are formulated. The study proves that the resulting gaseous product of carbonate decomposition can have a simultaneous flotation effect on the brass melt refining from dissolved gases and non-metallic inclusions. The paper analyzes thermodynamic conditions of slagging impurities by introducing alkali and alkaline earth metal carbonates through the interaction of their oxides with silicon and aluminum oxides in the melt. The study considers the possibility of enhancing the physical and mechanical properties of brass castings due to the modifying effect provided by the formation of calcium, strontium, barium and sodium oxides resulting from dissociation of their carbonates. The paper describes the technology used for brass melt processing with alkaline earth metal carbonates in a pouring ladle, methods for studying the obtained results from the point of view of microstructural analysis and mechanical test values. It is found that the use of carbonates in brass melt processing creates a more favorable microstructure, contributes to the lower average nominal grain size, increases its uniformity, and reduces the likelihood of enlarged α phase formation. Structural parameters of samples were extensively studied with various options of melt processing with carbonates. Mechanical properties of brass samples were studied before and after melt processing with various combinations of alkaline earth metal carbonates. Compositions of carbonate mixtures that have the most favorable integrated effect on the brass strength with a simultaneous increase in plasticity performance were determined. The optimum carbonate mixture composition was chosen experimentally. Processing efficiency was confirmed by industrial tests. The simplicity and other positive features of the proposed technology for refining and modifying brass melt processing with mixtures of alkaline-earth metal carbonates were observed.

Keywords: melt, alkaline-earth metal carbonates, refining, modification, microstructure, mechanical properties.

Korovin V.A. — Dr. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of metallurgical technologies and equipment, Nizhny Novgorod State Technical University name after R.E. Alekseev (NNSTU) (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minin str., 26/2).
E-mail: mto@nntu.ru.

Kurilina T.D. — Senior lecturer, Department of metallurgical technology and equipment, NNSTU.
E-mail: mto@nntu.ru; kurilinatd@yandex.ru.

Plokhov S.V. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of nanotechnology and bio-technology, NNSTU.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., School of Mechanical Engineering and Automation of Wuhan Textile University (430073, Textile Road 1, Wuhan, Hubei Province, China); Chief researcher, Engineering Center «Foundry Technologies and Materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: deev.vb@mail.ru.

Citation: Korovin V.A., Kurilina T.D., Plokhov S.V., Deev V.B. Improving the properties of copper alloys by melt refining and modifying treatment with alkaline-earth metal carbonates. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 6. P. 34–41 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-34-41.

Введение

Проблема получения качественных отливок с минимальным объемом дефектов всегда остается актуальной для большинства литейных предприятий. Среди факторов, снижающих механические свойства литейных сплавов, следует отметить насыщенность сплавов газами и неметаллическими включениями. Одним из путей повышения качества литья является использование рафинирующе-модифицирующей обработки расплава. Так, рафинирование [1–7] позволяет использовать вторичные шихтовые материалы более низкого качества, а модифицирование — получить мелкозернистую структуру и повысить механические характеристики отливок.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния обработки латуни карбонатами различных щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) (индивидуально и комбинированно) на ее структуру и механические свойства, определение оптимального количества и состава карбонатной смеси для обеспечения наилучшего сочетания прочности и пластичности сплава.

Теоретические положения

В процессе плавки медные расплавы активно окисляются, образуя трудноудаляемые мелкодисперсные оксиды, загрязняющие расплав, и насыщаются водородом, что приводит к образованию пористости, ухудшает плотность и герметичность отливок.

Брак отливок из медных сплавов по дефектам газоусадочного происхождения составляет около 70 % [8]. Появление газовой пористости в литом металле обусловлено наличием водорода в медных расплавах, содержание которого находится в пределах 80–90 % от общего количества выделяющихся из них газов. С повышением концентрации водорода уменьшаются пластичность и прочность литого металла. Чем шире интервал кристаллизации сплава, тем больше снижаются физико-механические свойства в отливках. Регламентированные прочностные характеристики литых медных сплавов трудно обеспечить, если пористость отливок превышает 1,5–2,0 %. Содержание водорода в металле определяется, с одной стороны, техноло-

гией производства отливок, с другой — его растворимостью в сплаве, на которую в медных сплавах оказывают влияние легирующие элементы и их концентрация в расплаве. Теплота растворения водорода в сплавах меди с железом и алюминием уменьшается, а в сплавах с марганцем, никелем, кремнием и фосфором увеличивается. На растворимость водорода в меди оказывает влияние содержание кислорода в жидком металле. При плавке в индукционных печах, где расплав интенсивно перемешивается, скорость реакции растворения водорода в нераскисленной меди обратно пропорциональна концентрации кислорода в степени $2/3$.

При взаимодействии раскислителей с расплавом за счет химических реакций между элементами в меди образуются эндогенные неметаллические включения. Состав последних зависит от условий их формирования в расплаве и химического состава сплава. Такие включения приводят к появлению рыхлых хлопьевидных конгломератов, которые ухудшают механические свойства меди. Образование конгломератов идет тем активнее, чем выше исходная окисленность меди, больше межфазное натяжение между расплавом и включениями и интенсивнее перемешивание металла. Оксиды формируются при введении в окисленную медь активных относительно кислорода элементов при охлаждении расплава до температуры кристаллизации за счет изменения растворимости соответствующего оксида, а также в процессе затвердевания металла при ликвационном обогащении междендритных участков.

Рафинирование латуней проводится в основном с целью удаления водорода и неметаллических включений. Содержание водорода в латуни снижают в основном двумя путями:

- уменьшением парциального давления водорода (P_{H_2}) над расплавом;
- увеличением температуры расплава латуни до кипения цинка, что, однако, экономически не выгодно, но в отдельных случаях все же используется. Ввиду низкой температуры кипения Zn ($t_{кип} = 907^\circ\text{C}$) в расплаве образуются пузыри паров цинка, которые, «промывая» расплав, выносят из него водород.

Основные способы дегазации латуней основаны на уменьшении парциального давления водорода над расплавом. Эти методы осуществляются продувкой расплава азотом или аргоном и также обработкой солями, например $MnCl_2$. Лимитиру-

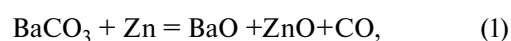
ющей стадией продувки является скорость перехода водорода через границу пузырька газа с расплавом. Образование на поверхности пузырьков газа оксидных пленок снижает скорость перехода водорода в пузырьки газа. Эффективность продувки определяется размерами активной поверхности пузырьков продуваемого газа: чем меньше размеры пузырьков и чем длиннее их путь в расплаве, тем эффективнее очистка. Продувку ведут при температуре расплава $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$. Расход газа составляет $0,05\text{—}0,5\text{ м}^3$ на 1 т металла, длительность продувки при давлении газа $19,6\text{—}29,4\text{ Па}$ не превышает 5—10 мин. Эффективность очистки расплава при продувке определяется в значительной мере чистотой продуваемого газа — он должен быть тщательно осушен и очищен от кислорода.

При обработке расплава хлористыми солями их вводят в количестве $0,1\text{—}0,2\%$ от массы расплава при температуре $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$. Используемые соли должны быть предварительно просушены. Перед разливкой рафинированный расплав выдерживают в течение 10—15 мин для удаления пузырьков рафинирующего газа. Для более глубокой очистки применяют комбинированные методы.

Эффективным является применение карбонатов для рафинирующе-модифицирующей обработки расплавов на основе меди. Это обусловлено тем, что карбонаты разлагаются и реагируют с компонентами расплава с образованием рафинирующих газовых пузырьков оксида и диоксида углерода [9, 10]. Интенсивное формирование мелкодисперсных газовых пузырьков и их всплывание через металлическую ванну могут обеспечить рафинирование расплава от растворенных газов и неметаллических включений как экзогенного, так и эндогенного происхождения, поскольку относительно медного сплава оксид и диоксид углерода инертны.

Карбонаты бария, стронция, натрия и кальция в процессе разложения позволяют реализовать адсорбционно-флотационный механизм рафинирования с одновременным модифицированием расплава [11—21].

При введении карбонатов ШЗМ в расплав латуни возможно протекание, например, следующих реакций термического разложения:



Реакция термического разложения карбоната

кальция, как и других карбонатов, является типичным примером процессов с участием чистых веществ и получением газов. Если при постоянных температуре и общем давлении ($P, T = \text{const}$) карбонат и оксид кальция представляют собой чистые конденсированные фазы, а CO_2 находится в свободном газообразном состоянии, то условиями равновесия гетерогенной реакции (2) являются выражения

$$P_{\text{CO}_2}^\infty = K(T, P), \quad (3)$$

$$P_{\text{CO}_2}^\infty = P. \quad (4)$$

Величину $K_p(T, P)$ или равновесное давление $P_{\text{CO}_2}^\infty$, определяемые выражением (3), ввиду формального сходства, иногда называют «константой равновесия». Однако такая терминология неточна, поскольку константа равновесия отражает закон действующих масс через количественное соотношение между продуктами и реагентами, а в равенстве (3) реагенты отсутствуют. Вместе с тем уравнение (3) имеет вполне конкретный физический смысл: каждой температуре в состоянии равновесия должно соответствовать строго определенное давление газовой фазы $P_{\text{CO}_2}^\infty$, которое, согласно (4), является общим давлением системы.

Когда реакция (2) и ей подобные процессы протекают в открытом ковше, давление CO_2 всегда ниже равновесного. Кроме того, углекислый газ постоянно выводится из зоны реакции, например молекулярной диффузией или конвекцией. Согласно принципу Ле-Шателье самопроизвольно ускоряется протекание процесса в направлении образования CO_2 . В силу указанных причин гетерогенные реакции с участием чистых веществ при $P, T = \text{const}$ протекают до конца, т.е. до полного исчерпания реагентов, и для них нельзя ввести понятие «константы равновесия» [22–24].

Состояние равновесия рассматриваемых реакций можно достичь при постоянных температуре и объеме системы, т.е. в закрытом ковше. Если при данной температуре общий объем ковша меньше объема CO_2 при полном завершении реакции, то в этих условиях внутреннее давление, возрастая по мере протекания самопроизвольного процесса, при некоторой степени превращения карбоната металла может стать равным равновесному, т.е. упругости диссоциации.

Таким образом, например, равновесие реакции разложения карбоната кальция для каждой

конкретной температуры устанавливается при некотором парциальном давлении углекислого газа ($T, V = \text{const}$). Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону разложения карбоната кальция, нужно или увеличить температуру, или удалить часть образовавшегося CO_2 , уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление углекислого газа поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения CaCO_3 идет непрерывно.

В работе [10] были выполнены термодинамические расчеты, характеризующие разложение и ошлаковывание при использовании карбонатов кальция, бария, стронция и натрия.

Эффективной рафинирующей обработки металла не всегда достаточно для получения качественного литья. Для повышения механических и эксплуатационных свойств необходимо обеспечить получение мелкозернистой структуры отливок. Для достижения этого наиболее распространенным и эффективным технологическим приемом является модифицирование сплавов. В этой связи перспективу в качестве модификатора для сплавов медной группы имеют карбонаты стронция и натрия. Модифицирование двойной латуни наблюдается при содержании стронция и натрия в расплаве в количестве 0,007–0,01 % [21].

Оценив термодинамические условия ошлаковывания оксидов кремния и оксидов алюминия путем их взаимодействия с карбонатами натрия (традиционная технология) и сравнив с условиями реакции с карбонатами бария, стронция и кальция, можно сделать 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.

- процесс ошлаковывания оксида алюминия происходит при обработке расплава карбонатом кальция;

- при введении карбоната стронция процесс вероятен при температурах выше 1350 К;

- при обработке расплава карбонатами натрия и бария ошлаковывание оксида алюминия термодинамически маловероятно [23].

Следовательно, введение комплексной смеси карбонатов может оказывать одновременное рафинирующее и модифицирующее воздействия на расплав латуни.

Методика исследований

В условиях ОАО «Литейно-механический завод» (г. Семенов, Нижегородская обл.) были проведены опытные плавки для определения эффективности обработки расплава латуни в ковше карбонатами. Объектом исследования являлась латунь ЛЦ40С, химический состав которой, согласно ГОСТ 17711-93, следующий, мас. %:

Cu.....	57—61
Zn.....	35,5—41,2
Pb.....	0,8—2
Примеси	< 2,0
в том числе:	
Ni.....	< 1,0
Fe.....	< 0,8
Mn.....	< 0,5
Sn.....	< 0,5
Si.....	< 0,3
Al.....	< 0,2
Sb.....	< 0,05

Механические свойства согласно ГОСТ 17711-93 составляют: $\sigma_B = 215$ МПа при литье в песчаные формы, кокиль или центробежным способом; $\delta = 12$ и 20 % при литье в песчаные и металлические формы (кокиль или центробежная изложница) соответственно.

Латунь получали в индукционных печах УИП-160 и УИП-400 производства ООО НПП «РЭЛТЭК» (г. Екатеринбург) из готовой шихтовой заготовки.

Контроль температуры металла осуществляли посредством термопары погружения ТЦП-1800П со сменными платинородиевыми наконечниками (ООО «Техноцентрприбор», г. Москва).

С целью изучения влияния комплексной обработки карбонатами на структуру и механические свойства латуни проводили ряд опытных плавов для оценки рафинирующе-модифицирующего воздействия на расплав двойными и тройными составами карбонатных смесей. Содержание каждого карбоната в смеси составляло по 50 % в двойном и по 33,3 % в тройном составах карбонатных композиций. Их вводили в количестве 0,5 % от массы обрабатываемого расплава, что составляло 0,025 кг на ковш емкостью 5 кг [21]. Эти данные были определены экспериментально.

По мере расплавления шихты и после нагрева

расплава до 950—1000 °С осуществляли разливку в ковш, на дне которого предварительно размещалась порция карбонатной смеси в бумажном пакете. Всего было проведено по 6—8 плавов на каждый вариант обработки. Среднее количество анализируемых образцов по каждому карбонату составляло 8—10 шт.

В процессе экспериментальных работ для каждого варианта заливали образцы для определения механических свойств и микроструктуры сплава. Более глубокие исследования сплава проводили с помощью качественного и количественного микроскопического методов анализа при увеличениях 500 $\times$ и 1000 $\times$. Образцы для металлографических и механических испытаний изготавливали на фрезерном станке из проб, залитых при температуре 950 °С в песчаную форму. Для испытания на разрыв использовали универсальную разрывную машину с нагрузкой 10 т типа УММ-10 (ГОСТ 28840-90). Металлографические исследования выполняли при различных увеличениях на микроскопе МЕТАМ РВ-22, изготовленном для работы в условиях УХЛ 4.2 (ГОСТ 15150-69) ОАО «ЛОМО» (г. Москва). Средний условный диаметр зерен α -фазы определяли путем визуального сравнения, подсчета количества зерен на единице площади, определения диаметра зерна и измерения длин хорд.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены результаты исследований механических свойств и микроструктуры образцов после обработки расплава различными карбонатами ЦЗМ.

Представляет интерес создание оптимальной карбонатной композиции, обладающей стабильными рафинирующе-модифицирующими свой-

Таблица 1
Влияние обработки расплава латуни ЛЦ40С карбонатами ЦЗМ на механические свойства образцов

Карбонат	σ_B , МПа	δ , %
Без обработки	310,4—322,2	12,8—13,4
BaCO ₃	504,4—518,4	9,3—9,7
SrCO ₃	437,1—448,8	21,7—23,5
CaCO ₃	412,6—422,4	16,6—18,0
Na ₂ CO ₃	496,2—507,4	11,0—13,8

Таблица 2

Влияние обработки расплава латуни ЛЦ40С карбонатами ШЗМ на микроструктуру образцов

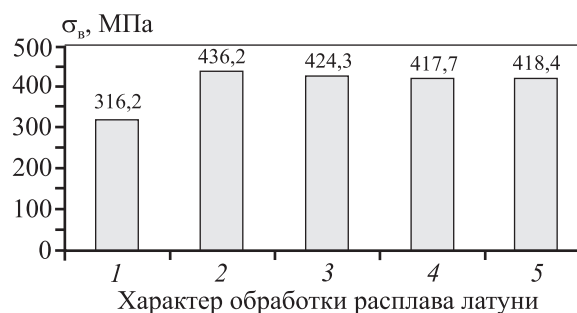
Карбонат	Средний условный диаметр зерен α -фазы, мм	Форма зерен α -фазы	Наличие крупных кристаллов α -фазы на общем фоне
BaCO ₃	0,028 (среднее)	Равноосная	Нет
SrCO ₃	0,032 (среднее)	Слабовытянутая	Нет
CaCO ₃	0,026 (среднее)	Вытянутая	Есть
Na ₂ CO ₃	0,0102 (мелкое)	Равноосная	Нет

ствами в сплавах системы Cu—Zn. Для оценки эффективности влияния карбонатов на механические показатели образцов были исследованы зависимости прочностных и пластических характеристик от вида и количества карбоната.

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследований механических свойств и микроструктуры образцов после обработки расплава двойными карбонатными смесями. Анализ приведенных данных показывает, что обработка расплава латуни ЛЦ40С смесями BaCO₃ + CaCO₃, BaCO₃ + Na₂CO₃, SrCO₃ + Na₂CO₃, CaCO₃ + Na₂CO₃ привела к существенному измельчению и улучшению микроструктуры и, соответственно, к повышению физико-механических характеристик — предела прочности и относительного удлинения образцов латуни, по сравнению с уровнем их значений по ГОСТ 17711-93. Однако использование композиций SrCO₃ + CaCO₃ и SrCO₃ + BaCO₃ привело к получению более грубой микроструктуры и снижению механических свойств Cu-сплава.

Для более наглядного представления результаты исследований механических свойств после

обработки расплава тройными карбонатными смесями приведены в виде графиков на рис. 1 и 2, а характеристики микроструктуры образцов — в табл. 5. Видно, что показатели предела прочности и относительного удлинения образцов по сравнению со свойствами сплавов без обработки карбонатами повышаются: σ_b на 30—40 %, а δ в 1,5—2,0 раза.

**Рис. 1.** Влияние обработки тройными карбонатами на предел прочности латуни (средние значения)

1 — без обработки, 2 — BaCO₃ + CaCO₃ + Na₂CO₃, 3 — SrCO₃ + CaCO₃ + Na₂CO₃, 4 — BaCO₃ + SrCO₃ + Na₂CO₃, 5 — BaCO₃ + CaCO₃ + SrCO₃

**Рис. 2.** Влияние обработки тройными карбонатами на пластичность латуни (средние значения)

1 — без обработки, 2 — BaCO₃ + CaCO₃ + Na₂CO₃, 3 — SrCO₃ + CaCO₃ + Na₂CO₃, 4 — BaCO₃ + SrCO₃ + Na₂CO₃, 5 — BaCO₃ + CaCO₃ + SrCO₃

Таблица 3

Влияние обработки расплава латуни ЛЦ40С двойными карбонатными смесями на механические свойства образцов

Смесь карбонатов	σ _в , МПа	δ, %
BaCO ₃ + CaCO ₃	441,2—459,4	18,8—21,2
SrCO ₃ + CaCO ₃	416,3—442,5	16,1—18,5
SrCO ₃ + BaCO ₃	464,6—476,2	12,7—13,9
BaCO ₃ + Na ₂ CO ₃	401,3—410,0	24,5—28,8
SrCO ₃ + Na ₂ CO ₃	408,7—415,1	26,6—29,4
CaCO ₃ + Na ₂ CO ₃	407,0—411,4	30,4—33,9

Таблица 4

Влияние обработки расплава латуни ЛЦ40С двойными карбонатными смесями на микроструктуру образцов

Смесь карбонатов	Средний условный диаметр зерен α -фазы, мм	Форма зерен α -фазы	Наличие крупных кристаллов α -фазы на общем фоне
$\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$	0,028 (среднее)	Равноосная	Нет
$\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3$	0,048 (крупное)	Слабовытянутая	Есть
$\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3$	0,038 (крупное)	Слабовытянутая	Есть
$\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,015 (мелкое)	Слабовытянутая	Нет
$\text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,009 (мелкое)	Вытянутая	Нет
$\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,025 (среднее)	Равноосная	Нет

Таблица 5

Влияние обработки расплава латуни ЛЦ40С тройными карбонатными смесями на микроструктуру образцов

Смесь карбонатов	Средний условный диаметр зерен α -фазы, мм	Форма зерен α -фазы	Наличие крупных кристаллов α -фазы на общем фоне
$\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,024 (мелкое)	Равноосная	Нет
$\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,044 (крупное)	Слабовытянутая	Есть
$\text{BaCO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,032 (среднее)	Равноосная	Нет
$\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SrCO}_3$	0,030 (среднее)	Равноосная	Нет

Заключение

Опыты по обработке расплавов одинарными и двойными карбонатами, проведенные ранее [10], показали улучшение только какого-либо одного свойства, а не всего комплекса механических характеристик.

Комплексная обработка расплава латуни рафинирующе-модифицирующими карбонатными смесями тройного состава $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{BaCO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SrCO}_3$ в соотношении 1 : 1 : 1 подтвердила положительный эффект, наблюдаемый от использования карбонатных смесей для обработки металла, и привела к повышению механических свойств образцов (см. рис. 1, 2). Рафинирующее воздействие карбонатов на расплав латуни обусловлено флотационным механизмом удаления неметаллических включений и растворенных газов за счет процесса термической диссоциации карбонатов. Образование мелкодисперсных оксидов кальция, бария, стронция и натрия оказывает модифицирующий эффект и, соответственно, приводит к измельчению зерна и равномерному распределению структурных составляющих материала. Особенно заметное

измельчение зерна проявилось на комплексе $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

В отличие от традиционных методов рафинирования предлагаемая технология рафинирующе-модифицирующей обработки латуни смесью карбонатов ШЗМ обеспечивает повышение не только прочности, но и пластичности. Кроме того, она имеет такие достоинства, как:

- отсутствие более высокого перегрева расплава и связанных с этим повышенных потерь цинка из-за угара;
- исключение дополнительных технических устройств для дегазации;
- простота выполнения самой процедуры обработки расплава непосредственно в ковше.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают эффективность и перспективность рафинирования и модифицирования расплава латуни оптимально подобранными смесями карбонатов.

Работа выполнена в рамках государственной работы «Организация проведения научных исследований» государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. (задание № 11.5684.2017/6.7).

Литература/References

1. Harold K.T. Process for refining brass and aluminum scraps: Pat. 4612168 A (US). 1986.
2. Brady G.S., Clauser H.R., Vaccari J.A. Brass. In: *Materials Handbook*. 14-th ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1997. P. 179—187.
3. Hombostel Caleb. Brass. In: *Construction Materials: Types, Uses, and Applications*. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1991. P. 746—751.
4. Bydalek A.W. The Results of the brass refining process in the reducer conditions. *Foundry Eng. A*. 2014. Vol. 14. P. 21—24.
5. Задиранов А.Н., Ткалич А.М. Способ рафинирования меди и медных сплавов (варианты): Пат. 2307874 (РФ). 2007.
Zadiranov A.N., Tkachik A.M. Method of refining copper and copper alloys (options): Pat. 2307874 (RF). 2007 (In Russ.).
6. Шмаков Л.В., Черемискин В.И., Мочалов Н.А., Трубецкой К.Н., Денисов Г.А., Мочалов С.Н., Кузнецов А.А. Способ рафинирования меди и сплавов на медной основе: Пат. 2185455 (РФ). 2002.
Shmakov L.V., Cheremiskin V.I., Mochalov N.A., Trubetskoy K.N., Denisov G.A., Mochalov S.N., Kuznetsov A.A. Method of refining copper and copper-based alloys: Pat. 2185455 (RF). 2002 (In Russ.).
7. Бадмажапова И.Б. Исследование процесса и разработка технологии рафинирования латуней с целью получения литых заготовок с регламентируемым содержанием примесей кремния, алюминия и свинца: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2009.
Badmazhapova I.B. Investigation of the process and development of the technology of refining brass with the aim of obtaining cast billets with a regulated content of impurities of silicon, aluminum and lead: Abstract of the Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2009 (In Russ.).
8. Примеси в цветных металлах. Медь и ее сплавы. URL: https://markmet.ru/tehnologiya_metallov/primesi-v-tsvetnykh-metallakh (дата обращения: 01.02.2019). . Impurities in non-ferrous metals. Copper and its alloys. URL: https://markmet.ru/tehnologiya_metallov/primesi-v-tsvetnykh-metallakh (accessed: 01.02.2019) (In Russ.).
9. Чайкина Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Неменюк Б.М., Розум В.А. Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов. *Заготовит. пр-ва в машиностроении*. 2012. No. 1. С. 3—7.
Chaikina N.V., Chaikin V.A., Zadrutsky S.P., Nemenyuk B.M., Rozum V.A. Refining mixture with a modifying effect based on carbonates. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2012. No. 1. P. 3—7 (In Russ.).
10. Коровин В.А., Ульянов В.А., Токарникова О.В., Служов П.А. Особенности использования рафинирующее-модифицирующего флюса при литье латуней. В сб.: *Сб. тр. XI съезда литейщиков России*. Екатеринбург: УПИ, 2013. С. 112—115.
Korovin V.A., Ulyanov V.A., Tokarnikova O.V. Sluzov P.A. Features of the use of refining-modifying flux when casting brass. In: *Collection of materials of the XI Congress of foundry workers of Russia*. Yekaterinburg: UPI, 2013. P. 112—115 (In Russ.).
11. Кондратьев В.А., Либенсон М., Ткачев М.М., Валов А.Н., Рязанов В.И. Способ модифицирования железосодержащих медных сплавов: Пат. 337194 (СССР). 1972.
Kondratiev V.A., Libenson M., Tkachev M.M., Valov A.N., Ryazanov V.I. Method of modifying iron-containing copper alloys: Pat. 337194 (USSR). 1972 (In Russ.).
12. Kroschwitz J.I., Howe-Grant M. (eds.). Copper alloys. In: *Encyclopedia of chemical technology*. 4-th ed. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1993. P.179—195.
13. Kondracki M., Gawroński J., Szajnar J. TDA method application for structure evaluation of non-leaded fixture brasses. *Archives of Foundry*. 2006. Vol. 6 (19). P. 149—156.
14. Rzadkosz S. Influence of the chemical compositions and casting parameters for the structure and properties of magnesia-tin brass alloys. *Archives of Foundry*. 2001. Vol. 1(1). P. 299—304.
15. Biernat S., Bydalek A.W. The estimation of quality refining covers. *Foundry Eng. A*. 2010. Vol. 10. P. 181—188.
16. Davis J.R. Copper and copper alloys. In: *Metals handbook desk edition*. 2-nd ed. ASM International, 1998. P. 506—558.
17. Bydalek A.W., Schlafka P., Najman K. The results of copper alloys refining processes in the reduction conditions. *Foundry Eng. A*. 2008. Vol. 8. P. 219—223.
18. Kozana J., Rzadkosz S., Piękoś M. Influence of the selected alloy additions on limiting the phase γ -formation in Cu—Zn alloys. *Foundry Eng. A*. 2010. Vol. 10(1). P. 221—225.
19. Zhao Z.F., Qi J. G., Dai Sh., Zhang D.J., Yang H.M., Wang J.Zh. Effects of different melt modification techniques on the structure and properties of silicon brass. *Adv. Mater. Res*. 2011. Vol. 299-300. P. 390—394.
20. Shuai G.W., Li Y., Guo Z.H. Effects of grain refiner and cooling rate on solidification structure of H62 brass. *Adv. Mater. Res*. 2013. Vol. 785-786. P. 67—71.
21. Коровин В.А., Леушин И.О., Курилина Т.Д. Модифицирующая смесь: Заявка No. 2019109453 (РФ). Вх. No. W19018148. Дата регистрации 01.04.2019.
Korovin V.A., Leushin I.O., Kurilina T.D. Modifying mixture. Application No. 2019109453. (RF). 2019 (In Russ.).
22. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005.
Volkov A.I., Zharsky I.M. Great chemical reference. Minsk: Sovremennaya shkola, 2005 (In Russ.).
23. Курилина Т.Д., Коровин В.А., Леушин И.О. Определение термодинамической пригодности карбонатов для рафинирования В сб.: *Тр. 12-й Междунар. науч.-практ. конф. «Литейное производство сегодня и завтра»*. СПб.: Культ-информ-пресс, 2018. С. 235—240.
Kurilina T.D., Korovin V.A., Leushin I.O. Determination of thermodynamic suitability of carbonates for refining. In: *Proc. of the 12-th Inter. Sci. Pract. Conf. «Foundry production today and tomorrow»*. SPb.: Kult-inform-press, 2018. P. 235—240.
24. Никольский Б.Н., Рабинович В.А. Справочник химика. В 7 т. М.: Книга по требованию, 2013.
Nikolsky B.N., Rabinovich V.A. Chemist handbook. Moscow: Kniga po trebovaniyu, 2013 (In Russ.).