

В. П. Урвачев,
В. В. Кочетков, Н. Б. Горина

**ЮВЕЛИРНОЕ
И ХУДОЖЕСТВЕННОЕ
ЛИТЬЕ
ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ
МОДЕЛЯМ СПЛАВОВ МЕДИ**

Рецензент канд. тех. наук *Е.Н. Кондаков*

УДК 669.3: 673.1: 739

Ювелирное и художественное литье по выплавляемым моделям сплавов меди/ Урвачев В.П., Кочетков В.В., Горина Н.Б. — Челябинск: Металлургия Челябинское отделение, 1991.—168 с.

Впервые обобщены, просто и ясно изложены результаты теоретических и практических исследований структуры, состава, свойств, эксплуатационных характеристик сплавов меди, применяемых для изготовления ювелирных и художественных изделий. Рассмотрены основные и вспомогательные материалы, модельные составы, рациональные технологии, современное оборудование для изготовления художественных изделий методом литья по выплавляемым моделям, пути повышения качества этих изделий.

Для инженерно-технических работников, специализирующихся в области производства ювелирных и художественных изделий. Может быть полезна профессиональным и самодеятельным художникам, работающим в области декоративно-прикладного искусства, мастерам народных промыслов. Ил. 90. Табл. 44. Библиогр.: 75 назв.

$$У = \frac{2605000000}{040(01) - 91} \text{КБ} - 9 - 42 - 91$$

ISBN 5-229-00489-4

© Урвачев В. П., Кочетков В. В., Горина Н.Б., издательство «Металлургия», 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Историческая справка.....	5
Глава I. Взаимодействие меди с элементами периодической системы	8
1. Общие сведения.....	8
2. Двойные диаграммы состояния сплавов на основе меди.....	10
3. Тройные диаграммы состояния сплавов на основе меди.....	27
4. Многокомпонентные диаграммы состояния сплавов на основе меди.....	42
5. Взаимодействие меди и ее сплавов с кислородом, водородом.....	46
Глава II. Литейные свойства сплавов меди.....	52
1. Поверхностное натяжение.....	53
2. Вязкость жидких расплавов.....	60
3. Жидкотекучесть.....	66
4. Усадочные процессы.....	75
Глава III. Структура и свойства сплавов меди для художественного литья.....	81
1. Химический и фазовый составы сплавов.....	81
2. Механические свойства сплавов.....	90
3. Влияние легирующих компонентов и примесей на свойства сплавов.....	96
4. Сплавы меди, имитирующие золотые и серебряные сплавы.....	101
5. Цветовые характеристики сплавов.....	104
Глава IV. Литье по выплавляемым моделям сплавов на основе меди	110
1. Сущность процесса.....	110
2. Особенности литья и конструирования моделей.....	112
3. Получение отливок методом литья по выплавляемым моделям.....	113
4. Литье по выплавляемым моделям в оболочковые формы.....	142
5. Виды дефектов при литье и способы их устранения.....	145
6. Оценка качества поверхности отливок.....	148
7. Дефекты восковых моделей.....	150
Глава V. Защитно-декоративные покрытия.....	150
1. Коррозионная стойкость изделий из медных сплавов.....	150
2. Отделка ювелирных и художественных изделий.....	153
3. Оксидные защитно-декоративные покрытия.....	158
4. Гальванические покрытия.....	161
5. Осветляющий отжиг изделий из сплавов меди. Лаковые покрытия	163
Библиографический список.....	164

ПРЕДИСЛОВИЕ

Один из наиболее распространенных способов получения ювелирных и художественных изделий — литье по выплавляемым моделям в гипсовые формы. Современные процессы литья осуществляются с использованием новых, более совершенных вспомогательных средств, материалов, установок. Это позволяет механизировать процесс литья, обеспечить быструю сменяемость ассортимента изделий.

Специалистам, связанным с литейным производством ювелирных и художественных изделий, необходимы разносторонние сведения не только по технологии литья, но и по физико-механическим, литейным, термодинамическим свойствам сплавов меди, их структуре, по свойствам и эксплуатационным характеристикам вспомогательных материалов, современному оборудованию и новым технологическим процессам.

В отечественной литературе довольно полно освещены вопросы взаимодействия меди с элементами периодической системы Д.И. Менделеева (Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. Двойные и многокомпонентные сплавы на основе меди: Справочник.— М.: Наука, 1979.—247 с.), физико-химические и технологические основы плавки медных сплавов (Чурсин В.И. Плавка медных сплавов.— М.: Metallургия, 1982.—152 с.), свойства медных сплавов (Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы: Справочник.— М.: Metallургия, 1974.— 485 с.; Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов.— М.: Metallургия, 1980.—256 с.).

Учитывая, что в современной научно-технической литературе отсутствует книга, отражающая комплексные сведения по затронутым вопросам, авторы на основе собственного опыта и анализа современных литературных сведений в какой-то мере восполнили этот пробел, подготовив книгу, предназначенную для широкого круга читателей — от специалистов в области литья ювелирных и художественных изделий, разработки новых материалов и видов изделий, технологических процессов до художников, создающих изделия декоративно-прикладного искусства, и мастеров народных промыслов.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Открытие плавки меди (из окисленной руды путем нагрева последней в смеси с древесным углем) и изготовление металлических предметов методом литья можно считать началом металлургии. Тогда же началась выплавка серебра, свинца, олова, причем последний металл попадал в сплав с медью, вероятно, естественным путем при добыче меди из полиметаллических руд. Плавнение проводилось сначала на открытых кострах, затем в плавильных печах, где необходимая температура поддерживалась применением дутья. Расплавленный металл заливали в формы: в каменные — открытые и закрытые составные, чаще же в глиняные, сделанные по восковой модели предмета (изделия). Отливки подвергались отделке посредством шлифовки, полнровки, заточки.

Метод литья по выплавляемым моделям в гипсовые формы известен давно [1]. Еще в четвертом столетии до н.э. в древнесирийском городе Антиохии создавали предметы искусства методом литья в гипсовые формы, используя при этом выплавляемые модели. Для литья применяли сплавы меди с различным содержанием элементов. Бронза была уже известна в Египте за несколько тысячелетий до н.э. [2]. Древнейшие бронзы содержали, кроме меди, примеси олова в незначительном количестве при большом содержании других элементов. Известен химический состав древнейших бронз Ниневии, Египта, о. Кипра: Sn — от следов до 1,5%; As 0,6...2,3%; Pb 0,076...3,3%; Fe 0,4...4,0%; Sb до 3,0%; Au 0,3%, медь остальное. Такой металл правильнее называть черновой медью.

Бронзовые предметы более позднего происхождения уже содержат от 4...5 до 15...16%, а зеркала — до 32% Sn. Цинк начали вводить в бронзу еще во времена древнего Рима. В адмиралтейскую бронзу с 10% Sn в Англии полагалось присаживать цинк в количестве 2% для повышения жидкотекучести [2].

Бронза — наиболее подходящий материал для изготовления литых художественных изделий. Лучшие художественные бронзы имеют следующий состав, % (по массе): Cu 80...90, Sn 3...8, Pb 1...3.

Высокохудожественные бронзы, содержащие олово и цинк, издавна известны под названиями «мангеймское золото», или «симилор» [Cu 83,7; Sn 7,0; Zn 9,3% (по массе)], бронза «Орейде» [Cu 80,5; Sn 5,0; Zn 14,5% (по массе)], золотистая бронза, широко применявшаяся для изготовления золоченых бронзовых люксембургских изделий [Cu 58,0; Sn 16,7; Zn 25,3% (по массе)], золотистая бронза «хризокальк» [Cu 90,5; Sn 6,5; Zn 3,0% (по массе)]. Содержание меди и олова в применявшихся и применяемых бронзах колеблется в очень широких пределах. С увеличением содержания олова твердость увеличивается. Практически наибольшее количество олова (до 33%) содержит так называемая зеркальная бронза, применявшаяся для изготовления зеркал. Наименьшее количество олова (4...5%) содержит пластичная монетная бронза, применявшаяся раньше для чеканки разменной монеты. В монетную бронзу вводится около 1% Zn. Примерно столько же олова (около 5%) содержит художественная бронза, применявшаяся в течение нескольких тысячелетий для скульптурного литья. В эту бронзу обычно добавляют также цинк (до 10%) и свинец (~3%). В прежние времена из бронзы с 10% Sn отливали пушки, откуда и пошло ее название пушечная. Для изготовления колоколов применяли колокольную бронзу с 16...22% Sn и 2% Zn.

Не менее древнюю историю имеют сплавы меди с цинком — латуни. Латунь изготавливали еще за 1500 лет до н. э. [2]. По сообщениям Аристотеля (4 в. до н.э.), латунь впервые начали готовить моосинэки, жившие на побережье Черного моря к западу от Трапезунда.

В конце 19 — начале 20 вв. при изготовлении ювелирных изделий сплавы

меди (латуни), обладающие высокими декоративными свойствами, стали применять как заменители благородных металлов. Широко используемый литейный сплав Хризит содержал 63% Cu; 36,8% Zn; 0,2% Pb. Сплав Вигольда имеет состав, % (по массе): Cu 68; Zn 31; Al 0,8; Pb 0,2 [3].

Сплавы меди, особенно бронза, благодаря особым свойствам, которые облегчают изготовление художественных изделий, нашли широкое применение в искусстве. Бронзовое литье применялось еще в глубокой древности. В Месопотамии и Египте первые бронзовые фигуры и предметы прикладного искусства датируются III тысячелетием до н.э. К глубокой древности относятся художественные изделия из бронзы, найденные на территории СССР и свидетельствующие о высокой культуре живших на ней народов.

Ко II и I тысячелетиям до н.э. относятся художественно оформленные предметы из бронзы (оружие, утварь, украшения), найденные в Сибири, Приуралье, Средней Азии (г. Хорезм), на Кавказе (Кобань, Триалети, Урарту), в Северном Причерноморье (Ак-Мечеть, Лузановка, Бельское Городище). В I тысячелетии до н.э. совершенства достигло производство бронзовой утвари в Дагестане (Кубачи).

В курганах 10...11 вв. н.э. на территории РСФСР и УССР найдены бронзовые украшения и другие изделия из бронзы, свидетельствующие об освоенной технике литья в песке, глине и каменных формах по восковым моделям. С середины 12 в. сохранились до наших дней ажурно литые по восковой модели арки из г. Вщижа (древний город Брянской области) мастера Константина. В середине 14 в. осуществлялось литье крупных колоколов; на вратах Новгородского Софийского собора сохранилось первое в России портретное изображение из бронзы, воспроизводящее облик самого литейщика Аврама. В середине 15 в. было вполне освоено литье пушек, которые в 16–17 вв. часто украшались литыми изображениями и орнаментами.

История литья статуй из бронзы начинается в России с эпохи Петра I. В 1764 г. при Академии художеств в Петербурге был основан Литейный дом, в котором выполнялись из бронзы многочисленные предметы для украшения дворцов. В учрежденном в 1769 г. классе литейного и чеканного дела получили подготовку скульптор И.П. Мартос и литейщик В.П. Екимов. Последнему принадлежит заслуга выполнения колоссальных статуй и дверей Казанского собора в Ленинграде и отлитой целиком в один прием сложной группы «Минин и Пожарский» по скульптуре И.П. Мартоса (1818 г.). Примерами бронзовых литых изделий высокого качества, выполненных русскими мастерами, могут служить находящиеся в Московском Кремле широко известные крупные отливки из бронзы с художественной отделкой: Царь-пушка (масса 2400 пудов), отлитая мастером А.Чоховым в 1586 г., и Царь-колокол московских мастеров отца и сына Моториных. Масса этой величайшей в мире отливки превышает 12 тыс. пудов.

В середине 19 в. в изделиях из бронзы получают отражение мотивы русской старины. Московские мастера Елагин, Шмидт воспроизводили в бронзе исторические памятники малых форм (Царь-колокол, кремлевские пушки и т.д.) [5]. В русском декоративном искусстве художественная обработка металла всегда занимала видное место. Во времена Киевской Руси мастера владели многими способами художественного литья. Начиная с 40-х годов 19 в. декоративно-прикладное искусство переживает период упадка. Нового расцвета искусство художественной обработки металла достигло лишь после Великой Октябрьской социалистической революции.

В настоящее время сплавы меди используются в Советском Союзе в очень широких размерах. Предметы украшений, художественные изделия с полудрагоценными камнями, деревом, эмалью, янтарем, хрустальным стеклом и другими материалами декорируются литыми деталями из сплавов меди. Художественное ремесло, связанное с изготовлением украшений и изделий утилитарного характера, имеет древние традиции, которые бережно сохраняются и развиваются. В последнее время большую известность получили художественные изделия двух предприятий, расположенных в г. Мытищи Московской области. Наряду со штамповкой, прессованием здесь изготавливаются сувениры, украшения, скульптурно-художественные изделия методом литья по выплавляемым моделям с использованием сплавов меди — бронзы и латуни.

На двух московских предприятиях было организовано в конце 70-х годов производство украшений, художественных изделий из бронзы, латуни, нейзильбера, которые нашли широкий спрос у покупателей. Изготавливаются изделия способом точного литья по выплавляемым моделям.

Глава I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

1. Общие сведения

Промышленные сплавы меди (бронза, латунь, нейзильбер), обладающие высокими технологическими параметрами, износостойкостью, прочностными характеристиками, отличными декоративными свойствами, нашли широкое применение для изготовления ювелирных и художественных изделий. Ниже приведены основные свойства меди технической чистоты:

Атомный номер	29
Атомная масса	63,54
Кристаллическая решетка	ГЦК
Плотность d , г/см ³	8,92
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1083
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2595
Поверхностное натяжения σ , мДж/м ²	1250
Теплота плавления $Q_{пл}$, кДж/моль	12,8
Удельная теплоемкость ¹ c , Дж/(кг·К)	510
Молярная теплоемкость ¹ C , Дж/(моль·К)	32,6
Изменение удельного объема при плавлении ΔV , %	5,3
Линейная усадка, %	2,1
Временное сопротивление σ_b , МПа:	
мягкой меди	200...250
твердой меди	390...480
Относительное удлинение δ , %:	
мягкой меди	60
твердой меди	6
Твердость по Бринеллю НВ, МПа:	
мягкой меди	340
твердой меди	1250

¹ Данные по теплоемкости приведены для жидкой меди при температуре вблизи точки кристаллизации.

Взаимодействие меди с легирующими элементами описывается диаграммой состояния, которая определяет природу образующихся фаз, закономерности изменения физико-химических свойств сплавов. Диаграммы состояния двойных и тройных систем на основе меди являются базой для изучения фазового состава, структурных составляющих, определения механических, технологических и других свойств промышленных сплавов.

Для полного представления о характере взаимодействия меди с основными легирующими компонентами, входящими в промышленные сплавы, в данной главе приводятся диаграммы состояния во всем интервале концентраций. Это позволяет прогнозировать свойства при легировании известного сплава другими компонентами. Следует учесть также, что, помимо традиционных сплавов меди, широко используемых для изготовления ювелирных и художественных изделий, в настоящее время ведется поиск

новых, более дешевых сплавов с высокими декоративными и технологическими свойствами, которые позволят расширить цветовую гамму, наладить выпуск широкого ассортимента изделий. Учитывая сказанное, в главе приведены диаграммы состояния меди не только с основными легирующими элементами, но и с другими, представляющими интерес.

Диаграммы состояния меди с элементами периодической системы можно разделить на несколько групп.

I. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. При образовании непрерывных рядов твердых растворов между медью и другими металлами возможно несколько вариантов диаграмм:

1) с плавными кривыми начала и конца кристаллизации сплавов;

2) с экстремальными точками на кривых начала и конца кристаллизации сплавов;

3) с бинодальной кривой (разрывом растворимости компонентов в твердом состоянии при низких температурах);

4) с упорядоченными твердыми растворами.

К таким диаграммам относятся диаграммы состояния меди с никелем, родием, палладием, платиной, марганцем и золотом, которые имеют одинаковую кристаллическую структуру и благоприятный размерный фактор. Полная взаимная растворимость во всем интервале температур характерна для диаграммы состояния медь — никель. Эта система составляет основу многих промышленных сплавов (например, мельхиор, нейзильбер), которые широко используются для изготовления ювелирных и сувенирно-подарочных изделий.

В системе медь — золото наблюдается экстремальная точка на кривых начала и конца кристаллизации сплавов — минимум в средней части диаграммы состояния. В системах меди с золотом, марганцем, а также платиной и палладием происходят превращения в твердом состоянии, связанные с упорядочением и образованием фаз Курнакова. Именно он с сотрудниками первым в 1914 г. обнаружил упорядоченные фазы в системе медь — золото.

В системе медь — родий при понижении температуры наблюдается расслоение на два твердых раствора на основе меди и родия. При 1000 °С область расслоения находится в интервале 35...75% (ат.) Rh.

II. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состояниях.

К этой группе относятся системы эвтектического и перитектического типов. Диаграммы состояния с эвтектическим равнове-

нием медь образует с серебром, висмутом, литием и бором. В таких системах элементы имеют менее благоприятный относительно меди размерный фактор, чем в системах с твердыми растворами, и значительные различия в кристаллической решетке элементов.

Диаграммы состояния перитектического типа медь образует с иридием, ниобием, кобальтом и железом. В системах с кобальтом и железом наблюдаются превращения, связанные с полиморфным и магнитными превращениями в фазах кобальта и железа.

III. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях.

В системах с ограниченной растворимостью — так называемых монотектических — наблюдается монотектический характер взаимодействия эвтектического либо перитектического типа. Примером такого типа взаимодействия могут служить системы меди со свинцом, таллием, хромом, ванадием.

IV. Диаграммы состояния с образованием промежуточных фаз.

Такие диаграммы состояния характерны для элементов со значительным различием размерных факторов, валентности, электронной концентрации. Значительное различие электрохимических свойств приводит к образованию химических соединений. Элементы, имеющие меньшее отличие от меди по своим электрохимическим свойствам, образуют электронные соединения. Системы с промежуточными фазами медь образует со многими элементами всех групп Периодической системы, например с цинком, бериллием, барием, галлием, индием, кремнием, титаном, германием, оловом, редкоземельными элементами и др.

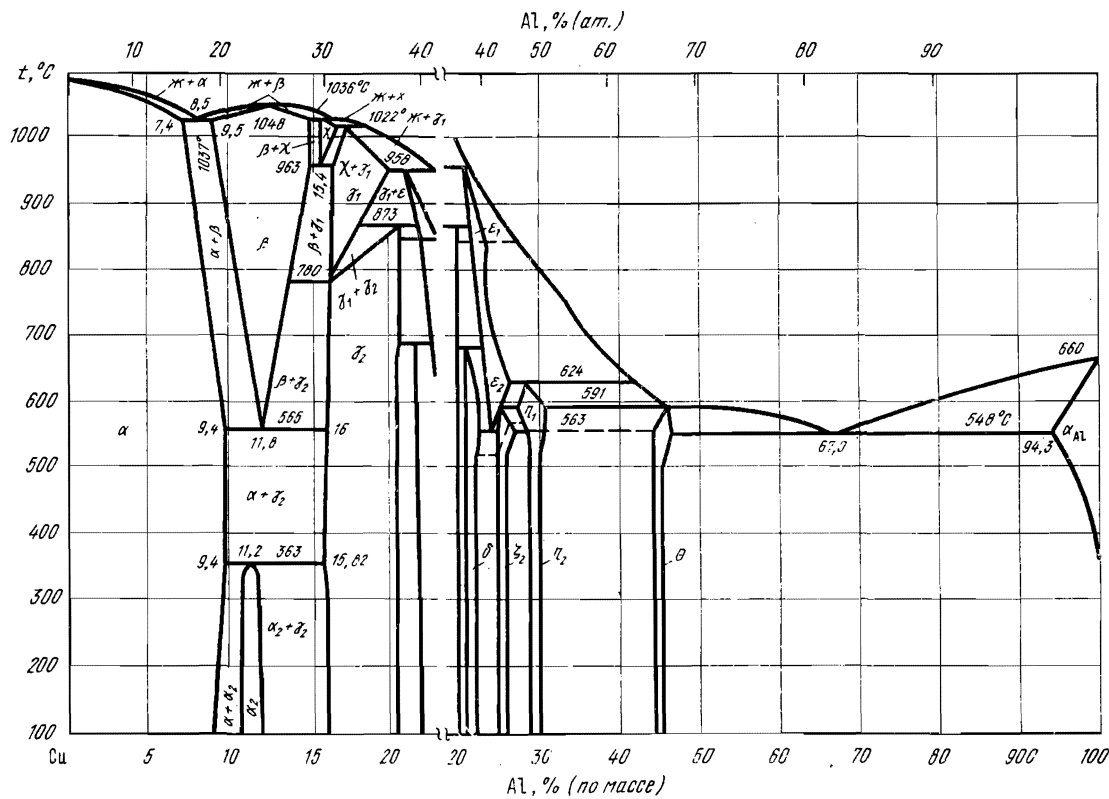
Рассмотрим более подробно взаимодействие меди с элементами различных групп Периодической системы, представляющими практический интерес.

2. Двойные диаграммы состояния сплавов на основе меди

Медь — алюминий

Диаграмма состояния медь — алюминий построена во всем интервале концентраций методами термического, металлографического, рентгеновского анализов и представляет собой сложную диаграмму с промежуточными фазами. Диаграмма состояния медь — алюминий (рис. 1) приводится на основе работ, выполненных различными авторами на протяжении длительного времени [4]. Область твердых растворов на основе меди (α -фаза)

Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов системы мель—алюминий



простирается до 9% (по массе) Al. С понижением температуры растворимость алюминия в меди повышается и при температурах 1037; 900; 800; 700; 500 °C составляет 7,4; 7,8; 8,2; 8,8; 9,4% (по массе) Al соответственно. Фаза α имеет ГЦК решетку, аналогичную решетке чистой меди, период которой увеличивается с повышением содержания алюминия и в сплаве с 10,5% (по массе) Al составляет 0,3657 нм.

Фаза β представляет собой твердый раствор на основе соединения Cu_3Al [12,44% (по массе) Al]. В сплавах β -области в зависимости от термообработки и условий охлаждения могут наблюдаться две метастабильные промежуточные фазы: β' и β .

Фаза γ_1 -твердый раствор на основе соединения Cu_3Al_4 существует в интервале концентраций 16,0...18,8% (по массе) Al и имеет моноклинную решетку со 102 атомами в элементарной ячейке. Фаза α_2 имеет решетку, подобную решетке α -фазы.

В области до 20% (по массе) Al ликвидус сплавов состоит из четырех ветвей первичной кристаллизации фаз α , β , χ и γ_1 . При 1037 °C кристаллизуется эвтектика $\alpha + \beta$ с эвтектической точкой при 8,5% (по массе) Al. При температурах 1036 и 1022 °C протекают перитектические реакции $\text{Ж} + \beta \rightleftharpoons \chi$ и $\text{Ж} + \chi \rightleftharpoons \gamma_1$ соответственно. Фаза χ существует в температурном интервале 1036...936 °C. Фаза β кристаллизуется из расплава по кривой с максимумом при температуре 1048 °C и соответствует концентрации 12,4% (по массе) Al. В твердом состоянии в этой области имеется ряд эвтектоидных и перитектоидных превращений. При 963 °C фаза χ распадается на β - и γ_1 -фазы. Эвтектоидная точка соответствует 15,4% (по массе) Al. При 780 °C γ_1 -фаза распадается по эвтектоидной реакции на β и γ_2 -фазы. При 873 °C по перитектоидной реакции образуется γ -фаза. Предполагается, что в γ_2 -фазе происходит фазовое превращение в интервале температур 400...700 °C при содержании алюминия в эвтектоидной точке 11,8...11,9% (по массе). В области концентрации 9...16% (по массе) Al предполагается существование еще одной стабильной фазы — χ или α_2 , образующейся по эвтектоидной реакции при 363 °C и содержании алюминия в эвтектоидной точке ~11,2% (по массе). Концентрационные пределы области гомогенности этой фазы не установлены.

Авторы [6] на основе литературных данных по термодинамическим свойствам компонентов и промежуточных фаз, а также на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям рассчитали диаграмму состояния системы Cu—Al. Значения рассчитанных температур фазовых превращений практически совпадают с данными работы [4].

Медь — бериллий

Диаграмму состояния медь — бериллий изучали многие исследователи. Она построена во всем интервале концентраций [4] (рис. 2). Кривые кристаллизации сплавов состоят из четырех ветвей, соответствующих кристаллизации фаз α , β , δ и β -Ве. β -фаза кристаллизуется по кривой с минимумом при температуре 860°C и 5,3% (по массе) Ве. При 870°C образуется β -фаза по перитектической реакции, а при 578°C β -фаза распадается по эвтектидной реакции. Имеются данные о более высокой температуре эвтектидного превращения — 605°C .

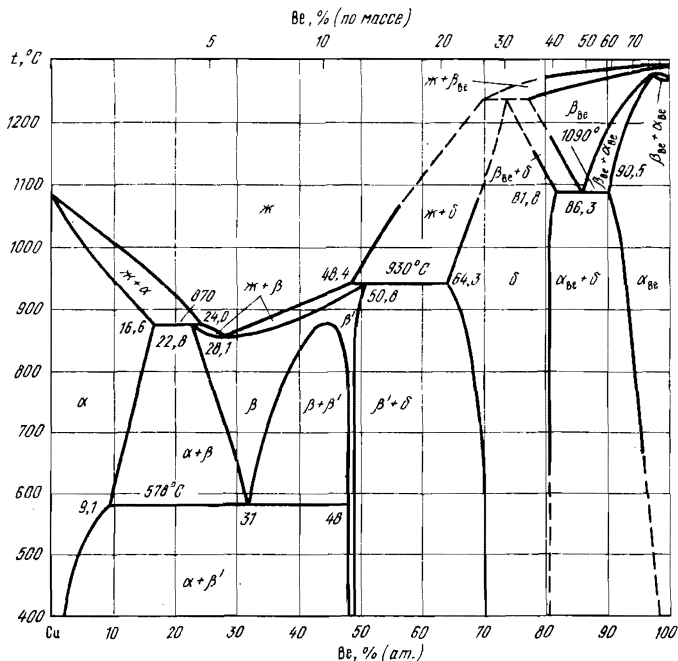


Рис. 2. Диаграмма состояния сплавов системы медь — бериллий

Растворимость бериллия в меди при температуре эвтектидного превращения составляет 1,4% (по массе). С понижением температуры растворимость бериллия уменьшается и составляет: при 500°C — 1,0% (по массе) [6,6% (ат.)], при 400°C — 0,4% (по массе) [2,75% (ат.)], при 300°C — 0,2% (по массе) [1,35% (ат.)]. В интервале концентраций 50,8...64,3% (ат.) Ве при 930°C протекает перитектическая реакция образования β' -фазы, а при 1090°C

имеет место эвтектоидное превращение β [86,3% (ат.) Ве] \rightleftharpoons α -Ве [90,5%(ат.)Ве] + δ [81,8% (ат.) Ве]. Границы фазовых областей $\delta/\delta + \alpha$ -Ве и $\delta + \alpha$ -Ве/ α -Ве проходят при 1000 °С через 81,5 и 92,5% (ат.) Ве, при 900 °С — 81,0 и 93,0% (ат.) Ве, при 700 °С — 80,8 и 95,5% (ат.) Ве соответственно.

Фаза δ образуется по перитектической реакции при температуре 1239 °С. Твердый раствор на основе меди (α -фаза) имеет ГЦК решетку с периодом $a = 0,3638$ нм при 2,1% (по массе) Ве, δ -фаза имеет неупорядоченную ОЦК решетку с периодом $a = 0,279$ нм при 7,2% (по массе) [35,4% (ат.)] Ве, β' -фаза имеет упорядоченную объемно центрированную кубическую решетку типа CsCl с периодом $a = 0,269 \dots 0,270$ нм, δ -фаза имеет кубическую решетку типа MgCu₂ с периодом $a = 0,5952$ нм. Фаза β -Ве — высокотемпературная, а α -Ве — низкотемпературная модификация твердого раствора на основе бериллия.

По данным [7], где приведена часть диаграммы до 50% (ат.) Cu. δ -фаза (Ве₄Cu—Ве₂Cu) плавится конгруэнтно при 1219 °С и 22% (ат.) Cu. β -фаза имеет структуру типа MgCu₂ и меняет период решетки в области гомогенности от $a = 5957$ нм [19% (ат.) Cu] до $a = 0,5977$ нм при 25% (ат.) Cu.

Медь — железо

Диаграмму состояния медь — железо изучали многие исследователи. Результаты этих исследований подробно анализируются в работах [8...11]. Основные противоречия относятся к вопросу о полной или частичной смешиваемости меди и железа в жидком состоянии. В результате экспериментов было установлено, что в системе медь — железо отсутствует расслоение, однако для переохлажденного состояния (100 °С) расслоение имеет место. Область расслоения почти симметрична оси, соответствующей эквипотному составу, а критическая температура смешивания лежит на 20 °С ниже температуры ликвидуса при эквипотном составе.

На рис. 3 приведена диаграмма состояния медь — железо по данным [4]. Установлены два перитектических и одно эвтектоидное превращения при температурах 1480; 1094 и 850 °С. Растворимость железа в меди при 1025; 900; 800 и 700 °С составляет 2,5; 1,5; 0,9; 0,5% (по массе) Fe соответственно. Период решетки твердого раствора на основе меди для сплава с 2,39% (ат.) Fe составляет 0,3609 нм. Период решетки α -Fe (ОЦК) возрастает с $0,28662 \pm 0,00002$ до 0,28682 нм при добавлении 0,38% (ат.) Cu.

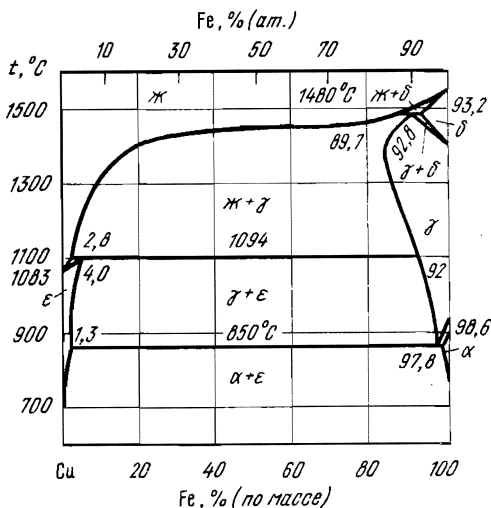


Рис. 3. Диаграмма состояния сплавов системы медь — железо

Медь — кобальт

Диаграмма состояния системы медь — кобальт приведена на рис. 4 [4]. Она хорошо согласуется с результатами более ранних исследований этой диаграммы. В этой системе в результате переохлаждения на 100°C и более появляется область несмешиваемости в жидком состоянии, которая почти симметрична относительно оси, отвечающей эквиатомному составу. При этом составе критическая температура смешения лежит на 90°C ниже кривой ликвидус.

Система Cu—Co — перитектического типа. Температура перитектической реакции 1112°C . Данные о растворимости кобальта в твердом растворе на основе меди (β) и меди в твердом растворе на основе кобальта (α) в интервале температур $900\text{...}1100^\circ\text{C}$ приведены в табл. 1.

Медь — кремний

Диаграмма состояния медь — кремний приведена на рис. 5 [4] (по совокупности работ). В системе существуют α -твердый раствор на основе меди, β -, δ -, η -фазы, а также κ -, γ - и ϵ -фазы, образующиеся по перитектоидным реакциям.

Область существования β -фазы [ОЦК решетка с $a = 0,2854 \text{ нм}$ при $14,9\%$ (ат.) Si] находится в интервале температур $852\text{...}785^\circ\text{C}$; она образуется по перитектической реакции с точкой перитек-

тического превращения 6,8% (по массе) [14,2% (ат.)] Si. Область существования β -фазы охватывает интервал температур 824...710 °С и образуется по перитектической реакции; точка перитектического превращения 8,65% (по массе) Si. Фаза η имеет две модификации: η' и η'' . В интервале температур 620... 558 °С имеет место превращение $\eta \rightleftharpoons \eta'$, а в интервале 570...467 °С – превращение $\eta' \rightleftharpoons \eta''$. Решетка η -фазы подобна решетке γ -латуни.

Таблица 1. Взаимная растворимость меди и кобальта

t, °С	Co, % (по массе), по данным			Cu, % (по массе), по данным		
	[8]	[12]	[13]	[8]	[12]	[13]
	1100	5,2	8	8	12,8	—
1080	—	7	7	—	14	—
1070	4,5	—	—	—	—	—
1040	—	6	5,5	—	11	9,5
1000	3,65	4,5	—	11	9,8	7,5
950	—	3,5	3,5	—	7,8	6,3
900	2,6	2,0	—	—	5,2	—
880	—	—	3	—	—	—
800	1,7	—	—	10	—	—
700	1,0	—	—	—	—	—
500	0,1	—	—	—	—	—

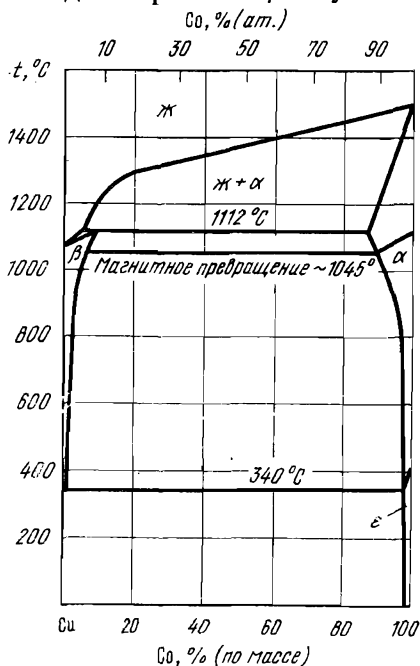


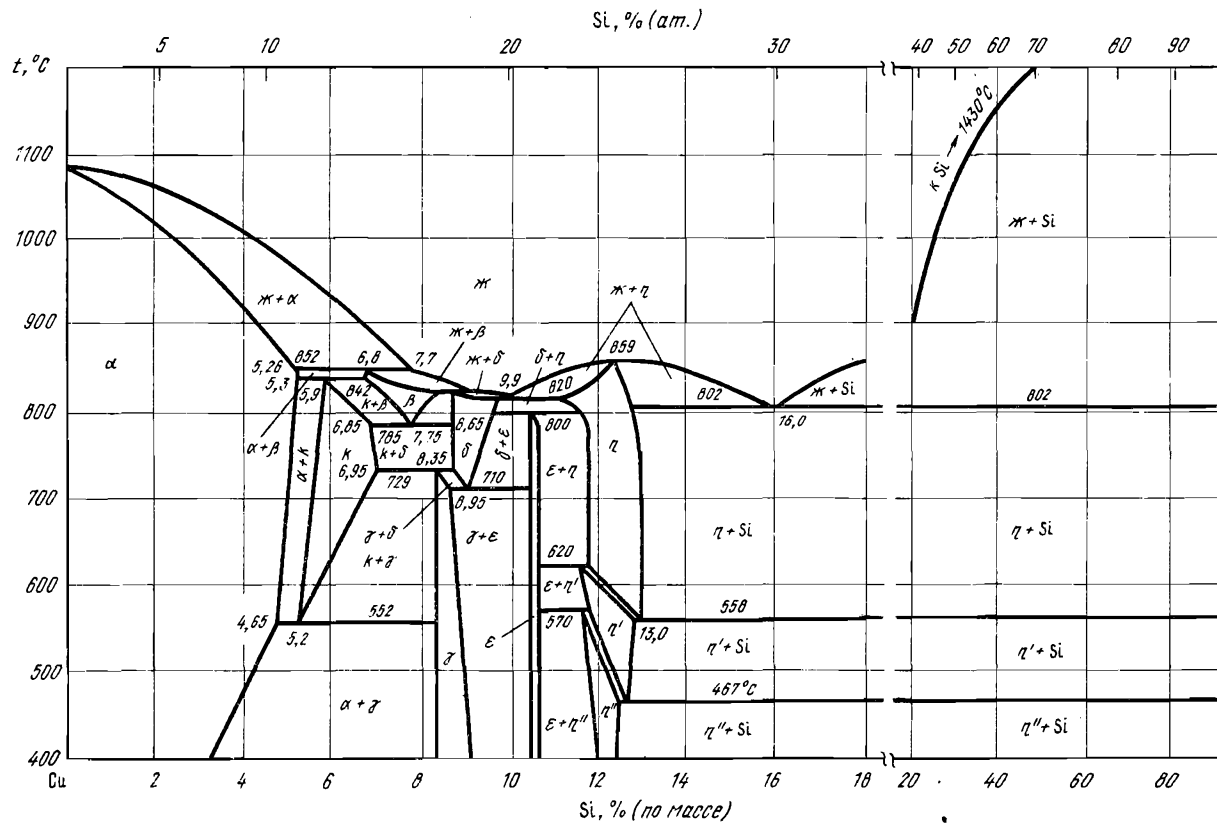
Рис. 4. Диаграмма состояния сплавов системы медь—кобальт

Фаза K образуется по перитектоидной реакции при $+842$ °С и существует до 552 °С, точка перитектоида соответствует $5,9\%$ (по массе) Si. K -фаза имеет плотноупакованную гексагональную решетку с $a=0,25543$ нм и $c=0,41762$ нм при $11,8\%$ (ат.) Si и $a=0,25563$ нм и $c=0,41741$ нм при $14,6\%$ (ат.) Si. Фаза γ образуется по перитектоидной реакции при 729 °С и стабильна до комнатной температуры; перитектоидная точка соответствует $8,35\%$ (по массе) Si.

Фаза γ имеет кубическую решетку типа решетки β -Mn с периодом $a=0,621$ нм.

Фаза ϵ образуется также по перитектоидной реакции при 800 °С и существует в узкой концентрационной области $10,6...10,7\%$ (по массе) Si, стабильна до комнатной температуры.

Рис. 5. Диаграмма состояния сплавов системы медь — кремний



Она имеет ОЦК решетку с $a=0,9694$ нм. Растворимость меди в кремнии ничтожно мала и составляет $2,8 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-4}$; $8,5 \cdot 10^{-5}$; $5,3 \cdot 10^{-6}\%$ (ат.) при температурах 1300; 1200; 1000; 800 и 500 °С соответственно. Растворимость кремния в меди значительна и составляет $\sim 5,3\%$ (по массе) при 842 °С.

Медь — марганец

Диаграмма состояния системы медь — марганец построена во всем интервале концентраций. Здесь она приведена по данным [4] (рис. 6). Медь и марганец образуют на кривой ликвидус минимум при содержании $\sim 37\%$ (ат.) Mn и температуре 870 ± 5 °С. Превращения в твердом состоянии связаны с процессами упорядочения в сплавах со стороны меди и аллотропическими модификациями марганца. Твердый раствор (α -Cu, γ -Mn) упорядочивается при $\sim 16\%$ (ат.) Mn ($MnCu_5$) и 400 °С и при $\sim 25\%$ (ат.) Mn ($MnCu_3$) и 450 °С.

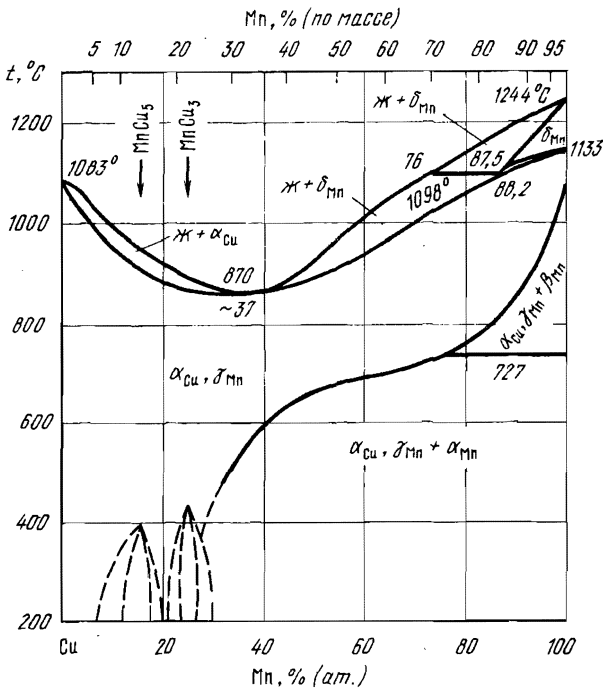


Рис. 6. Диаграмма состояния сплавов системы медь — марганец

Растворимость меди в α -Мп и β -Мп фазах незначительна. В системе имеет место непрерывный переход от гранцентрированной кубической решетки твердого раствора на основе меди (α -Cu) в гранцентрированную тетрагональную решетку γ -Мп.

Медь — никель

Диаграмма состояния системы медь — никель представляет собой систему с непрерывным рядом твердых растворов. На рис.7 приведены результаты хорошо согласующихся между со-

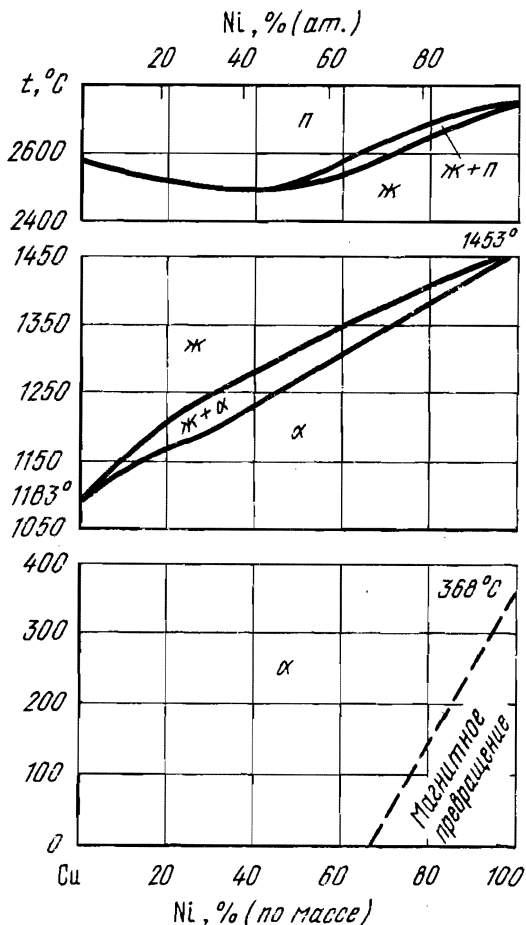


Рис. 7. Диаграмма состояния сплавов системы медь — никель

бой экспериментальных исследований. В твердом состоянии имеются превращения, связанные с магнитными превращениями в никеле. Все сплавы системы Cu—Ni имеют ГЦК решетку. Предположения о существовании в системе соединений CuNi и CuNi₃ в более поздних работах не подтвердились [14]. Сплавы этой системы являются основой промышленных сплавов типа мельхиор.

Медь — олово

На рис. 8 приведена диаграмма состояния, построенная на основе большого количества работ [4]. В системе установлено существование ряда фаз, образующихся как при первичной кристаллизации, так и при превращении в твердом состоянии. Фазы α , β , γ , ε , η образуются при первичной кристаллизации, фазы ξ и δ — в твердом состоянии. Фазы β , γ и η образуются по перитектическим реакциям при температурах 798, 755 и 415 °С. Период решетки α -фазы увеличивается от 0,3672 до 0,3707 нм. Фазы β и γ кристаллографически подобны и имеет ОЦК решетку.

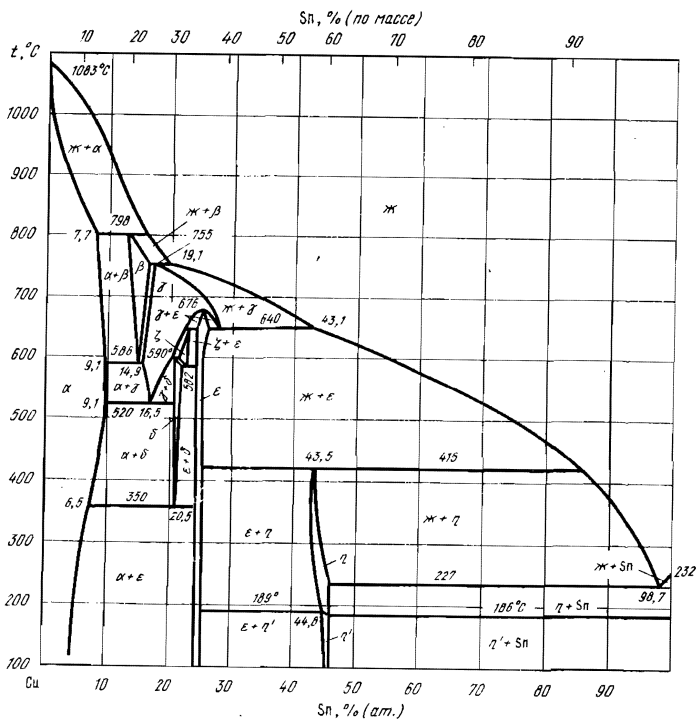


Рис. 8. Диаграмма состояния сплавов системы медь — олово

Фаза ε существует на основе соединения Cu_3Sn и имеет ромбическую решетку. η -фаза соответствует соединению Cu_6Sn_5 [45,45% (ат.) или 60,89% (по массе) Sn]. Она упорядочивается при 189...186 °С. Фаза ξ имеет гексагональную решетку предполагаемого состава $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ [23,08% (ат.) или 35,92% (по массе) Sn]. δ -фаза имеет структуру γ -латуни, она является электронным соединением и соответствует формуле $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ при 20,6% (ат.) Sn.

Растворимость олова в меди, по данным рентгеноспектрального анализа, составляет, % (ат.) Sn [% (по массе) — в круглых скобках]: 6,7 (11,9); 6,5 (11,4); 5,7 (10,10) при температурах 350; 250; 150 °С соответственно. Растворимость меди в олове в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 0,01% (ат.) [0,006% (по массе)] (по данным Токсеитова и др.).

Медь — свинец

Диаграмма состояния медь — свинец, построенная во всем интервале концентраций, приведена на рис. 9 по данным работы [4]. Диаграмма состояния системы медь — свинец характеризуется наличием монотектического и эвтектического превращений. Температура монотектического превращения ($955 \pm 0,5$) °С, а протяженность области несмешиваемости при этой температуре составляет 15,7—63,8% (ат.) [37,8...85,2% (по массе)] Pb. Эвтек-

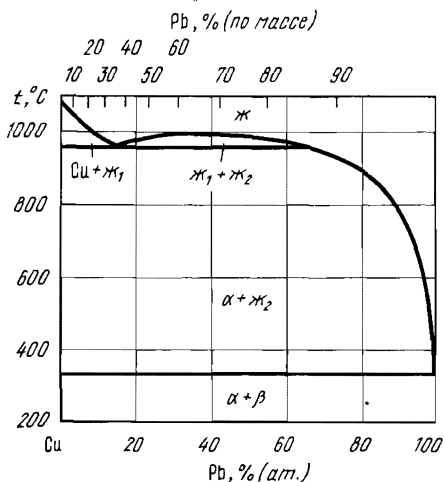


Рис. 9. Диаграмма состояния сплавов системы медь — свинец

тическая точка соответствует 0,18% (ат.) Pb, а по данным [15] — температуре 326 °С и 0,2% (ат.) Pb. Кривая растворимости между монотектической температурой и температурой плавления свин-

ца определена довольно тщательно. Установлено, что эта кривая пересекает монотектическую горизонталь при содержании свинца 67% (ат.) [87% (по массе)]. Растворимость свинца в меди в твердом состоянии при температуре выше 600 °С не более 0,09% (ат.) [0,29% (по массе)]. Растворимость меди в свинце в твердом состоянии составляет менее 0,007% (по массе).

Медь — сурьма

Диаграмма состояния медь — сурьма представлена по данным [4] на рис. 10.

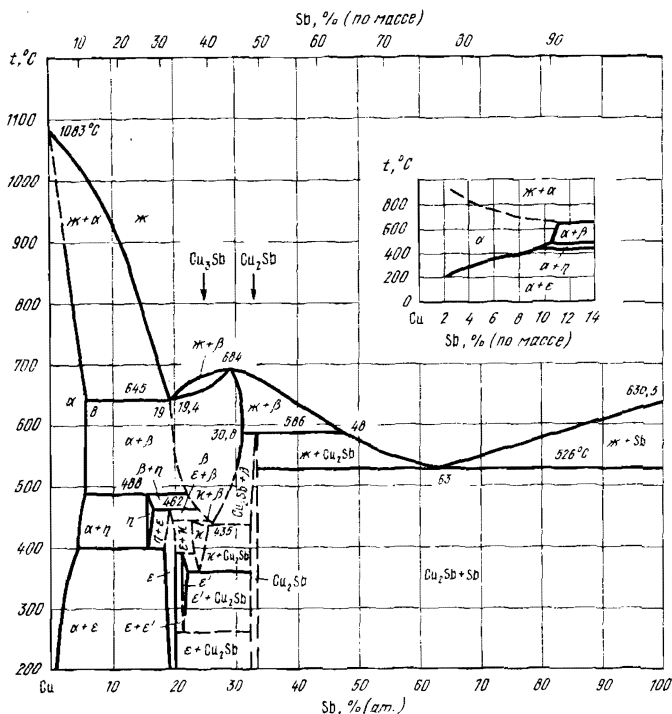


Рис. 10. Диаграмма состояния сплавов системы медь — сурьма

В сплавах этой системы обнаружена высокотемпературная β-фаза с ГЦК решеткой типа NiF_3 , которая плавится конгруэнтно при 684 °С и содержании в сплаве 28,6% (ат.) Sb. При 435 °С β-фаза эвтектоидно распадается на фазу κ и Cu_2Sb . Эвтектоидная точка отвечает 24% (ат.) [38% (по массе)] Sb. Максимальная растворимость β-фазы 20...32% (ат.) [32...48% (по массе)] Sb.

Другие промежуточные фазы— η , ε , ε' и κ —образуются по перитектоидным реакциям при температурах 488 °С (η), 462 °С (ε). ε' -фаза имеет гексагональную решетку с периодами $a=0,992$ нм, $c=0,432$ нм и существует в температурном интервале $\sim 375...260$ °С. κ -фаза имеет ромбическую структуру типа Cu_3Ti , существует в интервале 450...375 °С и распадается на ε -фазу и Cu_2Sb при температуре 375 °С или ε' -фазу и Cu_2Sb (по данным других авторов). Фаза η имеет область гомогенности от 15,4 до 15,8% (ат.) [25,9...26,5% (по массе)] Sb при 426 °С. Промежуточная фаза Cu_2Sb образуется по перитектической реакции при 586 °С и имеет узкую область гомогенности 32,5...33,4% (ат.) [48...49% (по массе)] Sb. Она имеет тетрагональную решетку [16]. Максимальная растворимость сурьмы в меди в твердом состоянии при температурах 600; 550; 500; 450; 400; 360; 340 и 250 °С составляет 5,79; 5,74; 5,69; 5,44; 4,61; 3,43; 3,02; 1,35% (ат.) или 10,53; 10,44; 10,37; 9,92; 8,48; 6,38; 5,64; 2,56% (по массе) соответственно.

Медь — фосфор

Диаграмма состояния системы медь — фосфор приведена по данным [4] на рис. 11. В системе по результатам более поздних работ обнаружено два соединения: Cu_3P и CuP_2 . Температура образования соединения Cu_3P непосредственно из расплава дается различными авторами по-разному: 1005; 1018 или 1023; 1022 °С. Область гомогенности соединения Cu_3P — 31% (ат.) P при эвтектической температуре и 27,5% (ат.) P при 700 °С. Соеди-

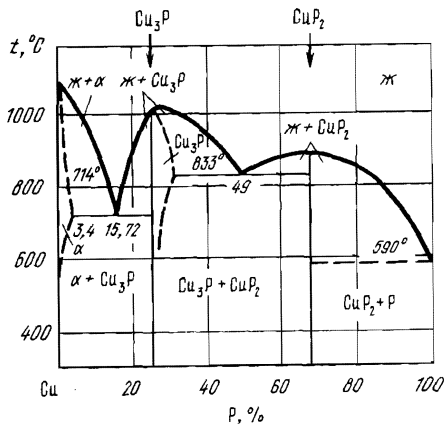


Рис. 11. Диаграмма состояния сплавов системы медь — фосфор

нение Cu_3P имеет гексагональную решетку с параметрами $a=0,695$ нм, $c=0,712 \pm 0,02$ нм, $c/a=1,02$.

Соединение CuP_2 кристаллизуется непосредственно из расплава при 891°C . Между соединением Cu_3P и медью происходит эвтектическая реакция при 714°C , точка эвтектики отвечает $15,72\%$ (ат.) P.

Между соединениями Cu_3P и CuP_2 существует эвтектическое равновесие при 833°C . Состав эвтектической точки 49% (ат.) P.

В области диаграммы между фосфором и соединением CuP_2 предполагается существование вырожденной эвтектики при 590°C .

Растворимость фосфора в меди приведена в табл. 2 [4].

Таблица 2. Растворимость фосфора в меди

$t, ^\circ\text{C}$	P, % (ат.)	$t, ^\circ\text{C}$	P, % (ат.)
280	1,0 (0,5)	600	1,6 (0,8); 2,8 (1,4)
300	1,2 (0,6)	700	3,4 (1,7)
400	1,2 (0,6); 1,7 (0,85)	714	2,3 (1,15)
500	2,2 (1,1)		

Примечание. В скобках указано содержание фосфора в процентах по массе.

Медь — хром

Диаграмма состояния медь — хром наиболее подробно исследована в области, богатой медью. Полностью она приведена в работе Г.М. Кузнецова и др. по данным термодинамического расчета и данным о параметрах взаимодействия компонентов (рис. 12). В структуре сплавов присутствуют две фазы: твердые

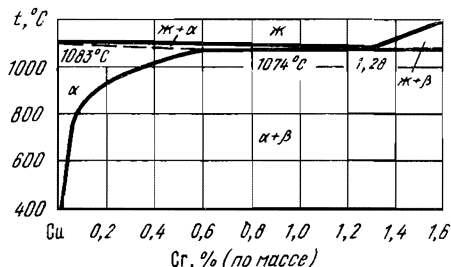


Рис. 12. Диаграмма состояния сплавов системы медь — хром

растворы на основе меди (α) и хрома (β). При 1074,8 °С происходит эвтектическое превращение при содержании хрома 1,56% (ат.) [1,28% (по массе)]. Растворимость хрома в меди по данным разных авторов приведена в табл. 3.

Таблица 3. Растворимость хрома в меди

$t, ^\circ\text{C}$	Cr, % (по массе)	$t, ^\circ\text{C}$	Cr, % (по массе)
Эвтектика	0,7; 0,65; 1,25; 0,63	900	0,17; 0,25; 0,5
1050	0,6; 0,48; 0,5	840	0,1; 0,2; 0,14
1030	0,46	800	0,25
1000	0,4; 0,35; 0,4; 0,8	700	0,10
980	0,33	500	0,05; 0,1—0,05
950	0,25; 0,3	400	0,03
910	0,22		

Растворимость меди в хrome в твердом состоянии изменяется от 0,16% (ат.) при 1300 °С до 0,085% (ат.) при 1150 °С.

Медь — цинк

В сплавах меди наибольший практический интерес из элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева представляет цинк. Диаграмма состояния медь — цинк изучена многими исследователями во всем интервале концентраций [4]. На рис. 13 приведена диаграмма состояния, построенная по совокупности работ, в которых использовались методы термического, рентгеновского, металлографического, электронно-микроскопического анализов, определения температуры ликвидуса.

Линия ликвидус системы медь — цинк состоит из шести ветвей первичной кристаллизации фаз α , β , γ , δ , ϵ и η . В системе пять перитектических превращений, % (ат.):

- 1) $\text{Ж (36,8 Zn)} + \alpha (31,9 \text{ Zn}) \rightleftharpoons \beta (36,1 \text{ Zn})$ при 902 °С;
- 2) $\text{Ж (59,1 Zn)} + \beta (56,5 \text{ Zn}) \rightleftharpoons \gamma (59,1 \text{ Zn})$ при 834 °С;
- 3) $\text{Ж (79,55 Zn)} + \gamma (69,2 \text{ Zn}) \rightleftharpoons \delta (72,4 \text{ Zn})$ при 700 °С;
- 4) $\text{Ж (88 Zn)} + \delta (76 \text{ Zn}) \rightleftharpoons \epsilon (78 \text{ Zn})$ при 597 °С;
- 5) $\text{Ж (98,37 Zn)} + \epsilon (87,5 \text{ Zn}) \rightleftharpoons \eta (97,3 \text{ Zn})$ при 423 °С.

Растворимость цинка в твердом растворе на основе меди сначала увеличивается от 31,9% (ат.) при 902 °С до 38,3% (ат.) при 454 °С, затем понижается и составляет 34,5% (ат.) при 150 °С и 29% (ат.) при 0 °С.

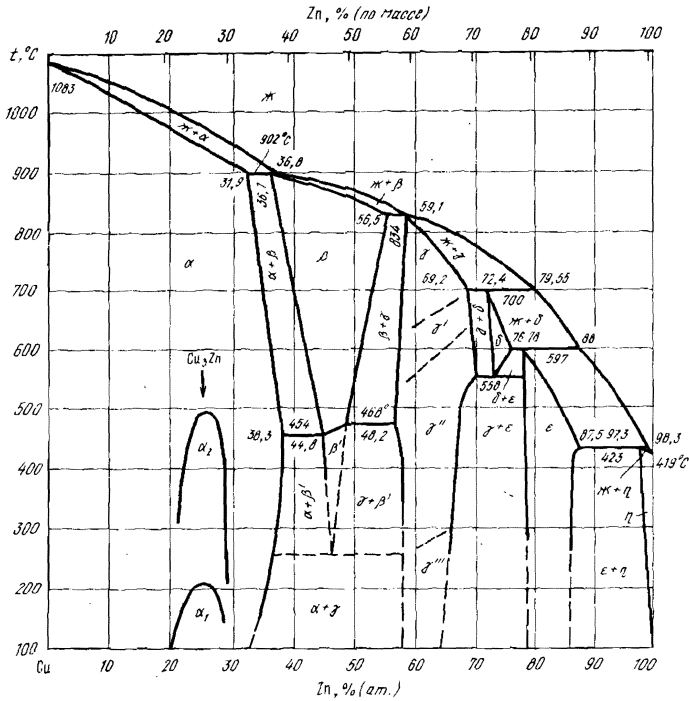


Рис. 13. Диаграмма состояния сплавов системы медь — цинк

В области существования α -фазы определены две модификации α_1 и α_2 . Область существования фазы β находится в пределах от 36,1% (ат.) Zn при 902 °C до 56,5% (ат.) Zn при 834 °C и от 44,8% (ат.) Zn при 454 °C до 48,2% (ат.) Zn при 468 °C. В интервале температур 454...468 °C происходит превращение $\beta \rightleftharpoons \beta'$, или упорядочение.

Фаза β' распадается по эвтектидной реакции $\beta' \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ при температуре ~255 °C. γ -фаза существует в четырех модификациях: γ''' -фаза до температур 250...280 °C, выше 280 °C устойчива γ'' -фаза, которая при 550...650 °C переходит в γ' -фазу; выше 700 °C существует фаза γ . Фаза δ существует в интервале 700...558 °C, распаясь эвтектидно по реакции $\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$ при 558 °C.

При содержании 78% (ат.) Zn при 597 °C и 87,5% (ат.) Zn при 423 °C существует ϵ -фаза.

Растворимость меди в η -твердом растворе на основе цинка уменьшается от 2,8% (ат.) при 424 °C до 0,31% (ат.) при 100 °C.

Периоды решетки α -твердого раствора на основе меди увеличиваются с ростом концентрации цинка.

Фаза β имеет объемно центрированную кубическую решетку типа W, β' -фаза — упорядоченную объемно центрированную решетку типа CsCl. Период решетки β' -фазы увеличивается от 0,2956 до 0,2958 нм в интервале концентрации 48,23...49,3% (ат.) Zn.

Фаза γ имеет структуру типа γ -латуни. Ее состав соответствует стехиометрическому составу Cu_5Zn_8 . γ'' -фаза имеет ромбическую решетку с периодами $a=0,512$ нм, $b=0,3658$ нм и $c=0,529$ нм.

Фаза γ'' имеет кубическую решетку с периодом $a=0,889$ нм. Структура и параметры решетки фаз γ' и γ не определены. Фаза δ имеет ОЦК решетку с периодом $a=0,300$ нм при 600 °С для сплава с 74,5% (ат.) Zn. ε -фаза имеет гексагональную решетку типа Mg.

Сплавы на основе системы медь — цинк (латуни) широко применяются в различных отраслях промышленности: они характеризуются высокой технологичностью, коррозионной стойкостью. Изготовление различных деталей и отливок из сплавов этой системы не представляет особой сложности. Сплавы марок Л96, Л90, Л85, Л80, Л75, Л70, Л68, Л66, Л63, Л59 — простые латуни — обрабатываются давлением в холодном и горячем состоянии и имеют однофазную структуру, представляющую собой твердый раствор на основе меди (α) для сплавов с содержанием меди не менее 61% (по массе) и двухфазную ($\alpha + \beta$) для сплава Л59. Одно- и двухфазные сплавы (α , $\alpha + \beta$, β), легированные алюминием, железом, марганцем, кремнием, оловом, свинцом, применяются для получения отливок различными методами.

3. Тройные диаграммы состояния сплавов на основе меди

Медь — алюминий — железо

Система Cu—Al—Fe исследована в области, богатой медью, в пределах до 14% (по массе) алюминия и до 10% (по массе) железа. В указанной области диаграммы состояния обнаружено четыре фазы: α -твердый раствор алюминия и железа в меди, твердый раствор на основе железа, β -твердый раствор на основе Cu_3Al и твердый раствор, богатый алюминием. Температура эвтектидного превращения β -фазы (565 °С) не изменяется при добавлении железа, а эвтектидная точка смещается в сторону большего содержания алюминия и соответствует, % (по массе): 12,5% Al и 2% Fe. В области сплавов, богатых алюминием, существуют соединения FeCu_2Al_6 , FeCu_2Al_7 , $\text{FeCu}_{10}\text{Al}_{10}$ и $\text{FeCu}_{10}\text{Al}_{18}$. При 800 °С существует только соединение FeCu_2Al_6 . На рис. 14 приводится изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — алюминий — железо [4].

Медь — алюминий — марганец

Поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы Cu—Al—Mn приведена на рис. 15 [14]. В системе установлено наличие трех тройных фаз: T_1 , T_2 , и T_3 . Фаза T_1 имеет область

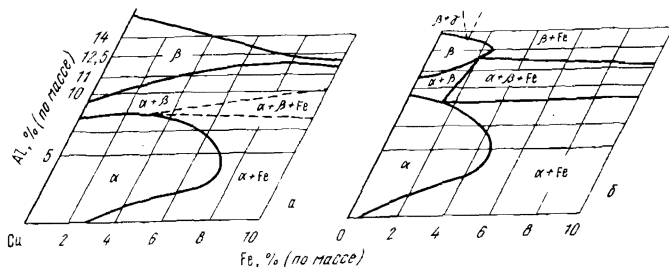


Рис. 14. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — алюминий — железо при 1000 (а) и 700 °С (б)

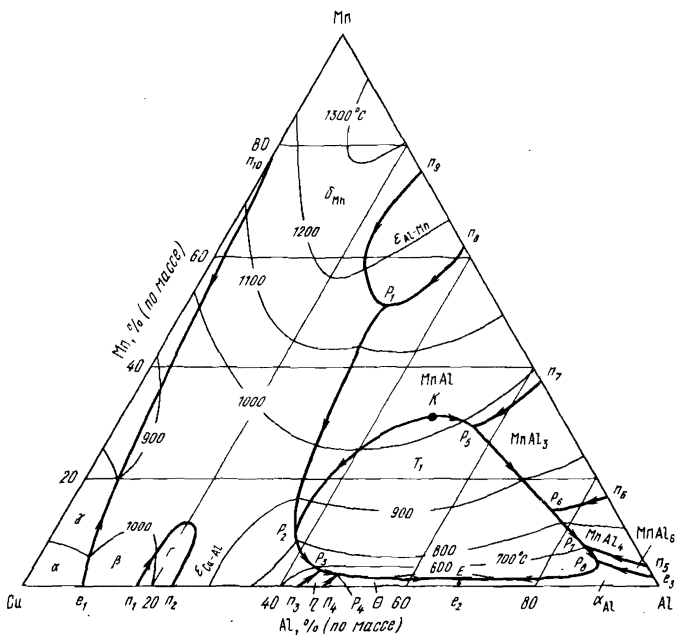


Рис. 15. Проекция поверхностей ликвидуса диаграммы состояния системы медь — алюминий — марганец

гомогенности 16...20% (по массе) Cu, 28...30% (по массе) Mn, 50...60% (по массе) Al, температура плавления 1020 °С. Фаза T_2 имеет следующий состав, % (по массе): Cu 49, Mn 14, Al 37; фаза T_3 содержит, % (по массе): Cu 58, Mn 32,5, Al 9,5. Твердый раствор на основе меди (γ) находится при комнатной температуре в равновесии с фазами Γ , T_3 , α -Mn + β -Mn.

В медном угле диаграммы состояния [до 14% (по массе) Al и 15% (по массе) Mn] существуют следующие фазы: α -твердый раствор алюминия и марганца в меди [4]; β -твердый раствор на основе β -фазы системы Cu—Al, γ -твердый раствор на основе γ -фазы системы Cu—Mn. В этой области диаграммы состояния существование соединений не подтвердилось. В системе установлено существование 15 четырехфазных равновесий, которые приведены в табл. 4, там же указан состав критических точек протекающих реакций.

Таблица 4. Реакции, протекающие в системе
медь — алюминий — марганец

Критическая точка	t, °C	Реакции	Состав, % (по массе)		
			Cu	Mn	Al
P_1	1135	$\text{Ж} + \varepsilon \rightleftharpoons \delta\text{-Mn} + \text{MnAl}$	18	51	31
	1020	$\text{Ж} + \text{MnAl} \rightleftharpoons T_1$			
P_5	970	$\text{Ж} + \text{MnAl} \rightleftharpoons T_1 + \text{MnAl}_3$	15,5	29	55,5
	875	$\delta\text{-Mn} + \varepsilon \rightleftharpoons \beta\text{-Mn} + \text{MnAl}$			
P_2	830	$\text{Ж} + \text{MnAl} \rightleftharpoons \beta + T_1$	52	11	37
P_6	825	$\text{Ж} + \text{MnAl}_3 \rightleftharpoons T_1 + \text{MnAl}_4$	10	13	77
P_7	703	$\text{Ж} + \text{MnAl}_4 \rightleftharpoons T_1 + \text{MnAl}_6$	8,5	7	84,5
	700	$\beta/\varepsilon + T_1 \rightleftharpoons T_2$			
	638	$\beta/\varepsilon \rightleftharpoons \Gamma + T_2$			
P_8	628	$\text{Ж} + \text{MnAl}_6 \rightleftharpoons T_1 + \alpha_{\text{Al}}$	8,0	4,0	88,0
P_3	622	$\text{Ж} + \varepsilon \rightleftharpoons T_1 + \eta$	51,5	3,0	45,5
	603	$\varepsilon + T_1 \rightleftharpoons \eta + T_2$			
P_4	582	$\text{Ж} + \eta \rightleftharpoons T_1 + \Theta$	49,0	2,0	49,0
	565	$\varepsilon + T_2 \rightleftharpoons \Gamma + \eta$			
	550	$\beta + \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons T_3$			
E	547	$\text{Ж} \rightleftharpoons T_1 + \alpha + \Theta$	31	1,5	67,5
	520	$\beta + \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons T_3 + \gamma$			
	420	$\beta + \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons T_3 + \Gamma$			
	400	$\beta \rightleftharpoons T_3 + \gamma + \Gamma$			

В системе Cu—Al—Ni в области, богатой медью [до 20% (по массе) Al и 32% (по массе) Ni], присутствуют фазы двойных систем. Существует одна тройная фаза τ (Cu_3NiAl_6). Фаза β устойчива лишь при высоких температурах и распадается при 585°C. Растворимость алюминия и никеля в меди сильно изменяется от температуры. Добавка никеля к сплавам Cu—Al приводит к повышению температуры эвтектоидного превращения с 565 до 605°C. Затвердевание сплавов тройной системы Cu—Ni—Al сопровождается первичным выделением кристаллов NiAl, содержащих медь, изоморфных при высокой температуре фазе $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$. Соединения Cu_3Al и NiAl образуют квазибинарный разрез, который представляет собой непрерывные ряды твердых растворов. На рис. 16 приведены изотермические сечения диаграммы при 1000 и 400 °C [4].

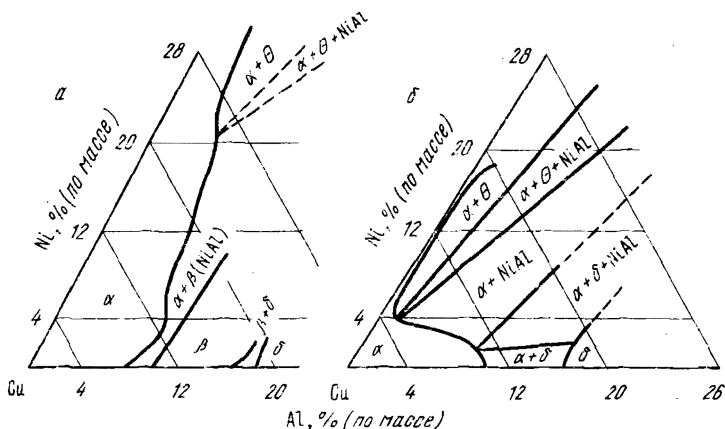


Рис. 16. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — алюминий — никель при 1000 (а) и 400 °C (б)

Медь — алюминий — цинк

Эта диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций и изучалась многими исследователями. На рис. 17 приведена проекция поверхности ликвидуса сплавов этой системы по данным [17]. На рис. 17 показаны следующие фазы: α -Cu-твердый раствор на основе меди; β -твердый раствор на основе меди; β -твердый раствор на основе β -фаз Cu—Zn и Cu—Al; γ -твердый раствор на основе γ -фаз Cu—Zn и Cu—Al; ε -твердый раствор на основе ε -фазы Cu—Zn; Zn-твердый раствор

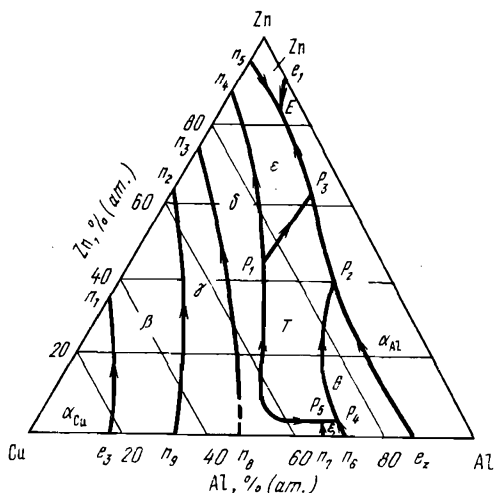


Рис. 17. Проекция поверхности ликвидуса диаграммы состояния систем медь — алюминий — цинк

на основе цинка, T -твердый раствор на основе тройного соединения $\text{Cu}_{10}\text{Al}_6\text{Zn}$; η -твердый раствор на основе CuAl , Θ -твердый раствор на основе CuAl_2 , α -Al-твердый раствор на основе алюминия, δ -, ξ -твердые растворы на основе δ -фазы Cu-Zn и Cu_4Al_3 . Обнаруженное в системе тройное соединение $\text{Cu}_{10}\text{Al}_6\text{Zn}(T)$ существует в двух модификациях. Соединение T с ОЦК решеткой существует в сплавах с содержанием до 20% (по массе) Al, в сплавах с большим содержанием алюминия существует модификация T' с псевдокубической решеткой [4].

Фазовые равновесия в системе приведены в табл. 5.

Таблица 5. Четырехфазные равновесия в системе Cu-Al-Zn

Критическая точка	Равновесие	Состав, % (по массе)			t, °C	Библиогр. источник
		Cu	Al	Zn		
P_1	$\text{Ж} + T \rightleftharpoons \delta + \epsilon$	32	15	53	625	[18]
P_2	$\text{Ж} + \Theta \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + T$	15	25	60	420	[18]
		16,4	26,3	56,9	422	[17]
P_3	$\text{Ж} + T \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \epsilon$	10,5	15,5	74	346	[18]
		9,1	15,9	75	396	[17]
P_4	$\text{Ж} + \eta \rightleftharpoons T + \Theta$	50	44,3	5,7	580	[17]
P_5	$\text{Ж} + \xi \rightleftharpoons T + \eta$	53,2	41,9	4,8	620	[17]
E	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \epsilon + \text{Zn}$	3,71	6,9	89,3	377	[18]
		4,2	5,8	90	377	[17]

Критическая точка	Равновесие	Состав, % (по массе)				Библиогр. источник
		Cu	Al	Zn	t, °C	
В твердом состоянии	$\text{Ж} + (\xi, \delta) \rightleftharpoons T$	—	—	—	740	[17]
	$(\xi, \delta) \rightleftharpoons T + \Theta$	—	—	—	680	[17]
	$\delta \rightleftharpoons \Theta + \varepsilon + T$	—	—	—	480	[18]
	$\alpha\text{-Al} + \varepsilon \rightleftharpoons T + \text{Zn}$	—	—	—	275	[17, 18]
	$\alpha_2\text{-Al} \rightleftharpoons \alpha_1\text{-}\alpha + T + \text{Zn}$	—	—	—	270	[17]

Превращения в твердом состоянии имеют сложный характер и не всегда однозначно трактуются различными исследователями. На рис. 18 показано изотермическое сечение системы при 350°C, хорошо согласующееся с фазовыми равновесиями при этой температуре [4].

Медь — бериллий — никель

Диаграмма состояния системы Cu—Be—Ni изучена в области, богатой медью: до 4% (по массе) Be и 7% (по массе) Ni. Построены изотермические сечения при температурах 1015, 980, 915, 870, 820, 700 и 500 °C и изотермы солидуса, которые проходят параллельно квазибинарному сечению Cu—NiBe. На рис. 19 приведено изотермическое сечение этой системы при 820°C. В системе установлены следующие фазы: λ -твердый раствор на основе меди, β -твердый раствор на основе соединений CuBe и NiBe. Никель резко снижает растворимость бериллия в меди. Предельная растворимость NiBe в твердой меди при эвтектической температуре достигает 0,42% (по массе) Be, 2,83% (по массе) Ni; при понижении температуры до 500°C растворимость NiBe в меди уменьшается более чем в пять раз. Состав эвтектики близок к сплаву 4,6% (по массе) NiBe [1,0% (по массе) Be, 6,6% (по массе) Ni].

Медь — марганец — никель

При высоких температурах медь, марганец и никель образуют почти непрерывный ряд твердых растворов с ГЦК решеткой, который заканчивается вблизи марганцевого угла и отделен от твердого раствора меди и никеля в γ -Mn узкой двухфазной областью. При 1000°C двухфазная область, разделяющая однофазные области твердых растворов, проходит при 13...18 %

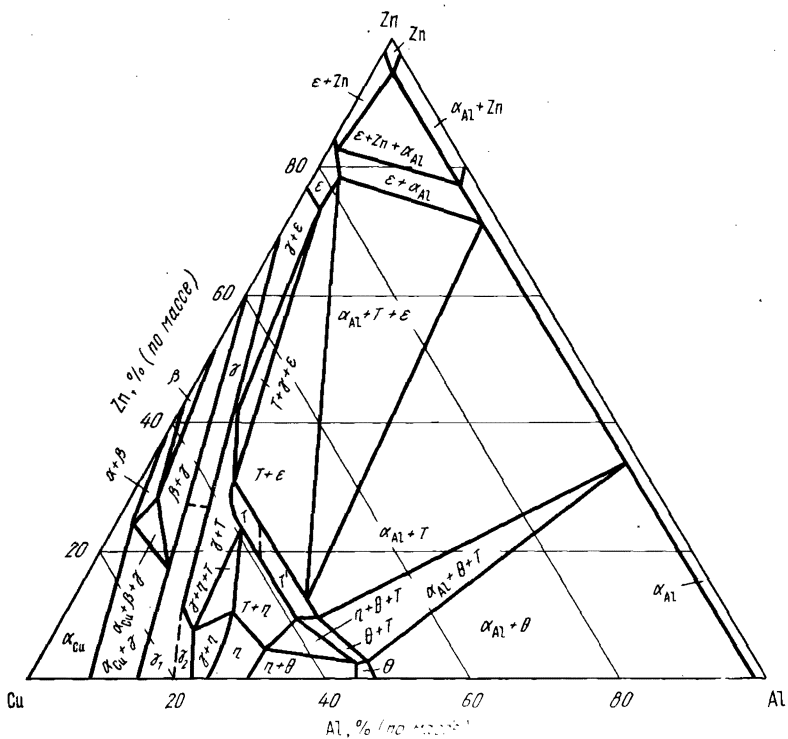


Рис. 18. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — алюминий — цинк при 350 °С

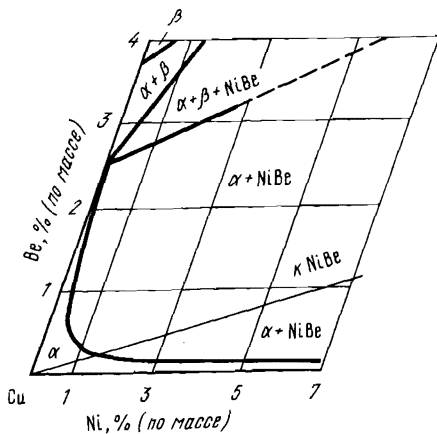


Рис. 19. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — бериллий — никель при 820 °С

(по массе) Mn. Твердый раствор меди, марганца и никеля с ГЦК решеткой при низких температурах распадается с образованием фазы MnNi — упорядоченный твердый раствор с гранцентрированной тетрагональной решеткой. На рис. 20 показано изотермическое сечение диаграммы состояния сплавов системы Cu—Mn—Ni при 450°С.

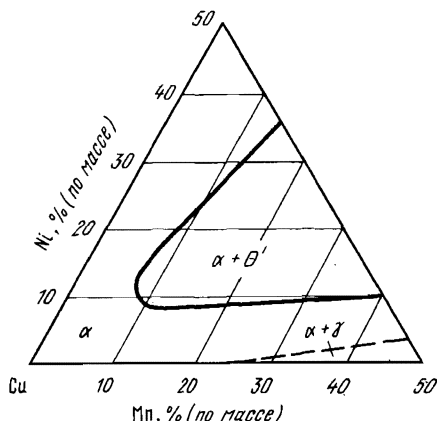


Рис. 20. Изотермическое сечение диаграммы состояния сплавов системы медь — марганец — никель при 450°С

Медь — кремний — марганец

Сплавы этой системы изучались в основном в области, богатой медью. В равновесии с твердым раствором на основе меди и в твердом состоянии находятся лишь фазы двойной системы Cu—Si или Si—Mn. В равновесии с медным твердым раствором при повышенных температурах и высоких концентрациях марганца находятся фазы на основе α -, β - и δ -модификаций марганца. В структуре сплавов, богатых медью, наряду с медным твердым раствором присутствует γ -фаза системы Cu—Si. Имеются данные о существовании в равновесии с твердым раствором на основе меди фазы системы Cu—Si и Mn_2Si при 450...550°С, фазы χ' системы Cu—Si и Mn_2Si при 650—800°С, а также фаз Mn_2Si , Mn_3Si_3 , MnSi и $MnSi_3$ (системы Si—Mn).

В системе имеются квазибинарные разрезы Cu₃Si—MnSi, Cu—Mn₃Si₃, Cu—MnSi. Для системы Cu—Si—Mn характерна значительная область твердого раствора на основе меди, сужающаяся при понижении температуры. На рис. 21 представлены

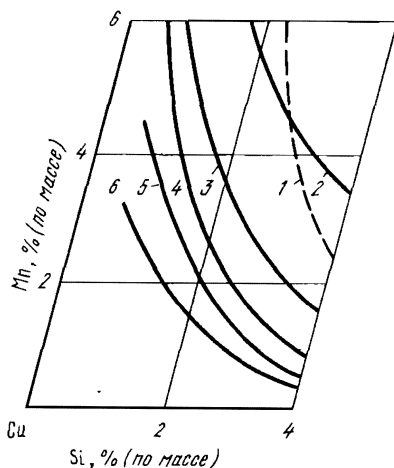


Рис. 21. Границы области твердого раствора на основе меди системы медь — кремний — марганец при температурах, °С:

1—900; 2—800; 3—700;
4—600; 5—500; 6—400

границы области твердого раствора при различных температурах. При 900°C в равновесии с твердым раствором на основе меди находится жидкая фаза [4].

Медь — кремний — цинк

При исследовании сплавов этой системы отмечается сложный характер фазового состава сплавов и протекающих реакций в твердом состоянии. В медном углу диаграммы состояния имеется значительная область твердого раствора, границы которого изменяются в зависимости от температуры. В работе [19] рассмотрена растворимость кремния и цинка в меди при различных температурах. Результаты этой работы представлены в виде изотермических сечений диаграммы при различных температурах на рис. 22.

Добавление кремния в сплавы Cu—Zn не изменяет температуры эвтектидной реакции $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$. При 625°C происходит реакция $\kappa + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. При понижении температуры до комнатной происходит превращение $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. При температуре 510°C происходит реакция, в которой участвуют фазы γ' и ε' . При добавлении цинка в систему Cu—Si температура перитектидного превращения $\alpha + \beta \rightleftharpoons \kappa$ понижается от 842 до 625°C, а эвтектидного — от 784 до 625°C. Температура же распада β -фазы понижается до 530°C, при добавлении 12% (ат.) Zn. Твердый раствор на основе соединения Cu₃Si претерпевает ряд полиморфных превращений в тройной системе.

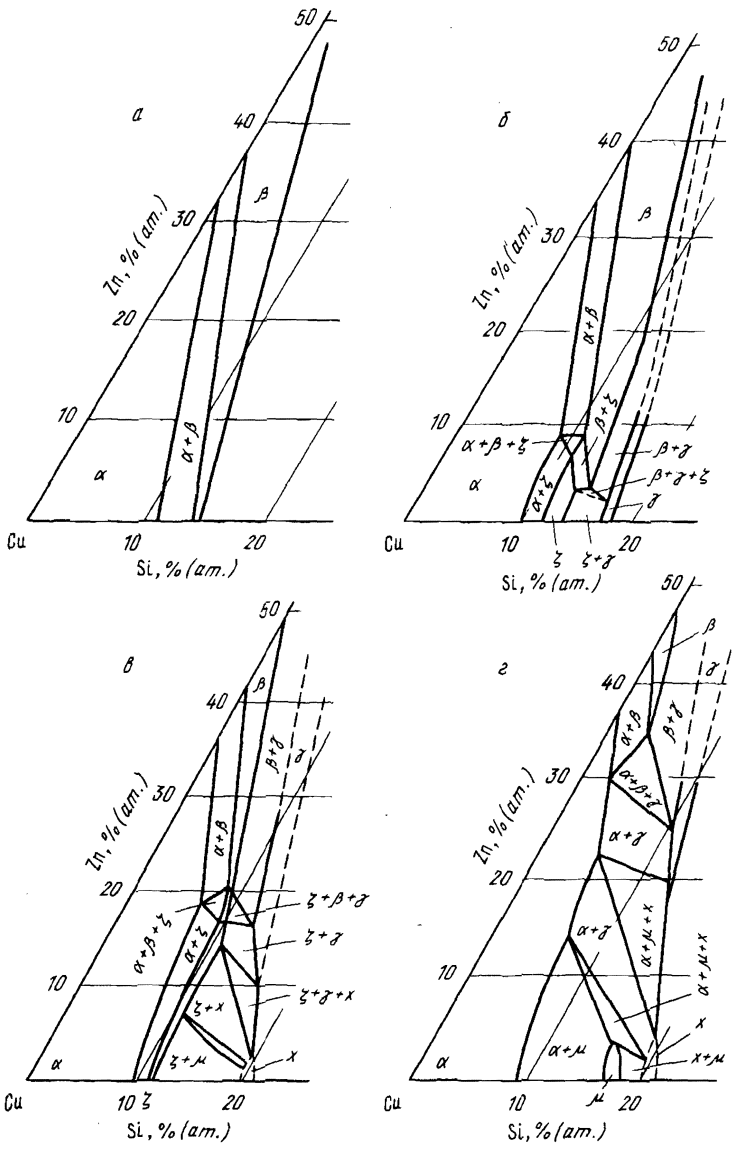


Рис. 22. Изотермические сечения диаграммы состояния системы медь — кремний — цинк при температурах, °С:

а — 847; б — 760; в — 600; г — 482

Медь — никель — олово

Диаграмма состояния этой системы построена в области, богатой медью, и представлена на рис. 23, а [4]. Как видно из диаграммы, в системе медь — никель — олово после отжига при 700°C в равновесии с твердым раствором Cu—Ni находятся фазы β и γ из двойной системы Cu—Sn . Трехфазная область $\alpha + \beta + \gamma$ является очень узкой. Проекция поверхности ликвидуса медного угла диаграммы приведена на рис. 23, б.

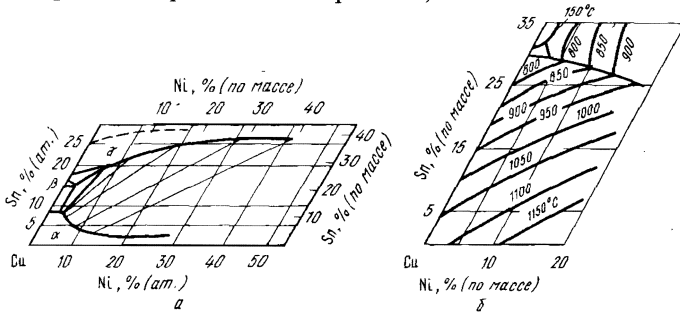


Рис. 23. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы медь — никель — олово при 700°C (а) и проекции поверхностей ликвидуса медного угла диаграммы (б)

Медь — никель — свинец

Диаграмма состояния системы медь — никель — свинец была исследована со стороны медь — свинец. Построена проекция поверхностей кристаллизации, которая показана на рис. 24. Здесь же приведены изотермы ликвидуса. В системе Cu—Pb существует широкая область несмешиваемости в жидком состоянии. В тройных сплавах область расслаивания в жидком состоянии значительно сокращается и в присутствии $\sim 2\%$ (по массе) Ni исчезает.

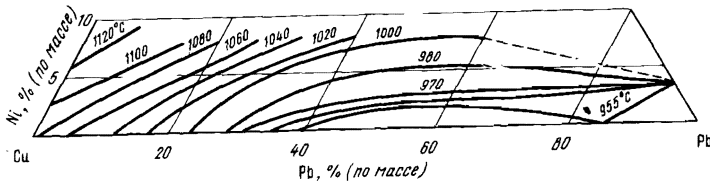


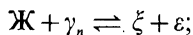
Рис. 24. Проекция поверхностей кристаллизации и изотермы ликвидуса диаграммы состояния системы медь — никель — свинец

Медь — никель — сурьма

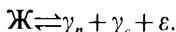
Диаграмма состояния изучена многими авторами довольно подробно. Обнаружено, что α - и β -фазы системы Ni—Sb образуют непрерывные твердые растворы с α - и β -фазами системы Cu—Sb. В тройной системе Cu—Ni—Sb не обнаружено промежуточных тройных соединений. При первичной кристаллизации образуется ряд фаз α , β , γ_n , γ_c , ξ и ε . Протекают следующие реакции: при 584°С и содержании, % (по массе): Cu 42,5; Sb 52,5; Ni 5 — реакция



при 620°С и содержании, % (по массе): Cu 0,1; Sb 97,9; Ni 2 — реакция



при 521°С и содержании, % (по массе): Cu 21,5; Sb 77; Ni 1,5 — реакция



В твердом состоянии в равновесии находятся фазы: α , β , γ_n , γ_c , δ_n , δ_c , Θ_n , Θ_c и η . Обнаружены 22 моновариантные реакции, из которых 15 эвтектоидных и 7 перитектоидных [4].

Медь — никель — фосфор

Диаграмма состояния была исследована в области, богатой медью. На рис. 25 приведены два сечения при постоянном содержании никеля 0,5 и 2 % (по массе). Фаза 2 *nd* является твердым раствором на основе Cu₃P, существующей в двойных сплавах Cu—P. На рис. 26 приведены изотермы солидуса и границы растворимости фосфора в твердом растворе на основе Cu—Ni при температурах 500, 600, 700 и 800°С [4].

Медь — олово — свинец

В системе Cu—Sn—Pb имеется широкая область несмешиваемости в жидком состоянии. Приведенная на рис. 27 система показывает уменьшение области несмешиваемости при повышении температуры. Критическая точка, отвечающая высокой температуре «купола» несмешиваемости (1130...1140°С), имеет состав, % (по массе): Cu 35; Pb 50; Sn 15 [4].

Медь — олово — цинк

Представлены области диаграммы, богатые медью. На рис. 28, а показаны области первичной кристаллизации твердого раствора на основе меди (α) и твердого раствора на основе β -фаз двойных систем Cu—Sn и Cu—Zn. В этой части системы сплавы в процессе кристаллизации не претерпевают превращений. При

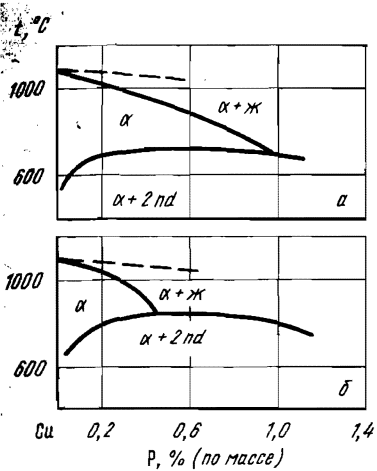


Рис. 25. Политермические сечения диаграммы состояния системы медь — никель — фосфор при 0,5 (а) и 2% (по массе) Ni (б)

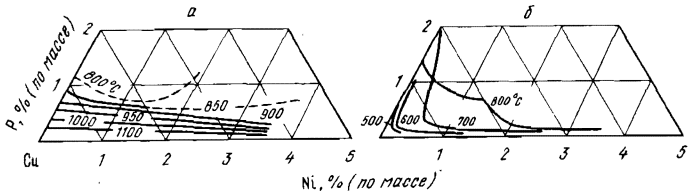


Рис. 26. Изотермы солидуса (а) и растворимости (б) в системе медь — никель — фосфор

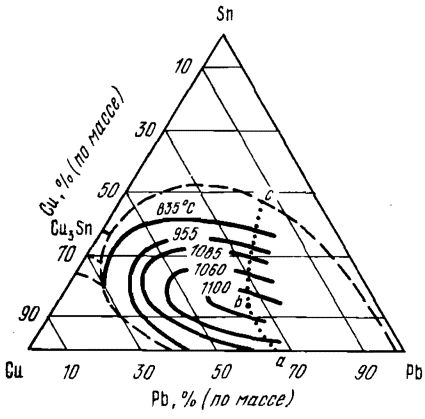


Рис. 27. Диаграмма состояния сплавов системы медь — олово — свинец

температуре 500°C в равновесии с твердым раствором на основе меди находится $\gamma(\text{Cu}-\text{Sn})$ и $\beta(\text{Cu}-\text{Zn})$. Пунктиром приведено положение границы $\alpha/\alpha+\gamma$ при 300°C [4] (рис. 28, б).

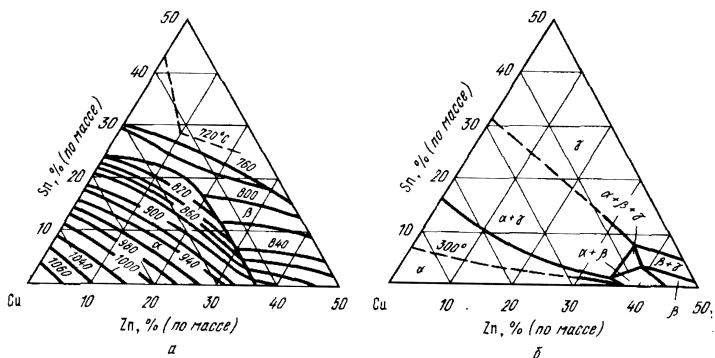


Рис. 28. Проекция поверхностей ликвидуса (а) и изотермическое сечение при 500°C (б) диаграммы состояния системы медь — олово — цинк

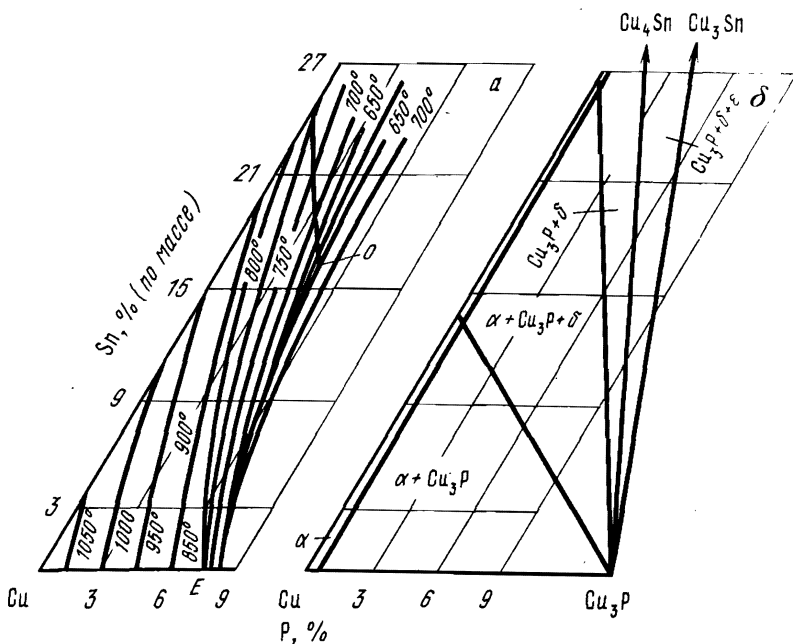


Рис. 29. Изотермы ликвидуса сплавов системы медь — олово — фосфор (а) и сечение диаграммы при 300°C (б)

Медь — олово — фосфор

Диаграмма состояния изучена в области концентраций, богатых медью. На рис. 29, а приведены изотермы ликвидуса, дана диаграмма плавкости. В изученной области диаграммы установлено превращение перитектического типа (точка 0) при 637 °С: $\text{Ж} + \alpha\text{-Cu} \rightleftharpoons \beta + \text{Cu}_3\text{P}$, где β — фаза двойной системы Cu—Sn. На рис. 29, б приведены изотермическое сечение системы при 300 °С. Фазы α , δ (Cu_4Sn) и ε (Cu_3Sn) являются фазами двойной системы Cu—Sn с увеличивающимся содержанием олова [4].

Медь — свинец — цинк

Диаграмма состояния построена почти полностью. Диаграмма состояния системы Cu—Pb—Zn характеризуется наличием широкой области несмешиваемости в жидком состоянии, а также отсутствием тройных соединений. На рис. 30 представлена диаграмма первичной кристаллизации сплавов системы. В табл. 6 даны сведения о превращениях в системе.

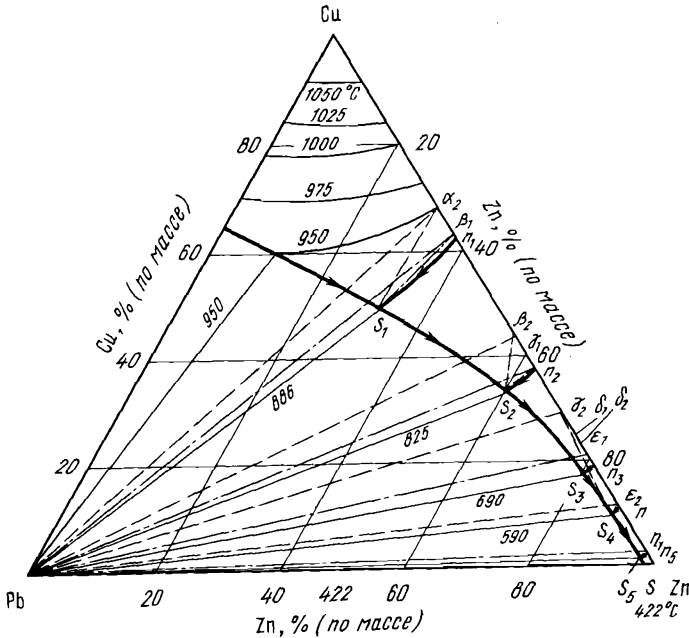


Рис. 30. Проекция поверхности кристаллизации сплавов системы медь — свинец — цинк

Таблица 6. Превращения в системе медь — свинец — цинк

Фаза	Pb, % (по массе)	Cu, % (по массе)	Zn, % (по массе)
$886\text{ }^\circ\text{C}, \text{Ж}_{S_1} + \alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_{S_1} + \beta_1$			
S'_1	96,8	2,1	1,1
S_1	19,0	49,0	32,0
α_2	—	68,0	32,0
β_1	—	63,0	37,0
$825\text{ }^\circ\text{C}, \text{Ж}_{S_2} + \beta_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_{S_2} + \gamma_1$			
S'_2	97,1	1,6	1,3
S_2	7,0	33,0	60,0
β_2	—	44,0	56,0
γ_1	—	39,0	61,0
$690\text{ }^\circ\text{C}, \text{Ж}_{S_3} + \gamma_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_{S_3} + \delta_1$			
S'_3	97,6	0,9	1,5
S_3	2,0	18,0	80,0
γ_2	—	30,0	70,0
δ_1	—	27,0	73,0
$590\text{ }^\circ\text{C}, \text{Ж}_{S_4} + \delta_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_{S_4} + \varepsilon_1$			
S'_4	97,8	0,5	1,7
S_4	1,0	10,0	89,0
δ_2	—	24,0	76,0
ε_1	—	21,0	79,0
$422\text{ }^\circ\text{C}, \text{Ж}_{S_5} + \varepsilon_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_{S_5} + \eta_1$			
S'_5	97,9	0,2	1,9
S_5	0,8	1,2	98,0
ε_2	—	13,0	87,0
η_1	—	2,7	97,3

4. Многокомпонентные диаграммы состояния сплавов на основе меди

Медь — алюминий — железо — марганец

Изучены сплавы этой системы со стороны медного угла с содержанием алюминия до 20, марганца до 15, железа до 5% (по массе) [20].

Интервал кристаллизации сплавов несколько возрастает при увеличении содержания марганца и алюминия. В структуре сплавов обнаружены фазы α , β и γ системы Cu—Al—Mn и новая фаза [Fe] при увеличении содержания железа до 1% (по массе). Фазы α , β и γ в четверной системе имеют более сложный состав. Построены сечения изотермических тетраэдров при 400,

500, 600, 700 и 850 °С для сплавов, содержащих 0,5; 1; 2,3; 5% (по массе) Fe.

Введение железа в сплавы Cu—Al—Mn вызвало значительное смещение фазовых областей. Железо стабилизирует α -фазу и тормозит образование β -твердого раствора. На рис. 31 приведены изотермические разрезы при 5% (по массе) Fe и различных температурах [4].

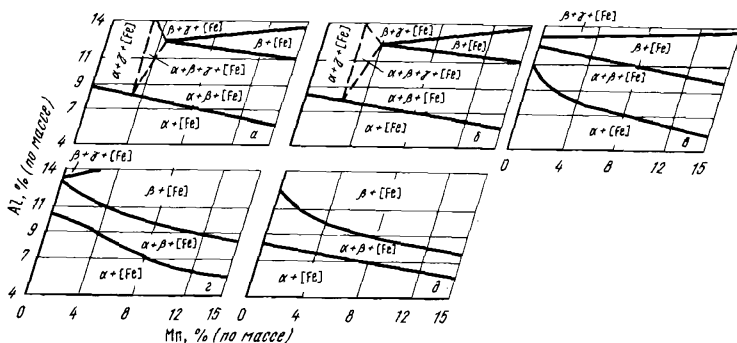


Рис. 31. Изотермические сечения диаграммы состояния системы медь — алюминий — железо — марганец с 5% (по массе) Fe при температурах, °С:

а — 400; б — 500; в — 600; г — 700; д — 850

Медь — алюминий — железо — никель

В этой системе изучены сплавы, богатые медью и алюминием. Исследования ликвидуса и солидуса сплавов и границы твердого раствора на основе меди показали, что железо повышает точки начала и конца затвердевания тройных сплавов системы Cu—Al—Ni, но в пределах до 1,5% (по массе) оно не оказывает заметного влияния на границы твердого раствора. Данные табл. 7 показывают границы существования α -твердого раствора на основе меди.

Фазовый состав медных сплавов с содержанием, % (по массе): Al 8...12, Ni 4...6, Fe 4...6 представляет собой α -, β -, δ -фазы и К-твердый раствор между соединениями AlNi и AlFe. Твердый раствор α на основе меди имеет неупорядоченную ГЦК структуру, β -фаза — неупорядоченную ОЦК структуру, δ -фаза — структуру типа γ -латуни и К-фаза — ОЦК структуру.

Сплавы, содержащие 8...9% (по массе) Al, состоят из α - и β -фаз, а при низких температурах — из α - и К-фаз. Сплавы с 10% (по массе) Al состоят из β -фазы при 1000 °С, в интервале температур 800—900 °С — из α -, β - и К-фаз, а при более низких

Таблица 7. Границы α -твердого раствора

Компонент сплава, % (по массе), медь --- остальное			$m_{\alpha\text{-тв. р-ра}}$, °C
Al	Ni	Fe	
2,10	4,40	1,53	625
4,35	4,56	1,38	710
6,60	4,50	1,44	760
8,93	4,60	1,32	860
2,45	4,32	3,66	635
4,36	4,26	3,57	725
8,58	4,30	3,60	875

температурах — из α - и K -фаз. Сплавы с 11...12% (по массе) Al представляют собой β -фазу при 1000 °C и изменяются через $\beta + K$ к $\alpha + \beta + K$ -структуре в интервале температур 800...600 °C, которая при понижении температуры сменяется на структуру $\alpha + K + \delta$. В области диаграммы с большим содержанием алюминия установлено, что соединение $FeCu_2Al_7$ растворяет 6,5% (по массе) Ni, замещающего железо, а соединение $NiCu_3Al_6$ растворяет 0,8% (по массе) Fe, замещающего никель. На рис. 32 приведены политермические сечения диаграммы Cu—Al—Fe—Ni при постоянном содержании никеля и железа в пределах 4...6% (по массе) [4].

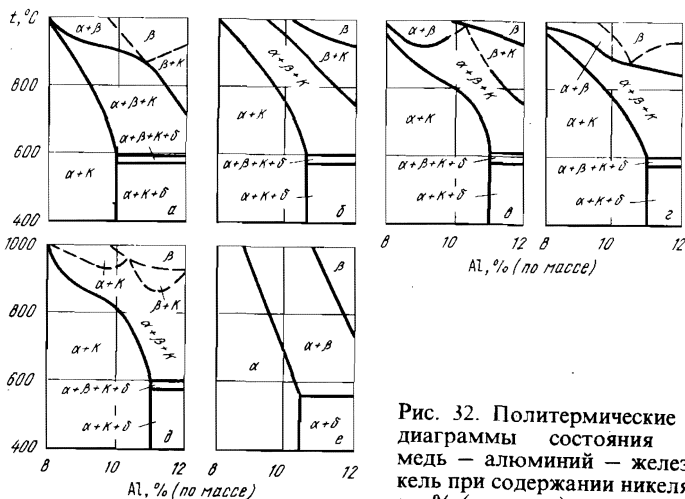


Рис. 32. Политермические сечения диаграммы состояния системы медь — алюминий — железо — никель при содержании никеля и железа, % (по массе):
 а — 4 Ni 4 Fe; б — 4 Ni 6 Fe; в — 5 Ni 5 Fe;
 г — 6 Ni 4 Fe; д — 6 Ni 6 Fe; е — 0 Ni 0 Fe

Медь — никель — олово — цинк

В системе Cu—Ni—Sn—Zn по кривым охлаждения определена температура ликвидуса сплавов в интервале 0...35% (по массе) Ni, 0...40% (по массе) Zn, при постоянном содержании олова 2,4 и 8% (по массе), остальное медь. Результаты представлены в виде проекций на сечения концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием олова — 2 и 8% (по массе) (рис. 33).

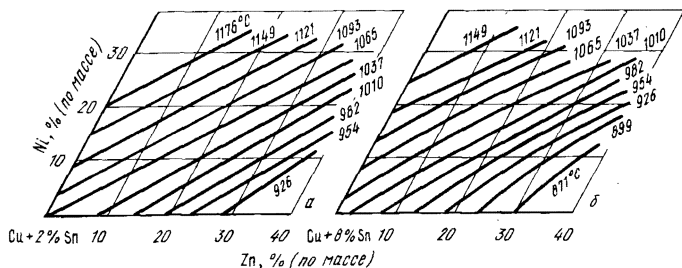


Рис. 33. Температуры плавления сплавов системы медь — никель — олово — цинк с постоянным содержанием олова 2 (а) и 8% (по массе) (б)

Медь — никель — свинец — цинк

На диаграмме состояния системы Cu—Ni—Pb—Zn по кривым охлаждения определена температура ликвидуса сплавов в интервале концентрации 0...35% (по массе) Ni, 0...40% (по массе) Zn при постоянном содержании свинца 5, 10 и 20% (по массе), остальное медь. Результаты представлены в виде проекций на сечения концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием свинца 5 и 20% (по массе) (рис. 34) [4].

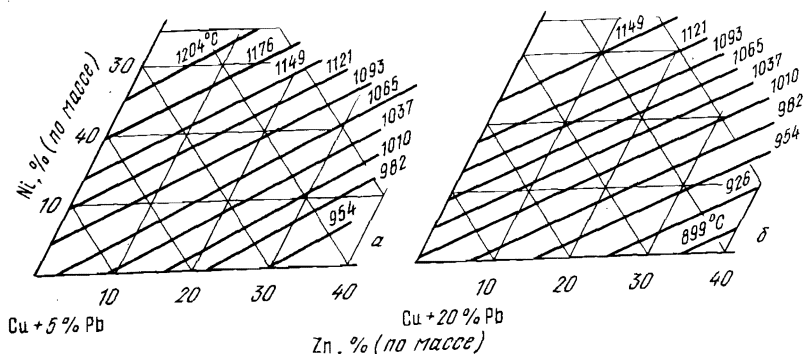


Рис. 34. Температуры плавления сплавов системы медь — никель — свинец — цинк с постоянным содержанием свинца 5 (а) и 20% (по массе) (б)

В системе Cu—Ni—Sn—Pb—Zn изучено изменение твердости литых сплавов от состава по сечениям концентрационного пятиугольника с постоянным содержанием никеля 20% (по массе), свинца 0, 5 и 10% (по массе) и переменным содержанием олова 0...8 и цинка 0...30% (по массе).

Установлено, что олово увеличивает твердость, а цинк практически ее не изменяет, свинец же уменьшает твердость сплавов [4].

5. Взаимодействие меди и ее сплавов с кислородом, водородом

Диаграмма состояния системы медь — кислород

Диаграмма состояния меди с кислородом [до 60% (ат.) O₂] по обобщенным литературным данным [21, 22] приведена на рис. 35,а. В системе существуют следующие фазы: твердый раствор на основе меди — до 0,03% (ат.) O₂ при 1066 °С, Cu₂O при 33,3% (ат.) O₂, Cu₄O₃ при 42,9% (ат.) O₂. На рис. 35,б показана диаграмма состояния этой системы в координатах lg p_{O₂} — T, где p_{O₂} — парциальное давление кислорода, Па; T — температура, К. Эта диаграмма позволяет судить о стабильности различных фаз: твердого раствора на основе меди — Cu(c), Cu₂O(c) — куприта, CuO(c) — тенорита. При нагреве на воздухе (lg p_{O₂} = -0,67) CuO диссоциирует при 1031 °С с образованием Cu₂O, которая плавится конгруэнтно при 1134 °С.

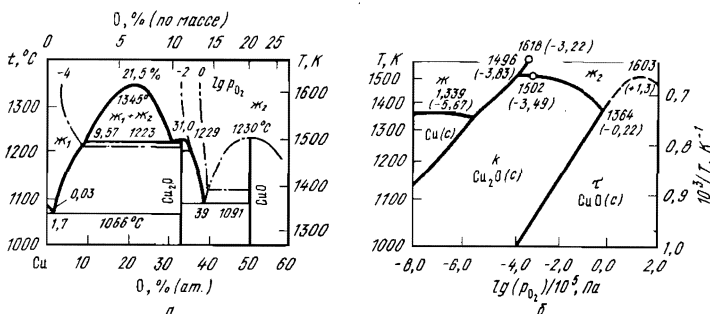


Рис. 35. Диаграмма состояния сплавов системы медь — кислород

Кислород в меди и медных сплавах [23]

Растворение кислорода в меди можно описать уравнением



Константа равновесия реакции окисления

$$K_T = a_O / p_{O_2}^{1/2} = f_O C_O / p_{O_2}^{1/2}, \quad (2)$$

где a_o , f_o — активность и коэффициент активности кислорода в меди соответственно; C_o — концентрация кислорода, % (ат.).

Коэффициент активности кислорода f_o° уменьшается с увеличением концентрации кислорода и понижением температуры расплава. В соответствии с полученными экспериментальными данными значения f_o° можно определить из следующего выражения:

$$\lg f_o^\circ = (-630/T + 0,327)[\%O]. \quad (3)$$

В сплавах меди активность кислорода отличается от его активности в чистой меди. Активность кислорода в медных сплавах зависит от сродства элементов или примесей к кислороду (рис. 36) [23]. Большинство элементов, входящих в состав медных сплавов, снижает активность кислорода в расплавах. В спла-

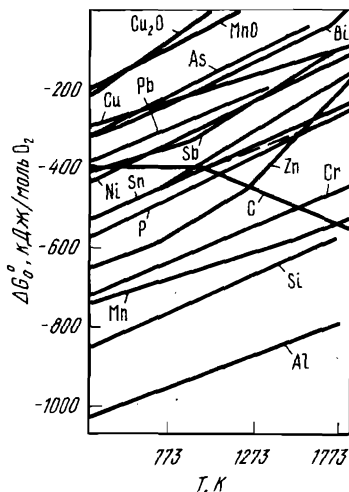


Рис. 36. Зависимость стандартных термодинамических потенциалов образования сплавов в меди от температуры

вах, содержащих элементы, обладающие высоким сродством к кислороду (Al, Si, Mn), активность кислорода очень мала [$\sim 10^{-6}\%$ (ат.)]. Сплавы, содержащие элементы с меньшим сродством к кислороду (Zn, Fe, Sn, Co, Pb), имеют большее количество кислорода, и его активность составляет $10^{-2} \dots 10^{-5}\%$ (ат.). В реальных условиях ведения плавки [при содержании кислорода в меди менее 0,4% (по массе)] коэффициент активности кислорода, учитывающий отклонение системы Cu—O от закона Генри, может быть принят равным единице. В конечном виде активность кислорода в сплаве меди с каким-либо компонентом X_i описывается выражением:

$$\lg a_o = \lg f_o^{X_i} + \lg [\%O], \quad (4)$$

где $f_o^{X_i}$ — коэффициент активности кислорода, учитывающий влияние элемента; [%O] — концентрация кислорода, % (по массе).

Для сравнительной оценки влияния различных элементов на активность кислорода в сплавах пользуются показателями параметров взаимодействия [O] и X_i при определенных температурах T :

$$e_o^{X_i} = [\partial \lg f_o X_i / \partial X_i]_{X_i \rightarrow 0, T}, \quad (5)$$

где $e_o^{X_i}$ — параметр взаимодействия при концентрации [O], % (по массе).

Параметр взаимодействия и коэффициент активности (которые имеют одни и те же знаки) могут иметь положительные и отрицательные значения в зависимости от природы X_i . На основе формулы (5) коэффициент активности кислорода в бинарном сплаве меди с X_i можно определить по соотношению

$$\lg f_o^{X_i} = e_o^{X_i} [\% X_i]. \quad (6)$$

Это выражение тем точнее, чем ближе сплав к разбавленным растворам.

На рис. 37 приведены экспериментальные данные о влиянии некоторых элементов на активность кислорода в меди.

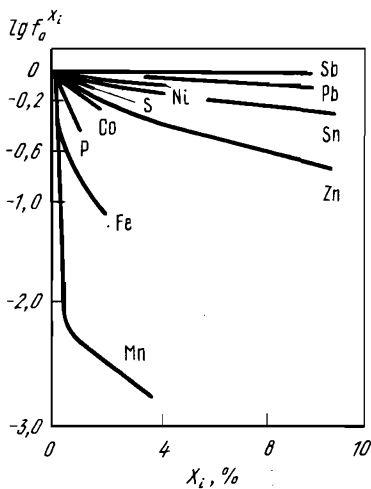


Рис. 37. Влияние элементов X_i на активность кислорода в меди при 1423 К

Данные в виде параметров взаимодействия и коэффициентов активности позволяют оценить влияние каждого компонента X_i

на активность кислорода в бинарных сплавах $\text{Cu}-\text{X}_i$. В табл. 8 приведены активности кислорода a_{O} в бронзах [23].

Таблица 8. Активность кислорода в бронзах при 1473 К

Марка бронзы	a_{O}	Марка бронзы	a_{O}
Бр.О10	0,0180	Бр.О8Ц4	0,0010
Бр.О10С5	0,0160	Бр.О9Н3Ц1	0,0025
Бр.О8С12	0,0140	Бр.О5Ц15С5	0,0007
Бр.О1С22	0,0155	Бр.О8Ц4С3	0,0008
Бр.О11Н4С3	0,0115	Бр.О3Ц7С5Н1	0,0005
Бр.О10Ц2	0,0015		

В бронзах, не содержащих цинка, активность кислорода относительно заметна (0,01...0,02), поэтому эти бронзы необходимо тщательно раскислять, а оловянно-цинковые бронзы содержат очень мало кислорода ($a_{\text{O}}=0,001 \div 0,002$), что свидетельствует о заметной раскислительной способности цинка в бронзах.

Раскисление сплавов меди

Экспериментальные значения активности кислорода в сплавах меди позволяют сделать количественную оценку раскислительной способности элементов по отношению к меди [23]. С увеличением содержания элементов Pb, Ni, Sn, Zn, P, Mn, Cr, В, Fe, Со и других активность кислорода в меди линейно уменьшается. Выделяются сильные раскисляющие способности углерода, фосфора, железа, марганца, хрома, бора, бериллия в меди. К раскислителям меди предъявляются следующие требования.

1. Сродство к кислороду у раскислителя R должно быть выше, чем у меди, т. е. $\Delta G_{RO} > \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}$.
2. Раскислитель не должен отрицательно влиять на свойства меди, в первую очередь на его механические свойства.
3. Продукт раскисления (оксид RO или другое соединение) должен хорошо удаляться из металла.
4. Раскислитель должен быть дешевым, недефицитным, легко вводиться в расплав.

При плавке медных сплавов, используемых для ювелирного и художественного литья, фосфор — наиболее часто применяемый раскислитель [в виде фосфористой меди, содержащей 7...11% (по массе) P]. Он хорошо растворяется в меди с образованием шлаковой фазы состава $x \text{Cu}_2\text{O} \cdot y \text{P}_2\text{O}_5$.

Практика многолетней работы показывает целесообразность использования для раскисления небольших присадок фосфора (0,01...0,1%) почти для всех сплавов меди. Изменение вязкости и поверхностного натяжения оказывает благоприятное влияние на литейные свойства расплава.

Важность раскисления сплавов меди имеет практическое значение при последующей обработке отливок. В меди, раскисленной фосфором, окисный слой независимо от температуры его образования отслаивается легче. В то же время установлено, что ряд элементов (Be, Mg, Al) сильно замедляют окисление меди из-за образования барьерного защитного слоя, тормозящего диффузию кислорода внутрь металла [24]. Заметно замедляют окисление меди кадмий и кремний, а также цинк и олово, но в больших концентрациях. Все это необходимо учитывать при изготовлении отливок из сплавов меди.

Диаграмма состояния системы медь — водород

Экспериментально определены фазовый состав и растворимость водорода в меди [25]. На рис. 38 приведена диаграмма состояния системы медь — водород при давлении водорода 100 мПа. Растворимость водорода в меди зависит от температуры и давления и может быть рассчитана по уравнению

$$S_{\text{H}}^{\text{II}} = 52 \sqrt{p_{\text{H}_2}} \exp(-8950/RT), \quad (7)$$

где S_{H}^{TB} — растворимость водорода в твердой меди, см³/100 г;
 p_{H_2} — парциальное давление водорода, мПа; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, К.

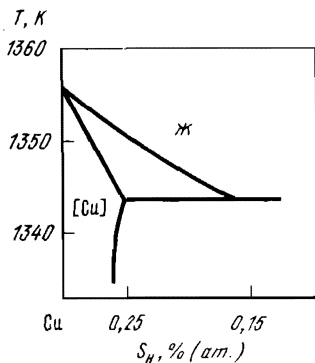


Рис. 38. Диаграмма состояния сплавов системы медь — водород при давлении водорода 100 мПа

Водород, растворяясь в меди и сплавах на основе меди, отрицательно влияет на их свойства. Растворимость водорода в жидкой меди в широком интервале температур носит экспоненциальный характер. Процесс растворения водорода в системах $\text{Cu}-X_i$ можно выразить уравнением

$$^{1/2}\text{H}_2 \text{ (газ)} = [\text{H}] \text{ (в жидком сплаве Cu}-X_i). \quad (8)$$

Константа равновесия процесса

$$K_p = a_{\text{H}}^{X_i} / p_{\text{H}_2}^{1/2} = f_{\text{H}}^{\text{H}} f_{\text{H}}^{X_i} [\text{H}]_{\text{Cu}-X_i} / p_{\text{H}_2}^{1/2} = f_{\text{H}}^{X_i} [\text{H}]_{\text{Cu}-X_i} / p_{\text{H}_2}^{1/2}, \quad (9)$$

где $f_{\text{H}}^{X_i}$ — коэффициент активности водорода в сплаве $\text{Cu}-X_i$ при постоянных (одинаковых) температурах и давлении; $[\text{H}]_{\text{Cu}-X_i}$ — растворимость водорода в сплаве $\text{Cu}-X_i$.

Коэффициент активности $f_{\text{H}}^{X_i}$ рассчитывают по уравнению

$$f_{\text{H}}^{X_i} = [\text{H}]_{\text{Cu}} / [\text{H}]_{\text{Cu}-X_i}. \quad (10)$$

где $[\text{H}]_{\text{Cu}}$ — растворимость водорода в чистой меди.

Растворимость водорода в многокомпонентных сплавах можно рассчитывать по формуле, предложенной К.Вагнером [26]:

$$\lg [\text{H}]_{\text{спл}} = \lg [\text{H}]_{\text{Cu}} - \sum e_{\text{H}}^{X_i} X_i, \quad (11)$$

где $[\text{H}]_{\text{спл}}$ — растворимость водорода в сплавах, $\text{см}^3/100 \text{ г}$, при расчетной температуре и $p_{\text{H}_2} = 0,101 \text{ МПа}$; $[\text{H}]_{\text{Cu}}$ — растворимость водорода в чистой меди, $\text{см}^3/100 \text{ г}$, при расчетной температуре и $p_{\text{H}_2} = 0,101 \text{ МПа}$; $e_{\text{H}}^{X_i}$ — параметры взаимодействия при расчетной температуре и $p_{\text{H}_2} = 0,101 \text{ МПа}$; X_i — содержание легирующих компонентов, % (по массе).

Равновесную расчетную растворимость при меньших, реальных парциальных давлениях можно определить по выражению Сивертса: $[\text{H}] = K_{\text{H}_2} (p_{\text{H}_2})^{1/2}$, где $K_{\text{H}_2} = [\text{H}]_{\text{спл}}$ при расчетной температуре и $p_{\text{H}_2} = 0,101 \text{ МПа}$; p_{H_2} — реальное парциальное давление водорода в плавильной атмосфере.

Легирующие элементы в меди могут понижать, повышать или существенно не изменять величину растворимости кислорода в сплавах. Влияние элементов на растворимость водорода в жидкой меди показано на рис. 39 [23]. В системах медь — никель, медь — марганец, медь — железо с увеличением содержания легирующих элементов в сплаве растворимость водорода возрастает. В чистом марганце и никеле растворимость водорода значительно больше, чем в меди. В сплавах медь — никель [до 9% (по массе) Ni] и сплавах медь — марганец [до 18% (по массе) Mn] и в области давлений до 0,101 МПа соблюдается уравнение

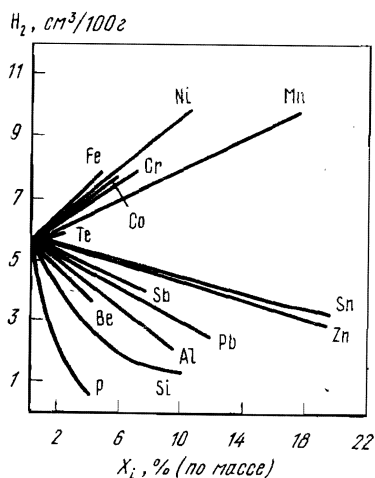


Рис. 39. Влияние элементов на растворимость водорода в жидкой меди при $T=1423$ К и $p_{H_2}=0,101$ МПа

Сивертса. В сплавах медь — кремний, медь — олово, медь — цинк, медь — свинец растворимость водорода уменьшается. Исследованы следующие концентрационные интервалы, % (по массе): Si — до 10, олова — до 70, цинка — до 27, свинца — до 35. Свинец снижает растворимость водорода в меди особенно заметно в интервале концентраций 1...5%. Установлено также, что алюминий уменьшает растворимость водорода в сплавах с медью [23].

Глава II. ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ

Научные основы в области металлургии металлов и сплавов, заложенные русскими учеными П.П. Аносовым и А.С. Лавровым, Д.К. Черновым, были продолжены советскими учеными А.А.Бочваром, А.М. Корольковым и другими, которые развили прежние теории, а также провели основополагающие исследования взаимосвязи литейных характеристик и вида диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство. В частности, важную практическую значимость имеют работы А.А. Бочвара, в которых установлена закономерность изменения объема усадочных пор и раковин в зависимости от состава для сплавов эвтектического типа.

В соответствии с разработанной учеными теорией литейные свойства двух- и трехкомпонентных сплавов можно оценить по положению их на диаграмме состояния. Построение кривых со-

став — литейные свойства в совокупности с диаграммой состояния является основой работ, в которых определены закономерности изменения литейных свойств. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что для оценки литейных свойств материала необходимо учитывать комплекс характеристик, не отдавая предпочтения ни одной из них. К таким характеристикам можно отнести физические, физико-химические свойства металлов и сплавов, технологические свойства и основные из них — литейные.

К литейным свойствам сплавов можно отнести жидкотекучесть, линейную и объемную усадки, трещиностойкость, поверхностное натяжение, вязкость.

1. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение является проявлением свободной поверхностной энергии и непосредственно связано с жидким состоянием вещества. Существуют многочисленные теории поверхностного натяжения, описывающие взаимосвязь различных параметров структуры вещества и позволяющие оценить эти свойства. Наиболее простой и хорошо согласующейся с экспериментальными результатами является зависимость, отражающая взаимосвязь поверхностного натяжения с плотностью и атомной массой вещества (формула С.Н. Задумкина): $\sigma = \alpha D/A$, где D — плотность, A — атомная масса, α — коэффициент, равный $7,87 \cdot 10^3$ мДж/м² и характеризующий взаимосвязь поверхностного натяжения, работы выхода и атомного радиуса; $\sigma = 444,5 \varphi / R^2 - 110$ мДж/м², где φ — работа выхода электронов, R — атомный радиус (формула Л.Л. Кунина).

Анализ экспериментальных данных показывает, что поверхностное натяжение жидкого металла уменьшается с увеличением атомного объема (рис. 40). Атомные объемы даны с учетом изменения плотности при нагреве и переходе в жидкое состояние [27]. Литературные данные об экспериментальном определении величины поверхностного натяжения в зависимости от состава сплава и вида диаграммы состояния крайне ограничены и не позволяют делать обобщающих выводов.

Исследования ряда сплавов на основе алюминия, магния, цинка не позволили обнаружить какой-либо связи между изменением поверхностного натяжения жидких сплавов и теми элементами диаграммы состояния, которые описывают величину взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Так, при введении в жидкий алюминий цинка и серебра, которые хорошо растворяются в алюминии в твердом состоянии, а также при введении меди, никеля и железа, которые мало растворяются

$\sigma, \text{H/л}$

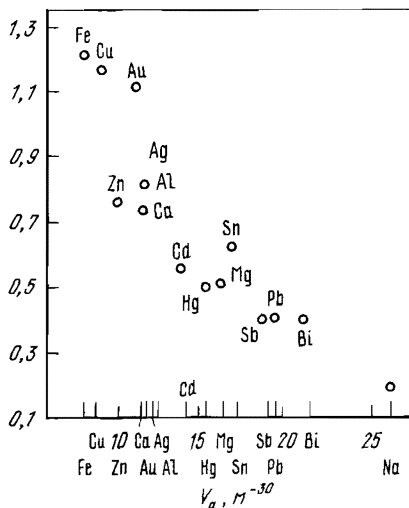


Рис. 40. Зависимость поверхностного натяжения жидких металлов от их атомного объема

в алюминии, не наблюдалось заметного уменьшения величины поверхностного натяжения жидких растворов. Сурьма же, практически не растворимая в жидком алюминии, и литый резко снижают поверхностное натяжение алюминиевых растворов [27].

Возникновение химических соединений приводит к перегибу

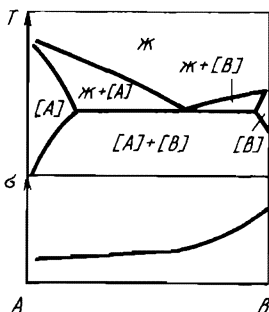


Рис. 41. Изменение поверхностного натяжения сплавов системы эвтектического типа

на кривой изменения поверхностного натяжения в зависимости от состава. Наиболее исследованы простые двойные диаграммы состояния эвтектического типа. Изотермы поверхностного натяжения сплавов подобных систем имеют монотонный характер, например, в системах олово — сурьма, цинк — олово и др. (рис. 41). Величина поверхностного натяжения сплавов системы медь — сера уменьшается довольно резко с увеличением содержания серы. Так, при содержании 0,83% S поверхностное натяжение сплавов составляет 555 мДж/м², а чистой меди σ — 1060...1370 мДж/м².

При разработке материалов с повышенными литейными характеристиками и мелкозернистой структурой отливок широко используется легирование сплавов поверхностно-активными добавками, которые снижают поверхностное натяжение сплава, увеличивая его литейные свойства.

Довольно часто введение поверхностно-активных добавок оказывает и модифицирующее действие, измельчая кристаллическую структуру сплавов. Наличие в жидкости поверхностно-активных веществ вызывает появление адсорбционных слоев на гранях кристаллов, уменьшает скорость роста отдельных граней кристаллизационных центров, а также изменяет условия срастания кристаллов. В качестве модификаторов используют поверхностно-активные металлы (добавки), которые имеют низкое поверхностное натяжение. Как правило, это металлы с низкой температурой плавления, а также некоторые соли и оксиды.

Поверхностную активность вещества относительно какого-либо раствора можно оценить на основе уравнения Гиббса, которое дает возможность вычислить избыток растворенного вещества, адсорбирующегося на 1 см^2 поверхности из раствора различной концентрации:

$$\Gamma = -(c/RT) (d\sigma/dc).$$

Отсюда следует, что если $d\sigma/dc < 0$, т.е. если поверхностное натяжение с увеличением концентрации убывает, то адсорбция положительна ($\Gamma > 0$) и растворенное вещество поверхностно-активно.

Методы определения поверхностного натяжения

Существует ряд методов определения поверхностного натяжения: методы лежащей капли, максимального давления в пузырьке, висячей капли и отрыва капли от стержня. Эти методы довольно полно и подробно описаны в работе [28]. Наиболее часто для исследования поверхностного натяжения жидких металлов используют метод максимального давления. Сущность метода заключается в том, что в расплав через трубку небольшого диаметра (\sim мм) подают газ, когда радиус пузырька превысит радиус трубки, пузырек отрывается от кончика капилляра. Равновесие соответствует равенству диаметров пузырька газа и капилляра. Величину поверхностного натяжения вычисляют по формуле

$$\sigma = (gr/2)dh_\sigma,$$

где g — ускорение силы тяжести; r — радиус капилляра; d — удельный вес испытуемого расплава; h_σ — приведенная высота, вычисляемая по формуле $h_\sigma = [(h_m d_m/d) - h]$, где d_m — удельный вес монометрической жидкости, h_m — показание высоты этой жидкости, d — удельный вес испытуемого жидкого расплава, h — глубина погружения (трубки).

Поверхностное натяжение сплавов меди

Сплавы системы медь — олово [29, 30]. Как показано на рис. 42, олово в меди ведет себя как поверхностно-активный элемент; с повышением температуры поверхностное натяжение сплавов медь — олово снижается, т.е. $d\sigma/dT$ имеет отрицательное значение. Имеются данные о том, что в интервале 973...1473 К поверхностное натяжение сплавов этой системы не изменяется от температуры.

Сплавы системы медь — цинк. На рис. 43 показано изменение величины поверхностного натяжения сплавов системы медь — цинк по данным работы [23]. При содержании цинка в сплаве до 30% (по массе) он проявляет себя как инактивный элемент. При содержании цинка более 32% (по массе) наблюдается точка перегиба и поверхностное натяжение начинает уменьшаться. Наличие перегиба на кривой объясняется изменением структурного строения жидкого расплава в области соединения CuZn .

σ , мДж/м²

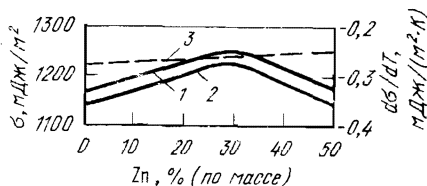
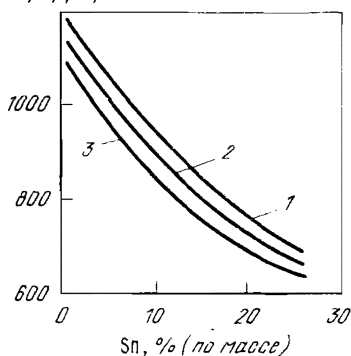


Рис. 42. Поверхностное натяжение при 1373 (1), 1473 (2), 1573 К (3) сплавов системы медь — олово

Рис. 43. Поверхностное натяжение при 1373 (1), 1473 К (2) и его температурный коэффициент (3) сплавов системы медь — цинк

Сплавы системы медь — свинец. Поверхностное натяжение сплавов меди со свинцом, измеренное при температуре 1473 К, показывает, что свинец активно воздействует на это свойство меди. На рис. 44 показано изменение поверхностного натяжения сплавов меди со свинцом по данным работы [23].

Наблюдается резкое снижение величины поверхностного натяжения меди при концентрации 0,5...5% (по массе) свинца в меди, которое прекращается уже при содержании 8...9% (по массе)

свинца и практически не изменяется вплоть до эвтектического состава. С повышением температуры поверхностное натяжение сплавов системы медь — свинец уменьшается. Авторы [31] определяли поверхностное натяжение сплавов системы медь — свинец при концентрации 0,005; 0,04; 0,7; 4,175; 27,93; 29,7; 90,66% (по массе) свинца. Оно составило 1264; 1148; 1045; 770; 485; 475; 405 мДж/м² соответственно при 1373 К, что не противоречит результатам, представленным на рис. 44.

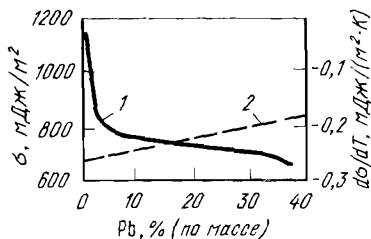


Рис. 44. Поверхностное натяжение при 1473 К (1) и его температурный коэффициент (2) сплавов системы медь — свинец

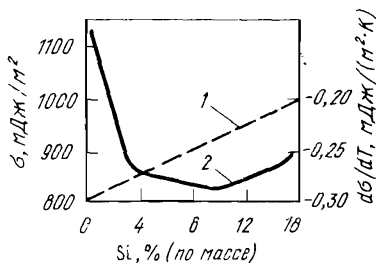


Рис. 45. Поверхностное натяжение при 1473 К (1) и его температурный коэффициент (2) сплавов системы медь — кремний

Такой характер изменения величины поверхностного натяжения свидетельствует о высокой степени насыщения свинцом поверхностных слоев медно-свинцового расплава уже при небольшом его содержании в сплаве.

Сплавы системы медь — кремний. Поверхностное натяжение сплавов системы медь — 0,18% (по массе) Si приведено на рис. 45. Кремний снижает поверхностное натяжение меди, особенно сильно при концентрации кремния до 4% (по массе) [23]. Перегиб на кривой, отвечающий увеличению поверхностного натяжения, соответствует содержанию ~12% (по массе) Si в сплаве и объясняется присутствием в расплавах группировок Cu—Si с сильными химическими связями, которые слабо взаимодействуют с группировками Cu—Cu (и возможно Si—Si) и поэтому вытесняются в поверхностные слои и особенно интенсивно в низкремниевых сплавах. Величина $d\sigma/dT$ расплавов имеет отрицательное значение (рис. 45).

Сплавы системы медь — алюминий. Поверхностное натяжение меди уменьшается от добавок алюминия (рис. 46) [32]. При концентрации алюминия, соответствующей образованию фазы Cu_3Al , на кривой наблюдается перегиб. Наличие горизонтального участка при содержании алюминия в интервале 5...12% (по массе) наблюдалось и другими исследователями. Эксперимен-

тальные сложности при определении поверхностного натяжения из-за постоянного присутствия на поверхности расплава оксидной пленки Al_2O_3 обуславливает различную точность полученных разными авторами данных. Однако наличие такого участка по аналогии с результатами, полученными на других системах (например, $Ag-Al$), можно считать достоверным [23]. Температурный коэффициент поверхностного натяжения в зависимости от состава приведен на рис. 46.

Сплавы системы медь — никель. Величины поверхностного натяжения расплавов системы медь — никель при температурах 1473 и 1773 К представлены на рис. 47, а температурный коэффициент поверхностного натяжения в зависимости от состава — на рис. 47. Поверхностное натяжение меди увеличивается при введении в нее никеля. С увеличением температуры поверхностное натяжение расплавов системы медь — никель понижается [23, 33].

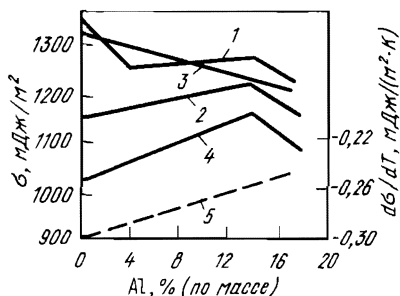


Рис. 46. Поверхностное натяжение при 1373 (1), 1473 (2), 1523 (3), 1773 К (4) и его температурный коэффициент (5) сплавов системы медь — алюминий

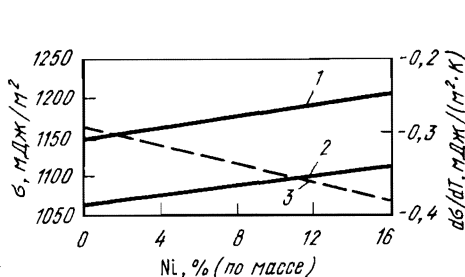


Рис. 47. Поверхностное натяжение при 1473 (1), 1773 К (2) и его температурный коэффициент (3) сплавов системы медь — никель

Сплавы системы медь — марганец. Поверхностное натяжение расплавов медь — марганец практически не изменяется (рис. 48) во всем исследованном интервале концентраций [до 40% (по массе) Mn]. С повышением температуры поверхностное натяжение сплавов системы медь — марганец снижается [23].

Сплавы системы медь — железо. Поверхностное натяжение сплавов системы медь — железо приведено на рис. 49 по данным [23]. Изотермы поверхностного натяжения при содержании железа до 10% (по массе) показывают, что железо в количестве до 4% (по массе) практически не изменяет поверхностное натяжение меди, затем при повышении содержания железа оно начинает плавно возрастать. При повышении температуры поверхностное

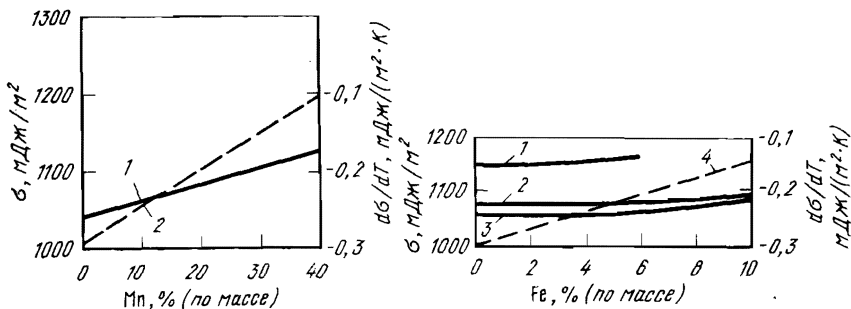


Рис. 48. Поверхностное натяжение (1) и его температурный коэффициент (2) сплавов системы медь — марганец

Рис. 49. Поверхностное натяжение при 1473 (1), 1673 (2), 1773 К (3) и его температурный коэффициент (4) сплавов системы медь — железо

натяжение расплавов понижается во всем исследованном интервале концентраций.

Сплавы системы медь — фосфор. Поверхностное натяжение расплавов медь — фосфор, по данным [23], приведено на рис. 50. Поверхностное натяжение меди наиболее интенсивно снижается при концентрации 0,01...0,03% (по массе) P. Дальнейшее повышение содержания фосфора практически не влияет на поверхностное натяжение расплава меди. Поверхностно-активные свойства фосфора в меди объясняются наличием на поверхности расплавов сильно связанных группировок соединения Cu_3P .

Сплавы системы медь — сурьма. Изменение величины поверхностного натяжения меди с содержанием сурьмы до 12% (по массе) показано на рис. 51 [23]. Сурьма относительно меди

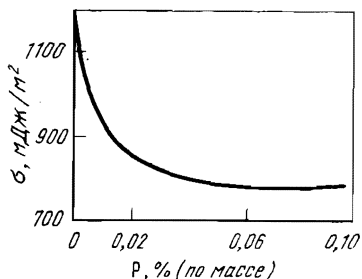


Рис. 50. Поверхностное натяжение сплавов системы медь — фосфор при 1473 К

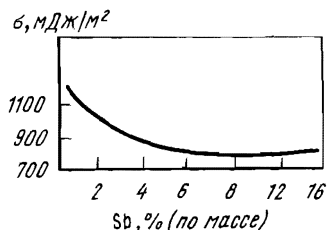


Рис. 51. Поверхностное натяжение сплавов системы медь — сурьма при 1473 К

является поверхностно-активным элементом. Наиболее сильно сурьма снижает поверхностное натяжение меди при содержании ее в расплаве до 3% (по массе).

2. Вязкость жидких расплавов

Вязкость жидких расплавов описывается соотношением внешних сил, вызывающих движение жидкости, и сил, стремящихся вернуть смещенные слои жидкости в положение равновесия вследствие внутреннего трения. На основе этих представлений коэффициент вязкости, характеризующий соотношение этих сил, вычисляется по формуле

$$\eta = F/S(dv/dy), \quad (12)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, или динамическая вязкость жидкости, Па·с; f — внешняя сила; S — площадь смещающегося слоя; dv/dy — градиент скорости сдвига слоев.

Кинематическая вязкость, m^2/c , определяется по формуле $\nu = \eta/d$, где d — плотность жидкости.

Строение жидких металлов хорошо коррелирует с кривыми вязкость — температура. Уменьшение вязкости с ростом температуры объясняется ослаблением сил межатомного взаимодействия, что особенно заметно при температурах, близких к точке плавления металлов. Причем наиболее резко изменяется вязкость вблизи точки плавления, так как именно в этом температурном интервале происходит изменение в структуре жидкости, связанное с переходом металла из кристаллического состояния в жидкое.

Величина вязкости металлов связана с их атомным объемом: чем больше атомный объем, тем меньше вязкость. Приблизительно можно оценить кинематическую вязкость металла вблизи точки плавления из соотношения: $\nu = k/V_a$, где k — постоянная, равная 4...5; V_a — атомный объем жидкого металла. Это соотношение говорит также о том, что сопротивление перемещению частиц жидкого металла относительно соседних обратно пропорционально расстоянию между их центрами. Рис. 52 иллюстрирует взаимосвязь между величиной вязкости и атомным объемом жидкого металла.

Наиболее полно характеризует вязкость металлов энтропия (или увеличение энтропии), так как она отражает степень упорядоченности атомов в системе, претерпевающей какое-либо изменение. Кинематическая вязкость тем больше, чем меньше эн-

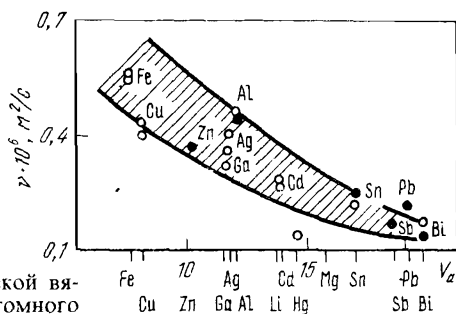


Рис. 52. Зависимость кинематической вязкости чистых металлов от их атомного объема

ропия, т.е. чем слабее разупорядочивание атомов при повышении температуры. Необходимо отметить, что атомный объем и энтропия определяют как величину вязкости, так и величину поверхностного натяжения металла.

Изменение вязкости в зависимости от состава сплава и вида диаграмм состояния

При оценке вязкости сплавов, помимо использования геометрического и энергетического факторов (атомный объем и энтропия), определяющих величину кинематической вязкости, необходимо учитывать положение сплавов на диаграмме состояния, дающее общее представление об изменении вязкости сплавов. Для двойных растворов Н.С. Курнаковым установлено несколько видов диаграмм состав — вязкость. Наиболее характерные из них следующие: 1) кривые с максимумом, характеризующие в системе наличие химических соединений; 2) кривые с минимумом — отвечают образованию простейших продуктов распада ассоциированных компонентов; 3) непрерывные кривые, которые мало отличаются от прямых, соединяющих точки чистых компонентов.

Н.С. Курнаков также определил еще один новый тип диаграмм вязкости с резким максимумом, отвечающим определенному химическому соединению. Диаграммы состояния двух компонентов с образованием химических соединений или промежуточных фаз позволяют предположить наличие максимума вязкости для сплава, отвечающего стехиометрическому составу того или другого соединения. Вместе с тем существует много факторов, которые могут видоизменять характер кривых на диаграммах состав — вязкость.

Многообразие способов возникновения химических соединений при взаимодействии двух элементов, физико-химические

свойства соединений при температурах, близких к температурам их плавления, и другие факторы оказывают существенное влияние на вид диаграмм состав — вязкость. Как правило, химические соединения с сингулярной точкой имеют максимум вязкости, в то же время соединения, которые образовались, например, по перитектической реакции, не отмечены экстремальными точками на диаграммах состав — вязкость. Для химических соединений, которые при нагревании распадаются, т.е. в которых ослабляются силы связи между атомами компонентов сплава, наблюдается сглаживание максимумов на изотермах вязкости. Экстремальное изменение вязкости наблюдается также для сплавов в области твердых растворов, когда происходит взаимодействие разноименных атомов, с ближним упорядочением структуры, подобно некоторым интерметаллическим соединениям.

Для сплавов эвтектического состава на диаграммах состав — вязкость отмечаются критические точки. Единого мнения в трактовке закономерности изменения вязкости для эвтектических сплавов не достигнуто. Наряду с уменьшением вязкости сплавов $Cu—Al$, некоторые сплавы эвтектического состава ($Pb—Sn$) имеют максимум вместо минимума [34]. В некоторых случаях не отмечается ни увеличения, ни уменьшения вязкости [35, 36]. Снижение вязкости эвтектических сплавов связывают с тем, что преобладает взаимодействие между одноименными атомами, т.е. сравнительно слабое взаимодействие. Предполагается также, что атомный объем жидкого сплава больше атомного объема соседних сплавов вследствие минимальной температуры плавления эвтектического сплава. Жидкие металлы с высоким атомным объемом имеют низкое значение кинематической вязкости.

Другой фактор, изменяющий вязкость, — энтропия. Так как температура плавления эвтектики для данных компонентов минимальна, то энтропия плавления эвтектики (отношение теплоты плавления к температуре плавления) будет всегда выше, чем у чистых компонентов и соседних сплавов.

Таким образом, можно заключить, что нахождение общих закономерностей изменения вязкости в зависимости от диаграммы состояния двух компонентов является еще далеко не решенной задачей. Вместе с тем вид диаграммы состояния позволяет сделать предположение о характере изменения вязкости сплавов в зависимости от состава.

Методика измерения вязкости

Для измерения вязкости металлических расплавов используют метод затухания крутильных колебаний. Чаще всего применяют вакуумный вискозиметр, конструкция которого была пред-

ложена Е.Г. Швидковским [34]. Системе с расплавленным металлом или сплавом сообщается крутильно-колебательное движение вокруг собственной оси. Со временем происходит затухание колебаний, обусловленное силами внутреннего трения жидкого расплава и силами инерции. Амплитуду колебаний измеряют с помощью специально установленной линейки, а период колебаний определяют с помощью секундомера. Обычно при использовании указанного метода берут среднеарифметическое время трех-пяти колебаний системы.

Вязкость рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{MR} \right)^2 \frac{(\delta - \delta_0 T / T_0)^2}{T \sigma^2}, \quad (13)$$

где δ , δ_0 , T , T_0 — логарифмические декременты затухания и периоды колебаний подвесной системы при наполненном (δ , T) и пустом (δ_0 , T_0) тигле [величину δ определяют по формуле $\delta = (1/n) \ln(A_0/A_n)$, в которой A_0 — начальная амплитуда, A_n — конечная амплитуда колебаний системы; n — число замеренных амплитуд]; K — момент инерции подвесной системы (при пустом тигле); R — внутренний радиус тигля (радиус столбика испытуемого металла); M — масса испытуемого металла; σ — поправочный коэффициент.

Вязкость сплавов меди

Сплавы системы медь — олово. Исследованиями [37, 38] установлено, что олово в сплавах с медью различного состава проявляет отрицательную вязкостную активность при одинаковых температурах (изотермы вязкости). Максимумы вязкости соответствуют соединениям $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ и Cu_3Sn_8 [38]. При повышении температуры силы связи атомов ослабевают, что приводит к сглаживанию максимумов на изотермах вязкости.

Данные вязкости сплавов Cu—Sn , полученные при одинаковых перегревах над линией ликвидуса (линии изоперегрева), позволяют заключить, что с увеличением содержания олова в меди до 30% (по массе) вязкость слегка повышается (рис. 53) [37, 39]. В интервале концентраций олова от 0 до 40% (по массе) влияние температуры оказывается преобладающим, что создает впечатление о несущественной вязкостной активности олова в меди.

Сплавы системы медь — цинк. Вязкость сплавов системы Cu—Zn изменяется в соответствии с диаграммой состояния. В области твердых растворов (α -латунь) с повышением содержания цинка до 32...34% (по массе) вязкость на изотермах плавно снижается (рис. 54) [39]. Резкий подъем вязкости наблюдается

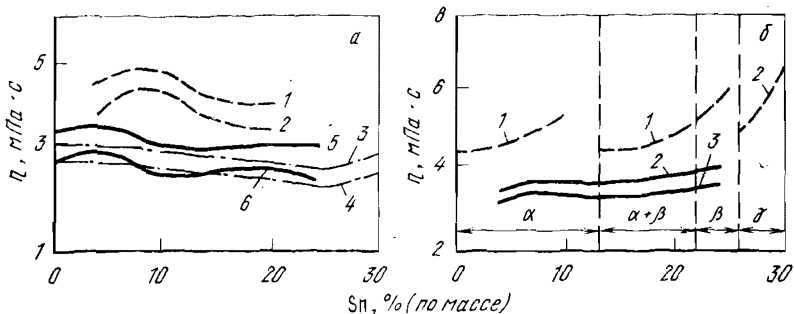


Рис. 53. Динамическая вязкость расплавов медь — олово:
 а — η при температуре 1273 (1, 3, 5) и 1473 К (2, 4, 6) по данным [37] (1, 2), [38] (3, 4), [39] (5, 6);
 б — η при равных перегревах над $T_{лик}$, составляющих 323 (1, 2) и 373 К (3) по данным [37] (1) и [39] (2, 3)

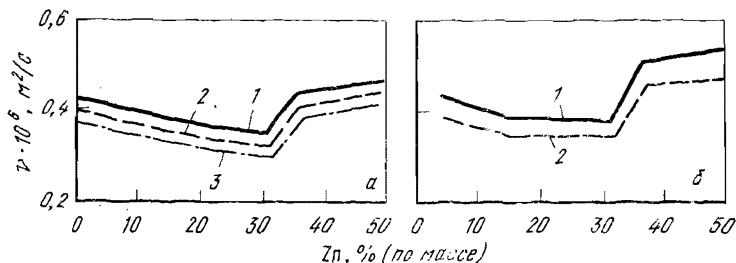


Рис. 54. Кинетическая вязкость расплавов медь — цинк [39]:
 а — η при температуре 1373 (1), 1423 (2), 1473 К (3); б — η при равных перегревах над $T_{лик}$, составляющих 323 (1) и 373 К (2)

в области существования β-латуни — исследованный концентрационный интервал 32...48% (по массе) Zn. Кривые, построенные при равных перегревах над линией ликвидуса, показывают, что вязкость сплавов снижается при увеличении содержания в них цинка до 15% (по массе). Затем, до 32% (по массе) Zn, вязкость практически не изменяется и резко возрастает при переходе в область β-латуни.

Снижение вязкости объясняется и разрыхлением структуры сплавов при добавлении цинка. С увеличением содержания цинка более 15% (по массе) возрастают силы взаимодействия разноименных атомов, так что реализуется неравенство: $\epsilon_{Cu-Zn} > \epsilon_{Cu-Cu} + \epsilon_{Zn-Zn}$. Однако при малых концентрациях цинка силы взаимодействия разноименных атомов недостаточны, чтобы существенным образом повлиять на вязкость расплава. При переходе в область β-латуни образуется химическое соединение, что приводит к усилению связи атомов, упорядочению структуры, вследствие чего вязкость расплава резко возрастает.

Сплавы системы медь — свинец. При малых содержаниях свинца в меди расплавы ведут себя подобно высокодисперсным эмульсиям. При увеличении содержания свинца до 20% (по массе) вязкость сплавов меди уменьшается [23, 34] (рис. 55). С ростом температуры вязкость сплавов также уменьшается, при этом влияние температурного фактора проявляется в большей мере и более интенсивно, чем изменение концентрации свинца от 0 до 20% (по массе).

В расплаве медь — свинец силы межатомного взаимодействия сравнительно небольшие, что можно качественно охарактеризовать следующим соотношением: $\epsilon_{\text{Cu-Pb}} < 1/2(\epsilon_{\text{Cu-Cu}} + \epsilon_{\text{Pb-Pb}})$. Влияние повышения температуры на вязкость связано с увеличением однородности расплава, измельчением эмульсионных частиц свинца. Совокупность этих факторов приводит к снижению вязкости расплава.

Сплавы системы медь — алюминий. Зависимость вязкости расплавов от температуры и состава изучали многие исследователи [23, 37]. Хотя получены различные количественные зависимости вязкости, тем не менее можно однозначно заключить, что во всем исследованном интервале концентраций алюминия вязкость бинарных сплавов повышается (рис. 56) с увеличением содержания алюминия. Максимум вязкости, как и для многих других двойных сплавов меди с образованием соединений, соответствует сплаву стехиометрического состава Cu_3Al .

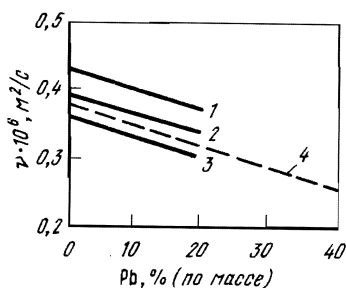


Рис. 55. Кинематическая вязкость расплавов медь — свинец при температурах, К:

1—1373; 2—1423; 3—1473; [23]; 4—1473 [34]

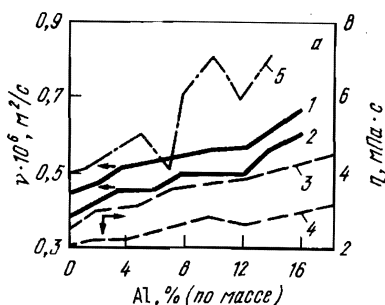


Рис. 56. Вязкость кинематическая (1, 2) и динамическая (3, 4, 5) расплавов медь — алюминий при температурах, К:

1, 3.—1373; 2—1473; 4—1473 [23]; 5—1373 [37]

В работе [23] отмечается, что интерметаллическое соединение Cu_3Al довольно устойчиво при высоких температурах, так что в жидком состоянии сохраняются значительные микрогруппы

ровки с содержанием алюминия до 20% (по массе), что близко соответствует составу Cu_3Al .

Сплавы системы медь — кремний. Изотермы кинематической вязкости расплавов медь — кремний приведены на рис. 57 по данным работы [40]. Резкое увеличение вязкости наблюдается вблизи состава, отвечающего соединению CuSi [12,2% (по массе) Si]. Уменьшение вязкости на изотермах отмечено для сплавов, содержащих кремний от 1 до 6% (по массе).

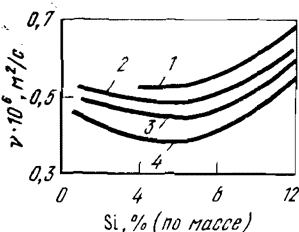


Рис. 57. Кинематическая вязкость расплавов медь — кремний при температурах, К:

1 — 1323; 2 — 1373; 3 — 1423; 4 — 1473

Сплавы системы медь — марганец. Сплавы меди с марганцем характеризуются неограниченной растворимостью в твердом состоянии и возможным образованием упорядоченной структуры электронных соединений Cu_4Mn (Cu_3Mn) [41]. В области состава, содержащего 13...18% (по массе) Mn, наблюдается максимум (рис. 58,а), который авторы работы связывают с упорядочением структуры и образованием микрогруппировок разноименных атомов, близких по составу к соединению Cu_3Mn [23].

При изоперегреве (рис. 58,б) изменение вязкости в зависимости от состава в интервале концентраций от 3 до 36% (по массе) Mn происходит аналогично изменению вязкости на изотермах.

Сплавы системы медь — фосфор. При увеличении содержания фосфора в меди вязкость сплавов Cu—P повышается (рис. 59) [23].

Увеличение вязкости может быть связано с образованием микрогруппировок разноименных атомов с сильной химической связью.

3. Жидкотекучесть

При изучении литейных свойств металлов и сплавов важное значение имеет жидкотекучесть, которая определяется как способность (свойство) расплавов заполнять литейные формы.

По результатам многочисленных исследований установлено, что при прочих равных условиях величина жидкотекучести непосредственно не связана с вязкостью и поверхностным натяжением жидкого металла, а определяется интервалом кристаллизации и совокупностью теплофизических свойств металлов: теплотой

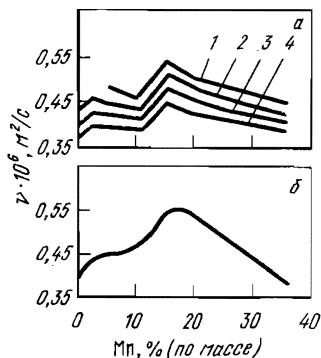


Рис. 58. Кинематическая вязкость расплавов медь — марганец:

a — в при температуре 1323 (1), 1373 (2), 1423 (3), 1473 К (4); *б* — в при перегреве над $T_{\text{лик}}$, составляющем 323 К

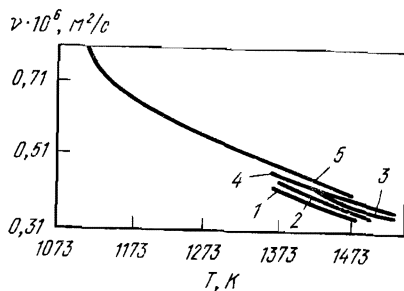


Рис. 59. Зависимость кинематической вязкости расплавов медь — фосфор с различным содержанием фосфора, % (по массе):

1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,17; 4 — 1,17; 5 — 6,83

кристаллизации, теплоемкостью и теплопроводностью. При этом теплота кристаллизации является основным фактором. Жидкотекучесть тем выше, чем больше теплота кристаллизации.

Жидкотекучесть и ее связь с теплофизическими свойствами металла

При определении жидкотекучести металлов чаще всего используют метод спирали, который заключается в том, что расплавленный металл из тигля через дно заливают в обогреваемую металлическую форму с литейной полостью в виде спирали длиной l [27]. Точный контроль температуры, возможность изменения в широких пределах температур нагрева формы и металла, сохранение постоянства условий заливки металла позволяют получать хорошую повторяемость результатов. Все это делает возможным также сравнивать и оценивать жидкотекучесть различных металлов в свете их теплофизических свойств.

Жидкотекучесть зависит от общего количества теплоты жидкого металла, состоящего из теплоты перегрева выше точки плавления Q_1 и теплоты кристаллизации Q_2 . Так как теплота кристаллизации Q_2 составляет в среднем 85...90% (табл. 9) от общей теплоты, то этот параметр является решающим при оценке жидкотекучести.

При изменении технологических параметров заливки чистых металлов в форму установлено, что при любых условиях жидкотекучесть цинка выше жидкотекучести олова и свинца, что еще

раз говорит о решающем значении теплоты кристаллизации. В табл. 10 приведены значения жидкотекучести металлов, которые чаще всего используются для приготовления сплавов меди (бронзы, латуни) в художественном литье с учетом влияния перегрева на жидкотекучесть.

Другие теплофизические свойства (теплоемкость и теплопроводность) оказывают меньшее влияние на жидкотекучесть металлов, но не учитывать их нельзя. Так как теплопроводность при переходе из жидкого состояния в твердое изменяется скачком, то можно предполагать, что чем выше теплопроводность, тем ниже жидкотекучесть расплава.

Таблица 9. Жидкотекучесть и теплота кристаллизации

Металл	l , см	$t_{\text{зал.}}$, °C	C_p , Дж/К	Q_1 , Дж	$Q_{\text{крист.}}$, Дж/г	Q_2 , Дж	$\frac{Q_2}{Q_1+Q_2}$ %
Цинк	110	453	0,611	3298,6	107,16	20361	86,1
Алюминий	95	706	1,097	3076,7	364,18	22215	86,6
Олово	80	257	0,234	843,5	56,30	8108	90,6
Свинец	68	357	0,134	757,7	23,44	4383	85,3

Взаимосвязь жидкотекучести и вида диаграмм состояния

При оценке жидкотекучести прослеживается связь между жидкотекучестью и положением сплава на диаграмме состояния. Жидкотекучесть определяется интервалом кристаллизации, а также формой первичных кристаллов, величиной теплоты кристаллизации первично выпадающей фазы.

Установлено, что минимумы и максимумы жидкотекучести сплавов в зависимости от состава отвечают определенным участкам и критическим точкам на диаграммах состояния. Сплавы с широким интервалом кристаллизации, как правило, обладают минимальной жидкотекучестью, а максимумы на диаграммах состав — жидкотекучесть соответствуют эвтектическим сплавам (рис. 60) и химическим соединениям.

Без учета формы кристаллов, образующихся в начальной стадии затвердевания сплавов, и теплоты образования первичных

Таблица 10. Влияние температуры перегрева на жидкотекучесть металла

Металл	Δt , °С (над ликви- дусом)	Длина спирали, см	Q_1 , кДж
Цинк	34	110	20,36
	41	122	22,55
	51	129	23,84
	81	132	44,40
Олово	25	80	8,11
	50	93	9,42
	98	117	11,86
Свинец	30	68	4,38
	50	74	4,770
	93	83	5,350
	193	93	6,00

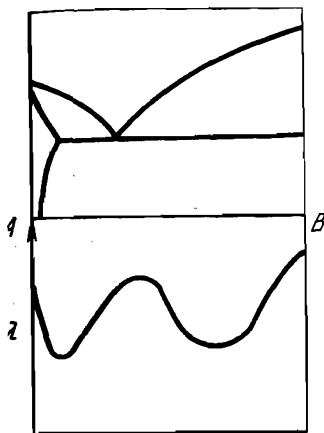


Рис. 60. Кривая жидкотекучести сплавов системы А-В

кристаллов нельзя с большой точностью оценить величину жидкотекучести.

Взаимосвязь жидкотекучести бинарных сплавов и вида диаграммы состояния нашла подтверждение на более сложных по составу сплавах. Промышленные сплавы, используемые для получения отливок, как правило, трехкомпонентные и более сложные. На кривых состав — жидкотекучесть минимумы соответствуют сплавам, имеющим большой интервал кристаллизации, а максимумы соответствуют сплавам, близким к эвтектическим концентрациям.

Методика определения жидкотекучести промышленных сплавов меди

Как указывалось ранее, чаще всего для определения жидкотекучести промышленных сплавов используют чугунную форму-спираль, обогреваемую сверху и снизу двумя печами и снабженную термопарами. Сечение спирального канала 25 мм² при общей длине 2,5 м. Необходимо отметить, что металлоstaticкий напор поддерживают всегда одинаковым, так как объем металла, затекающего одновременно в спирали, остается небольшим по сравнению с его общим запасом в тигле.

Для определения жидкотекучести сплавов используют также другие разнообразны пробы. При свободной заливке металла

жидкотекучесть измеряют с помощью так называемых прутковых проб по длине заполнения канала небольшого сечения (проба Руффа, проба Кюри и т.д.) [43]. Данные о жидкотекучести промышленных сплавов на основе меди, приведенные в специальной литературе (табл. 11), хорошо согласуются с закономерностями изменения жидкотекучести сплавов в зависимости от тех факторов, которые позволяют оценить ее. Так, в основе жидкотекучести некоторых сплавов меди лежит характер затвердевания этих сплавов, определяемый положением их на диаграммах состояния. Латуни (Л90, ЛА85-0,5, Л68) кристаллизуются в интервале температур от 20 до 50 °С, алюминиевые бронзы, — в очень узком интервале (15...20 °С), оловянные бронзы, наоборот, — в широком интервале (выше 100 °С). При исходных условиях заливки сплавов наибольшая жидкотекучесть наблюдается у алюминиевых бронз (длина спирали $l=80...100$ см), наименьшая — у оловянно-свинцовых бронз ($l=20...40$ см). Латуни имеют средний интервал кристаллизации и среднюю величину жидкотекучести по сравнению с алюминиевыми и оловянно-свинцовыми бронзами.

Таблица 11. Жидкотекучесть промышленных сплавов меди

Марка сплава	Жидкотекучесть, см	Марка сплава	Жидкотекучесть, см
<i>Оловянные бронзы</i>		<i>Безоловянные бронзы</i>	
БрОФ10—1	45	БрАЖ9—4	85
БрОЦС6—6—3	40	БрАЖС7—1,5—1,5	70
БрОЦС5—5—5	40	БрКМц4—1	70...75
БрОЦСН3—7—5—1	40	<i>Латуни</i>	
БрОЦС3—12—5	55	ЛАЖ60—1—1	55
БрОС12—7	26	ЛА67—2,5	57
БрОС5—25	20	ЛА85—0,5	66
<i>Безоловянные бронзы</i>		ЛК80—3	60
БрА5	80	ЛКС80—3—3	40
БрАМц9—2	50	ЛС59—1	80

В ювелирной промышленности при центробежной заливке металла в керамические формы используют технологические пробы в виде спиралей переменного и постоянного сечения, сеточки с капиллярами различной толщины, клиновую или шапковую пробы.

Для оценки жидкотекучести некоторых сплавов меди (нейзи-

льбер, бронза, латунь) авторы применяли технологическую пробу в виде спирали толщиной 2 мм, заливаемую на установке центробежного литья «Модулар 80/ВАК». Указанную пробу используют в ювелирной промышленности при разработке новых сплавов. Для изучения жидкотекучести брали навески шихты одинаковой массы, заливку осуществляли при равном перегреве над ликвидусом. Полученные количественные данные (табл. 12) позволяют проводить сравнительную оценку жидкотекучести сплавов, ограниченную условиями проведения эксперимента.

Таблица 12. Жидкотекучесть сплавов меди

Марка сплава	Жидкотекучесть, см	Марка сплава	Жидкотекучесть, см
МНЦ15—20	9,2	Л63	23,5
БрОФ6,5—0,15	10,2	ЛА85—0,5	19,3
БрОц5—4	12,7	ЛАФ94—0,5—0,15	25,8
БрОЦС5—5—5	14,2		

Нейзильбер МНЦ 15—20, широко используемый для изготовления предметов сервировки стола, ювелирных, сувенирно-подарочных изделий, обладает недостаточно высокими литейными свойствами. Установлено, что добавки алюминия и олова, улучшающие его механические свойства, существенно влияют на его жидкотекучесть. Исследования показали, что добавка 1% (по массе) Al в сплав МНЦ15—20 значительно увеличивает жидкотекучесть нейзильбера — в 1,6 раза (табл. 13).

Таблица 13. Жидкотекучесть нейзильбера с легирующими добавками

Добавка, % (по массе)	Жидкотекучесть, см	Добавка, % (по массе)	Жидкотекучесть, см
—	9,2	0,3Sn	10,0
0,3Al	10,2	0,6Sn	11,5
0,6Al	12,9	1,0Sn	—
1,0Al	14,6		

Легирующие добавки алюминия и олова вводили в чистом виде в расплавленный нейзильбер перед разливкой с перемешиванием расплава графитовой палочкой.

Жидкотекучесть двойных сплавов меди

Жидкотекучесть меди зависит от температуры, степени раскисленности и раскислителей (рис. 61). Медь имеет низкие литейные свойства, т.е. обладает плохой жидкотекучестью вследствие высокого поверхностного натяжения расплавленной меди. Это затрудняет получение фасонных отливок как при свободной заливке, так и с принудительной подачей расплава в литейную форму. Прослеживается определенная закономерность изменения жидкотекучести меди при легировании ее компонентами, составляющими основу промышленных сплавов — латуни, бронзы, нейзильбера и др. При небольших добавках олова, цинка, никеля, алюминия и других компонентов жидкотекучесть бинарных сплавов резко увеличивается, затем уменьшается и постепенно возрастает в соответствии с диаграммой состояния и теплофизическими свойствами. Значительное увеличение жидкотекучести при малых добавках легирующих элементов в основном определяется существенным изменением теплофизических свойств. Жидкотекучесть бинарных сплавов меди подробно рассмотрена в работах [23, 42].

Сплавы системы медь — олово. Жидкотекучесть сплавов определяли при одинаковых перегревах над линией ликвидуса. Изменение жидкотекучести в зависимости от состава представлено на рис. 62. Плавное возрастание ее происходит при приближении к перитектической точке по диаграмме состояния Cu—Sn (см. рис. 8).

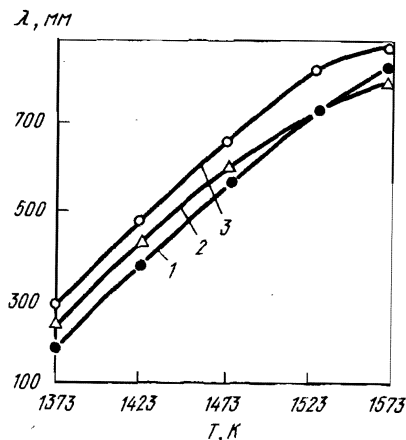
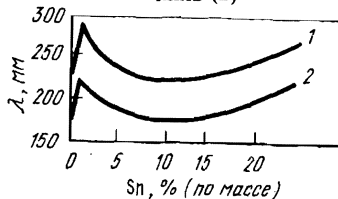


Рис. 61. Зависимость жидкотекучести меди от температуры для различных раскислителей:

1 — цинк; 2 — фосфор; 3 — бор

Рис. 62. Жидкотекучесть сплавов системы медь — олово при литье в песчаные формы (1) и кокиль (2)



Сплавы системы медь — цинк. Система Cu—Zn в области α -латуни представляет собой неупорядоченный твердый раствор замещения с ближним порядком при высоких температурах. В сплавах, содержащих 50% (ат.) Zn (β -латунь), с понижением температуры происходит упорядочение структуры. Жидкотекучесть меди при небольших добавках цинка [0,5...1,0% (по массе)] резко возрастает, затем плавно понижается с увеличением содержания цинка в сплавах и расширением интервала кристаллизации α -латуни (рис. 63).

Минимальное значение жидкотекучести соответствует сплавам, содержащим 15...20% (по массе) Zn, — составам с максимальным интервалом кристаллизации. Далее жидкотекучесть практически не зависит от состава и начинает повышаться при приближении к составам, лежащим вблизи перитектики на диаграмме состояния Cu—Zn (см. рис. 13).

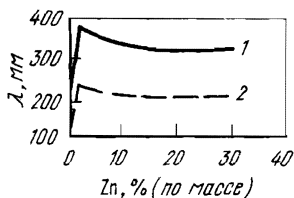


Рис. 63. Жидкотекучесть сплавов системы медь — цинк при литье в песчаные формы (1) и кокиль (2)

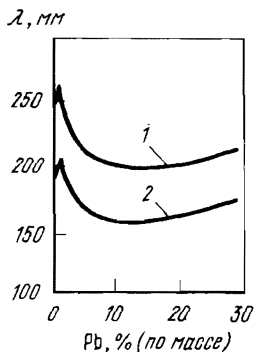


Рис. 64. Жидкотекучесть сплавов системы медь — свинец при литье в песчаные формы (1) и кокиль (2)

Сплавы системы медь — свинец. Жидкотекучесть меди при сравнительно небольших присадках свинца [0,5...1,0% (по массе)] возрастает, а затем уменьшается (рис. 64). Наименьшая жидкотекучесть в системе Cu—Pb наблюдается у сплавов, имеющих наибольшую величину интервала кристаллизации на диаграмме состояния (см. рис. 9). Двойные сплавы Cu—Pb склонны к расслоению, ликвации частиц свинца по плотности; равномерность распределения зависит от степени дисперсности свинца в меди, определяемой условиями плавки (температура, интенсивность перемешивания и др.).

Сплавы системы медь — алюминий. Введение алюминия

в медь и сплавы меди сопровождается сильным экзотермическим эффектом. Теплоты смешения меди и алюминия в жидком состоянии характеризуются высокими отрицательными значениями: $-\Delta H_{\max} = -18,84$ Дж/моль при 1473 К. При погружении алюминия в жидкую медь поверхностные слои металла сильно перегреваются — на 373...473 К. Жидкотекучесть сплавов Cu—Al повышается при небольших добавках алюминия в медь (рис. 65), снижается, достигая минимального значения при 5% (по массе) Al, а затем повышается при содержании алюминия 10...12% (по массе).

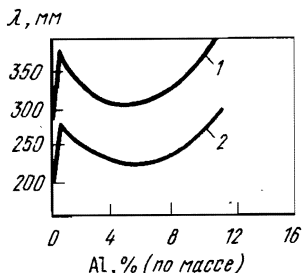


Рис. 65. Жидкотекучесть сплавов системы медь — алюминий при литье в песчаные формы (1) и кокиль (2)

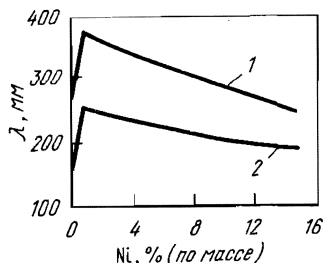


Рис. 66. Жидкотекучесть сплавов системы медь — никель при литье в песчаные формы (1) и кокиль (2)

Минимум жидкотекучести соответствует примерно составам, имеющим наибольшие значения интервалов кристаллизации (неравновесное состояние) в области α -раствора. Дальнейшее повышение жидкотекучести связано с приближением к эвтектическому составу сплавов в соответствии с диаграммой состояния Cu—Al (см. рис. 1). Первый максимум на кривой жидкотекучести у сплавов с небольшим содержанием алюминия в меди можно объяснить изменением теплофизических свойств меди: повышается теплоемкость, снижается теплопроводность, повышается теплота кристаллизации сплавов.

Сплавы системы медь — никель. Медь с никелем образуют систему с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Жидкотекучесть сплавов Cu—Ni (рис. 66) при введении в медь сравнительно небольших количеств никеля сначала заметно повышается, а затем постепенно снижается по мере увеличения интервала кристаллизации сплавов в соответствии с диаграммой состояния (см. рис. 7).

4. Усадочные процессы

При изготовлении отливок происходят различные усадочные процессы, которые влияют на качество изделий. Трещины, усадочная пористость, рыхлота — наиболее существенные дефекты в литейном производстве. Усадка металлов и сплавов происходит в несколько этапов: усадка в жидком состоянии при охлаждении, усадка при затвердевании и усадка в твердом состоянии.

Усадка в жидком состоянии связана с понижением уровня металла в форме. Усадка второго рода обусловлена кристаллизацией — переходом из жидкого состояния в твердое — и реализуется в основном в интервале температур между линиями ликвидуса и солидуса. Первые два вида усадки обычно относят к объемной усадке. Линейная усадка — третий вид — затвердевание в процессе остывания, которое сопровождается уменьшением линейных размеров.

Говоря о линейной усадке, нужно отметить, что для металлов и сплавов, которые кристаллизуются при постоянной температуре, линейная усадка проявляется только после затвердевания расплава. Для сплавов, кристаллизующихся в интервале температур, линейная усадка может проходить при наличии остаточной жидкости, которая распределяется среди остова — сплошного кристаллического скелета затвердевшего сплава.

Взаимосвязь усадки и склонности к растрескиванию при кристаллизации от положения сплавов на диаграмме состояния составляет физико-химическую основу установленной закономерности.

Линейная усадка; ее зависимость от состава сплава и вида диаграммы состояния

Исследованиями академика А.А. Бочвара установлено, что термическое сжатие сплавов, определяемое коэффициентом их расширения, является главным фактором, влияющим на величину линейной усадки.

Мерой линейной усадки чистых металлов служат коэффициент термического сжатия и температура плавления. Значения усадки для различных металлов могут быть определены из равенства

$$\varepsilon = \alpha_T (T_{пл} - T_{20}) \cdot 100\%,$$

где α_T — средний коэффициент расширения металла в интервале температур от точки плавления до комнатной.

Сплавы, кристаллизующиеся в интервале температур, сохраняют форму при температуре выше линии солидуса, если выпало ~50% кристаллов. Участок диаграммы состояния между линией начала усадки (рис. 67, линия *l*) и линией солидуса называется эффективным интервалом кристаллизации. Сосуществование двух фаз в этом интервале обусловлено присутствием прослойки из жидкой фазы между кристаллами твердой фазы. Это может привести к возникновению горячих трещин в отливках при охлаждении.

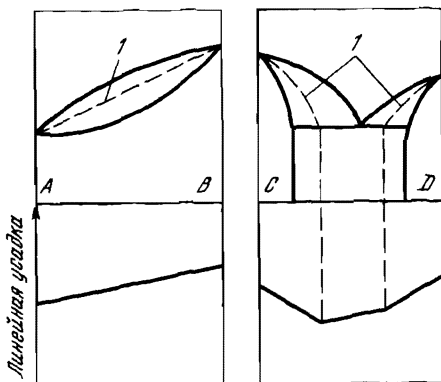


Рис. 67. Кривые линейной усадки сплавов систем *A–B* и *C–D* в зависимости от типа диаграммы состояния (*l* — линия начала линейной усадки)

При легировании и понижении линии солидуса линейная усадка сплавов чаще всего уменьшается. В сплавах системы медь — цинк, несмотря на увеличение коэффициента расширения в области α -твердого раствора [10...30% (по массе) Zn], усадка уменьшается. Эффект снижения температуры плавления сплавов полностью компенсирует увеличение термического расширения.

Для эвтектических сплавов установлена интересная закономерность: постоянная величина линейной усадки определяется температурой эвтектики и коэффициентом расширения того металла, который количественно преобладает в том или ином сплаве.

Усадочные явления, и линейная усадка в частности, играют большую роль при получении качественных отливок. В отдельных случаях с учетом условий заполнения формы

и состава сплава не представляется возможным получить качественные отливки.

Построение и учет характера кривых на диаграммах состав — усадка позволяют дать оценку сплавам, которые в большей или меньшей степени подвержены появлению усадочных дефектов в зависимости от температуры и состава.

Усадка сплавов и возникновение трещин; кристаллизационные трещины

Многочисленные теоретические и экспериментальные данные позволяют установить закономерности между изменением усадки, характером затвердевания сплавов и образованием трещин, возникающих в отливках при затвердевании в интервале кристаллизации.

Существующее в настоящее время представление о причинах возникновения горячих трещин в отливках связано не столько с механическими свойствами сплавов, сколько с характером протекания процессов кристаллизации, усадки сплавов в процессе затвердевания. Признано, что возникновение трещин происходит на стадии жидко-твердого состояния сплавов в отливках. Структура отливок, условия затвердевания определенным образом влияют на их склонность к растрескиванию.

Опыт работы по получению отливок сувенирно-подарочных изделий из сплавов на основе меди позволяет сделать заключение, что опасность возникновения трещин в отливках из сплава, подверженного этому явлению, возрастает при неравномерном сечении отливки, отклонении от технологических режимов литья (особенно температуры).

Заливка в холодную форму сплавов с широким интервалом кристаллизации способствует проявлению большого температурного градиента между лицевой поверхностью отливки и ее центром. В таких условиях и при затрудненной усадке чаще всего возникают горячие трещины в отливках. При этом, чем больше разность температур по сечению отливки, тем больше опасность возникновения трещин на лицевой поверхности, так как наличие большого числа жидких прослоек между дендритами в наружной части способствует нарушению сплошной корки закристаллизовавшегося сплава.

Для чистых металлов, эвтектик и сплавов с узким интервалом кристаллизации, когда затвердевание проходит «сплошным фронтом», без образования закристаллизовавшегося остова, прослойка жидкости отсутствует, дендриты не отделяются один от

другого и не нарушается сплошность наружной поверхности отливок. На практике в отливках из таких сплавов горячие трещины отсутствуют.

*Трещиностойчивость, ее зависимость от состава сплава
и вида диаграммы состояния*

Термином «трещиностойчивость» определяется способность сплава противостоять образованию трещин в литых образцах. Изменение трещиностойчивости сплавов теснейшим образом связано с характером кристаллизации, проявлением линейной усадки, прочностью и пластичностью сплава в эффективном интервале кристаллизации. Разрушение затвердевающего образца происходит в тех случаях, когда начавшаяся линейная усадка вызывает такую пластическую деформацию, которая превосходит пластичность сплава при данных условиях. Возникающие от затрудненной усадки напряжения реализуются в виде пластических деформаций в полностью затвердевшем металле. Чистые металлы и сплавы с большим количеством жидкости к концу кристаллизации не склонны к горячеломкости при затвердевании. Сплавы с широким интервалом кристаллизации, как было показано ранее, склонны к образованию горячих трещин, так как линейная усадка начинает реализовываться в жидко-твердом состоянии, когда жидкая фаза между дендритами способствует отрыву их и появлению разрыва сплошности на поверхности и в объеме отливок.

На рис. 68 представлен график изменения трещиностойчивости (и горячеломкости) в зависимости от состава сплава на диаграмме состояния. Как видно на этом рисунке, эвтектический сплав и соседние с ним сплавы имеют максимальную трещиностойчивость. Для сплавов с эффективным интервалом кристаллизации и в области твердых растворов на основе компонентов *A* и *B* трещиностойчивость снижается — сплавы более всего подвержены образованию горячих трещин — горячеломкости.

Трещиностойчивость литых образцов при затрудненной усадке определяется как величиной «критического сечения» для сплавов различного состава, так и фактором «критического состава» для образцов одинакового размера. Опыт работы по изготовлению отливок художественных изделий из бронзы и латуни при затрудненной усадке показывает, что кардинальным способом борьбы с возникновением трещин является не поиск легирующих компонентов, которые делают сплавы трещиностойчивыми, а изменение состава сплава, и, если позволяет

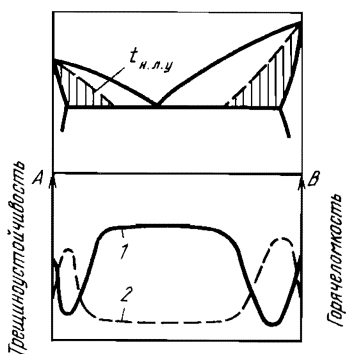


Рис. 68. Кривые трещиностойкости (1) и горячности (2) сплавов системы А—В. Штриховая линия — линия неравновесного солидуса ($t_{н.л.у}$ — температура начала линейной усадки)

технологический процесс, корректировка температурно-скоростных режимов заливки и охлаждения отливок. Изменение сечения и формы отливок — также эффективный метод борьбы с горячими трещинами.

Объемная усадка. Усадочная раковина и усадочная пористость

Объемная усадка определяется различием плотности сплава в жидком и твердом состояниях, величиной интервала кристаллизации и характером кристаллизации внутри интервала. При затвердевании сплава типа твердого раствора в какой-то момент существуют, как правило, три зоны: зона полностью жидкого металла в тепловом центре отливки, зона твердого металла у стенок формы и область частичного затвердевания, в которой одновременно существуют жидкий и твердый металлы. Расстояния между волнами начала и конца затвердевания определяют ширину двухфазной области отливки и в значительной мере зависят от температурного интервала затвердевания и скорости охлаждения. Чем шире температурный интервал затвердевания и меньше скорость охлаждения, тем шире пояс одновременной кристаллизации.

В реальных условиях затвердевания, когда не успевают в полной мере протекать диффузионные процессы, сплавы типа твердых растворов кристаллизуются с образованием дендритной структуры. Ветви дендритов, сталкиваясь и переплетаясь одна с другой, создают в определенный момент каркас сросшихся дендритов, внутри которого остается часть незакристаллизовавшегося жидкого сплава. Объемные изменения, связанные с охлаждением сплава от температуры заливки до температуры непрерывной твердой фазы, приводят к образованию в отливке усадоч-

ной раковины. Дальнейшее охлаждение и затвердевание остаточной жидкости приводят к образованию рассеянной усадочной пористости.

На рис. 69 представлены качественные зависимости различного рода усадочных дефектов в сплавах системы $A - B$ (раковины, усадочные пустоты, пористость), возникающих вследствие различия в процессах кристаллизации сплавов разных составов, обусловленного их положением на диаграмме состояния.

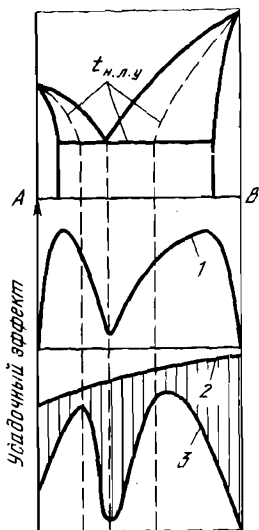


Рис. 69. Кривые усадочных дефектов сплавов системы $A - B$ при литье в медленно охлажденную форму:

1 — ширина пористой области; 2 — общий объем усадочных пустот; 3 — объем усадочной пористости; заштрихован объем усадочных раковин, определенный ординатами между кривыми 2 и 3

Основная закономерность в распределении усадочных пустот в сплавах в зависимости от положения их на диаграммах состояния находит свое подтверждение в результатах практических и теоретических данных для сплавов на основе меди.

Бинарные сплавы $Cu - Sn$ и $Cu - Si$, имеющие в области α -твердых растворов широкий интервал кристаллизации, обладают рассеянной усадочной пористостью с максимумом, соответствующим границе насыщения твердого раствора. Двойные сплавы $Cu - Sn$ и $Cu - Si$ являются основой промышленных оловянных и кремнистых бронз, которые могут использоваться для получения художественных изделий методом точного литья по выплавляемым моделям.

На практике усадочная пористость часто сопровождается газовой пористостью, что влияет на качество лицевой поверхности отливки.

Сплавы Cu — Al, Cu — Zn кристаллизуются в узком интервале температур в области α -твердых растворов. Появление усадочной раковины в них обусловлено понижением уровня жидкого металла относительно затвердевающей наружной оболочки отливки вследствие термического сжатия жидкого металла и уменьшения объема при переходе его в твердое состояние.

Отливки, полученные из сплавов на основе медноцинковых и медноалюминиевых сплавов (латунь, алюминиевая бронза), имеют плотную и качественную поверхность.

Глава III. Структура и свойства сплавов меди для художественного литья

1. Химический и фазовый составы сплавов

Основные виды сплавов меди

Для изготовления литых художественных изделий бронза — наиболее используемый материал. Основой стандартных бронз служит четвертая система Cu — Sn — Zn — Pb. Сплавы этой системы, обладающие комплексом всех необходимых свойств (эстетических, технологических), традиционно широко используются для изготовления декоративных художественных изделий. Все легирующие компоненты — олово, цинк, свинец — влияют на различные параметры и в совокупности создают необходимые технологические и физико-механические свойства, которые делают эти сплавы незаменимыми в художественном литье. Как литейный материал бронза обладает высокой жидкотекучестью, она хорошо заполняет самые сложные формы, имеет небольшую усадку, выдерживает разные виды обработки (ковку, чеканку, резание, гравировку), имеет красивый цвет, высокую коррозионную стойкость.

В табл. 14 приведен состав оловянных бронз для художественного литья [44]. Указанную художественную бронзу получают из отходов и лома цветных металлов. Обладая хорошими литейными свойствами, она обеспечивает красивый «бронзовый» вид отливок и изделий из них.

Высокими литейными и декоративными свойствами наряду с бронзами, указанными в табл. 14, обладают деформируемые оловянные бронзы БрОЦС4 — 4 — 2, 5 и БрОЦС4 — 4 — 4, а также литейные бронзы БрОЦС5 — 5 — 5 и

БрОЦС6 — 6 — 3 (нестандартная литейная бронза). Некоторые бронзы, не содержащие олово, — алюминиевые (БрА5, БрА7), кремнистые (БрКМц3 — 1) имеют хорошие декоративные свойства, высокую коррозионную стойкость. Малый интервал кристаллизации алюминиевых бронз способствует получению из них плотных отливок.

В последнее время в связи с дефицитностью оловянных бронз широкое применение находят специальные латуни. Высокая прочность и коррозионная стойкость, традиционно высокие литейные свойства, дешевизна являются главными причинами применения их в качестве заменителей оловянных бронз. Указанным свойствам отвечает разработанный сплав ЛНК60 — 4 — 1 [45]. Температура начала кристаллизации сплава 920...930 °С, интервал кристаллизации 25...30 °С, линейная усадка 1,7...1,8%. Сплав этот дешевле оловянной бронзы (БрОЦС6 — 6 — 3) на 50%, алюминиевой — на 6%.

Таблица 14. Состав литейных бронз для художественного литья, % (по массе)

Марка бронзы	Sn	Zn	Pb	Cu	Примесь			Всего	Примечание
					Sb	Fe	Al		
БХ1	4...7	5...8	1...4	Ост.	1,0	1,0	0,1	3,0	Для отливок бюстов, статуй
БХ2	1...5	8...13	1...6	Ост.	1,0	1,0	0,1	3,0	Крупное декоративное литье
БХ3	0,5...3	25...35	1...3	Ост.	0,5	1,0	0,5	3,0	Мелкое декоративное литье

Хорошими литейными свойствами и красивым золотистым цветом обладают кремнистые латуни ЛК80 — 3 и ЛКС80 — 3 — 3 [46]. Важнейшим заменителем золота при изготовлении знаков отличия, фурнитуры и художественных изделий является латунь ЛА85 — 0,5. Латунь Л90 отличается красивым золотистым цветом, хорошо эмалируется и золотится, применяется для изготовления художественных изделий [44]. При изготовлении статуй используют латунь следующего состава, % (по массе): Cu 72...88, Zn 25...10, Sn до 3,0; Pb до 3,0.

Химический состав используемых в художественном литье бронз приведен в табл. 15.

О фазовом составе и структуре наиболее распространенных оловянных бронз можно судить по диаграммам состояния си-

Таблица 15. Химический состав бронз

Марка сплава	Основной элемент, % (по массе) (остальное медь)					
	Sn	Zn	Pb	P	Al	Mn
БрОЦС4—4—2,5	3,0...5,0	3,0...5,0	1,5...3,5	—	—	—
БрОЦС6—6—3	5,0...7,0	5,0...7,0	2,0...4,0	—	—	—
БрОЦС5—5—5	4,0...6,0	4,0...6,0	4,0...6,0	—	—	—
БрОЦС4—4—4	3,0...5,0	3,0...5,0	3,5...4,5	—	—	—
БрОЦСНЗ—7—5—1*	2,5...4,0	6,0...9,5	3,0...6,0	—	—	—
БрОЦСЗ—12—5	2,0...3,5	8,0...15,0	3,0...6,0	—	—	—
БрОФ6,5—0,4	6,0...7,0	—	—	0,26...0,4	—	—
БрОФ10—1	9,0...11,0	—	—	0,8...1,2	—	—
БрА5	—	—	—	—	4,0...6,0	—
БрА7	—	—	—	—	6,0...8,0	—
БрАЖ9—4 ²	—	—	—	—	8,0...10,0	—
БрАМц9—2	—	—	—	—	—	1,5...2,5
БрКМц3—1 ³	—	—	—	—	—	1,0...1,5
БрМи5	—	—	—	—	—	4,5...5,5

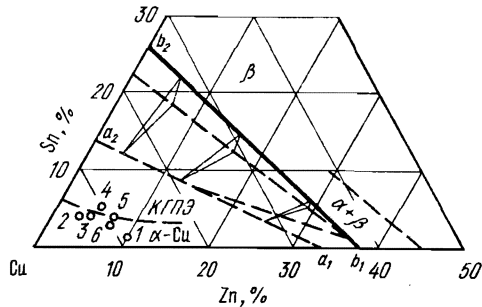
*¹ Плюс еще 0,5...2,0 % (по массе) Ni.

*² Кроме алюминия, еще 2,0...4,0% (по массе) Fe

*³ Кроме марганца, еще 2,75...3,5% (по массе) Si.

Рис. 70. Медный угол диаграммы состояния сплавов систем Cu—Sn—Zn:

1—ЛО90—1; 2—БрОЦ4—3; 3—типа БрОЦС 4—4—2,5; 4—типа БрОЦС 5—5—5; 5—типа БрОЦС 3; 5—7—5; типа БрОЦСН 3—7—5—1



стем медь — олово — цинк и медь — олово — свинец [47]. Фигуративные точки сплавов типа БрОЦС5 — 5 — 5, БрОЦС35 — 7 — 5, БрОЦС4 — 4 — 2,5 в системе Cu — Sn — Zn (рис. 70) находятся в области первичной кристаллизации α-Cu-раствора. О возможном присутствии в структуре оловянных бронз эвтектоида α-Cu + δ(Cu₃₁Sn₈) можно судить по положению

фигуративной точки бронзы относительно пунктирной кривой концентрационной границы появления эвтектоида (КГПЭ). В литых сплавах из-за неравновесной кристаллизации эвтектоид $\alpha\text{-Cu} + \delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ появляется при 6...7 % (по массе) Sn, т. е. при значительно меньших концентрациях олова, чем это следует из равновесной диаграммы состояния (13,5 % Sn).

Из медного угла диаграммы состояния $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Pb}$ (рис. 71) следует, что свинец практически нерастворим в граничном $\alpha\text{-Cu}$ -растворе, а также в фазах $\beta(\text{Cu}_5\text{Sn})$ и $\delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ системы $\text{Cu} - \text{Sn}$ в твердом состоянии. Как и в системе $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Sn}$, пунктирная кривая концентрационной границы представляет собой границу появления эвтектоида $\alpha\text{-Cu} + \delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ в структуре отливок из оловянных бронз при средних скоростях охлаждения.

Фигуративные точки сплавов типа БрОЦС5 — 5 — 5, БрОЦС4 — 4 — 17, БрОЦС3 — 12 — 5, БрОЦС6 — 6 — 3 в системе $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Pb}$ находятся в области кристаллизации $\alpha\text{-Cu}$ -раствора, поэтому в условиях, близких к равновесным, сплавы должны иметь двухфазную структуру $\alpha\text{-Cu} + \text{Pb}$. В структуре литых сплавов, помимо $\alpha\text{-Cu}$ и свинцовой фаз, может находиться эвтектоид $\alpha\text{-Cu} + \delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$.

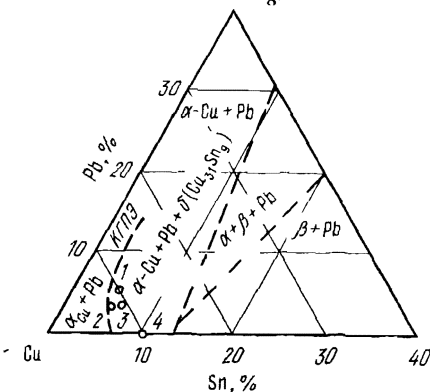


Рис. 71. Медный угол диаграммы состояния сплавов системы $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Pb}$:

1 — типа БрОЦС5 — 5 — 5; 2 — типа БрОЦС3 — 12 — 5 и типа БрОЦС3 — 7 — 5 — 1; 3 — типа БрОЦС6 — 6 — 3; 4 — БрО10

В оловянных бронзах типа ОЦС с небольшими добавками никеля может присутствовать фаза Ni_3Sn_2 . В итоге литая бронза типа БрОЦСНЗ — 7 — 5 — 1 должна иметь трехфазную структуру $\alpha\text{-Cu} + \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Pb}$.

Безоловянные бронзы

Алюминиевые бронзы. Основным легирующим элементом в этих бронзах является алюминий. Структура двойных алюминиевых бронз (см. рис. 1), содержащих до 9,4 % (по массе) Al,

в равновесных условиях состоит из однородного α -твердого раствора. Однофазные алюминиевые бронзы характеризуются высокой пластичностью. В сплавах с содержанием алюминия от 9,4 до 12 % (по массе) при понижении температуры происходит эвтектоидный распад (565°C) β -фазы с образованием крупнозернистой α -фазы, которая приводит к охрупчиванию бронзы.

Алюминиевые бронзы при всех своих достоинствах имеют существенные недостатки: 1) склонность к обратной ликвации; 2) склонность к газопоглощению и окислению; 3) трудность пайки твердыми и мягкими припоями.

Кроме алюминия, эти бронзы содержат добавки марганца, железа, никеля и свинца.

Добавки марганца улучшают коррозионную стойкость, добавки железа и никеля — прочностные свойства. Кроме того, добавки железа подавляют образование эвтектоида $\alpha\text{-Cu} + \gamma(\text{Cu}_3\text{Al}_4)$, снижают пластичность этих бронз, а также измельчают литую структуру.

Кремнистые и марганцевые бронзы. В кремнистых бронзах α -твердый раствор при температуре 830°C содержит 5,2% (по массе) Si (см. рис. 5). При понижении температуры растворимость кремния в меди уменьшается и при 300°C доходит до 3,5% (по массе).

Двойная марганцевая бронза БрМц5 (см. табл. 15) представляет собой твердый раствор марганца в меди.

По цветовому тону (582,5 нм) сплавам золота (ЗлСрМ583 — 80) наиболее всего соответствует бронза БрКМц3-1. Добавки марганца улучшают коррозионную стойкость бронзы. В условиях неравновесной кристаллизации структура этой бронзы складывается из первичных α -Cu-кристаллов, небольшого количества эвтектоида $\alpha\text{-Cu} + \gamma$ и промежуточной фазы Mn_3Si .

Латуни

Латунь широко используют для получения литых ювелирных и художественных изделий. Двойные (простые) латуни называются томпаком. Содержание меди в них составляет 88 ... 97% (по массе). Полутомпак — латуни, содержащие меди 79 ... 86% (по массе) [48]. По структуре выделяются α -латуни, ($\alpha + \beta$)-латуни и β -латуни, причем α - и ($\alpha + \beta$)-латуни пластичны в холодном и горячем состоянии, β -латунь пластична только при высоких температурах.

Цинк в значительном количестве растворяется в меди в твердом состоянии.

При 902°C растворимость цинка в меди составляет 32,5% (по массе) и увеличивается [до 39% (по массе) при 450°C] с понижением температуры. Граница между β - и ($\alpha + \beta$)-областями при

450 °С отвечает ~46% (по массе) Zn. С понижением температуры до комнатной положение границ двухфазной области $\alpha + \beta$ в системе Cu—Zn изменяется мало, поэтому концентрации цинка, отвечающие этим границам [39 и 46% (по массе)], можно использовать для оценки фазового состава в многокомпонентных латунях.

Каждый из вводимых в двухкомпонентную латунь легирующих компонентов по разному влияет на ее фазовый состав. Например, однофазная α -латунь при дополнительном легировании может стать двухфазной $\alpha + \beta$, или двухфазная латунь $\alpha + \beta$ — однофазной β -латунью и т. д. Схематично влияние разных добавок на положение границы между α -и ($\alpha + \beta$)-областями в системе Cu—Zn показано на рис. 72. Коэффициенты замены (или эквивалентности) цинка в тройных (а также более сложных) сплавах указаны в скобках после каждого легирующего элемента. Все названные элементы, кроме никеля, сдвигают границу между α -и ($\alpha + \beta$)-областями в сторону более низких концентраций цинка.

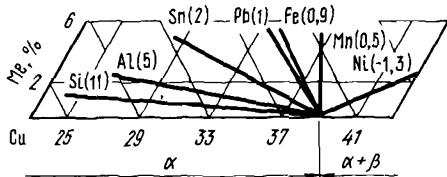


Рис. 72. Влияние легирующих элементов на положение границы между α и $\alpha + \beta$ -областями в системе медь — цинк

Таким образом, чтобы структура α - или ($\alpha + \beta$)-латуни осталась неизменной, необходимо при введении всех легирующих элементов (кроме никеля) одновременно уменьшать содержание цинка. Таким образом, фазовый состав многокомпонентной латуни можно предсказать с помощью коэффициентов замены цинка. С этой целью рассчитывают кажущееся содержание цинка в многокомпонентной латуни и сравнивают с концентрациями цинка, отвечающими границам двухфазной области $\alpha + \beta$ в системе Cu—Zn (т. е. с 39 или 46%). Кажущееся содержание цинка оценивают по формуле

$$C_{Zn}^{\phi} = \frac{C_{Zn}^{\phi} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + \dots}{C_{Cu} + C_{Zn}^{\phi} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + \dots} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где C_{Zn}^{ϕ} и C_{Cu} — действительные концентрации цинка и меди в латуни; C_1 , C_2 и т. д. — концентрации легирующих элементов с коэффициентами замены K_1 , K_2 и т. д.

Двойные латуни, используемые в ювелирной промышленно-

сти как имитаторы золотых сплавов, представляют собой α -твердые растворы на основе меди. Добавка алюминия к латуням повышает их жидкотекучесть, способствует хорошему заполнению формы, получению чистой поверхности отливок с высокой плотностью. Латунни со структурами α и $\alpha + \beta$, содержащие до 5% (по массе) Al, имеют цвет, изменяющийся от желтого до золотисто-желтого.

Фазовый состав алюминиевых латуней можно оценить с помощью медного угла диаграммы состояния Cu—Zn—Al (рис. 73) [47]. Из этой диаграммы следует, что латуни ЛА85—0,5,

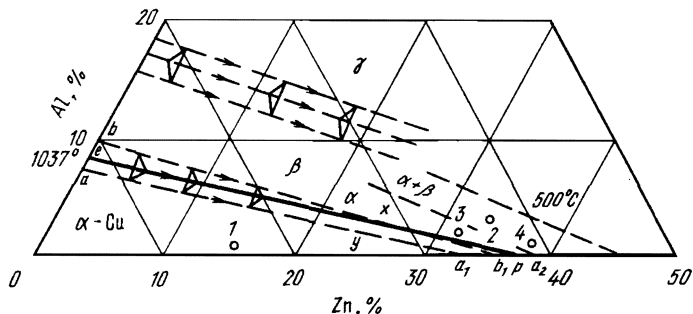


Рис. 73. Медный угол диаграммы состояния сплавов системы Cu—Zn—Al:

1—ЛА85—0, 5; 2— типа ЛАМц66—4—3; 3—ЛА67—2, 5; 4— типа ЛАЖ60—1—1 и ЛАЖ60—1—1 л

ЛА67—2,5 имеют однофазную структуру α -Cu-раствора. При содержании алюминия на верхнем пределе [3% (по массе)] в структуре латуни ЛА67—2,5 возможно появление небольшого количества β -фазы.

В системе Cu—Zn—Al фигуративная точка латуни ЛАМц66—4—3 (имитирующей золотые сплавы 583 пробы) располагается в области первичной кристаллизации β -фазы. Эвтектическое ($\text{Ж}_{a-x} \rightarrow \alpha\text{-Cu}(a-y) + \beta_{b-x}$) или перитектическое ($\text{Ж}_{x-p} + \alpha\text{-Cu}(y-a_1) \rightarrow \beta_{x-b}$) превращение при кристаллизации этого сплава не протекает, поскольку его фигуративная точка не попадает в область $a-a_1-p-x-b$. Из-за смещения границ двухфазной области $\alpha + \beta$ (область $a-a_1-b-b$) в сторону системы Al—Zn при понижении температуры в сплаве типа ЛАМц66—4—3 происходит вторичная кристаллизация по схеме $\beta \rightarrow \alpha$, и он становится двухфазным $\alpha + \beta$.

В свинцовых латунях свинец находится в нерастворимом виде в α - и β -фазах. Двухфазные латуни ЛС60—1

и ЛС59-1 хорошо деформируются в горячем состоянии. Кремнистая латунь ЛК80-3 имеет однофазную α -Cu структуру. Добавка 3% Pb к этой латуни приводит к образованию двухфазной структуры α -Cu + Pb (ЛКС80-3-3).

Небольшие добавки марганца не изменяют фазового состава латуней. Добавка железа (от 0,8 до 3,0%) образует в латунях железистую фазу γ -Fe. В латунях типа ЛАЖ60-1-1Л присутствие небольших количеств тугоплавких металлов, таких как железо и марганец (~0,5%), сообщает сплаву мелкокристаллическую структуру, повышенную прочность и малую чувствительность к изменению температурного режима заливки.

В табл. 16 приведен химический и фазовый составы латуней с высокими декоративными свойствами, которые могут широко использоваться для изготовления сувенирно-подарочных и художественных изделий методом литья по выплавляемым моделям.

Медно-никелевые сплавы

Медно-никелевые сплавы-нейзильберы типа МНЦ15-20, МНЦ15-30-0,3, МНЦ16-29- располагаются в области первичной кристаллизации α -Cu-Ni-раствора. Сплав МНЦ15-20-однофазный сплав, имеющий структуру α -Cu-Ni-раствора (рис. 74). Небольшая добавка кремния (~0,3%) не изменяет однофазной структуры сплава МНЦ15-30-0,3, полностью находящегося в области α -Cu-Ni-раствора.

Таблица 16. Химический и фазовый состав латуней

Марка сплавов	Основной компонент, % (по		
	Al	Mn	Pb
ЛА67-2,5	2...3	—	—
ЛАЖ60-1-1Л*	0,8...1,5	0,1...0,6	—
ЛАМц66-4-3	3...5	2,0...4,0	—
ЛА85-0,5	0,4...0,7	—	—
ЛС59-1Л	—	—	0,8...2,0
ЛК80-3Л	—	—	—
ЛКС80-3-3	—	—	2,0...4,0
ЛО90-1	—	—	—
Л96, Л90	—	—	—
Л85	—	—	—

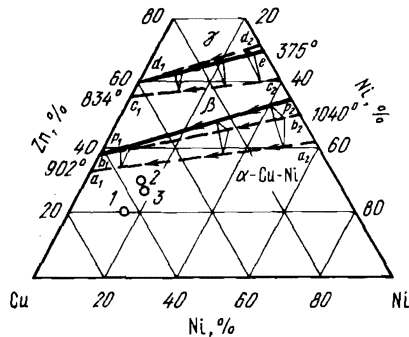


Рис. 74 Медный угол диаграммы состояния сплавов системы Cu—Ni—Zn:
1—МНЦ1520; 2—типа МНЦК15—30—0; 3—типа МНЦ16—29—1, 8

Свинцовый нейзильбер МНЦ16—29—1,8 в отличие от предыдущих сплавов имеет двухфазную структуру α -Cu—Ni+Pb. Свинец практически не растворяется в меди, никеле и α -Cu—Ni-растворе.

Введение алюминия в медно-никелевые сплавы делает их дисперсионно-твдеющими. Сплавы типа МНА13—3 и МНА6—1,5 (табл. 17) являются термически упрочняемыми.

с высокими декоративными свойствами

массе), остальное медь		содержание Zn		Фазовый состав
Sn	Si	фактическое	кажушееся	
—	—	30,5	39	α
0,2...0,7	—	37,5	42,5	$\alpha + \beta + \alpha$ -Fe
—	—	26...28	—	$\alpha + \beta$
—	—	14,5	17	α
—	—	40	41	$\alpha + \beta + \text{Pb}$
—	3,0...4,5	17	38,5	α
—	2,5...4,5	14	38,5	α
0,2...0,7	—	9	11	$\alpha + \text{Pb}$
—	—	4...10	—	α
—	—	15,0	—	α

* Содержание железа 0,8...1,5% (по массе).

В твердом состоянии после неравновесной кристаллизации сплавы имеют фазовый состав α -Cu + Ni₃Al. Упрочнение куниалей при закалке и последующем старении обеспечивает фаза-упрочнитель Ni₃Al. Нейзильберы относятся к сплавам, имеющим средний интервал кристаллизации. Добавки свинца к нейзильберу увеличивают интервал кристаллизации. Сплав МНЦ16–29–1,8, обладающий красивым серебристым цветом и высокой жидкотекучестью, имеет большую разницу между температурами ликвидуса и солидуса: $T_{лик} = 1120$ °С, $T_{сол} = 965$ °С [44].

Таблица 17. Химический состав медно-никелевых сплавов

Марка сплава	Основной элемент, % (по массе); остальное медь			
	Ni	Zn	Al	другие
Мельхиор:				
МНЖМц30–1–1	29,0...33,0	–	–	0,5...1,0Mn; 0,5...1,0 Fe
МН19	18,0...22,0	–	–	–
Нейзильбер:				
МНЦ15–20	13,5...16,5	18,0...22,0	–	–
свинцовый МНЦ16–29–1,8	15,0...16,5	Ост.	–	1,6...2,0 Pb
[51,0–55% (по массе)] Cu				
МНА13–3	12,0...15,0	–	2,3...3,0	–
МНА6–1,5	5,5...6,5	–	1,2...1,8	–

На рис. 75 приведена проекция ликвидуса диаграммы состояния системы Cu–Ni–Zn в зависимости от состава [4].

2. Механические свойства сплавов

Наиболее распространенными и чаще всего применяемыми в практике характеристиками свойств металлов и сплавов являются прочностные характеристики: твердость, временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, сужение.

Промышленные сплавы меди для художественного литья обладают хорошими механическими свойствами, они свободно деформируются, подвергаются различным видам механической обработки. В зависимости от содержания легирующих элементов в сплавах механические свойства изменяются в широком диапазоне.

Латуни. Зависимость характеристик механических свойств (НВ, σ_b , δ , ψ) медно-цинковых сплавов от содержания цинка, определенная для образцов в твердом состоянии, приведена на

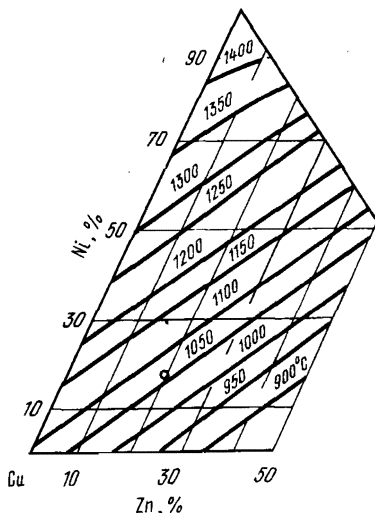


Рис. 75. Проекция поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы Cu – Ni – Zn (точкой отмечен сплав МНЦ15 – 20)

рис. 76. В многокомпонентных латунях такие легирующие элементы, как алюминий, никель, кремний, железо, повышают прочностные свойства, твердость сплава. Латуни упрочняются деформационным наклепом.

Оловянные бронзы. В области α -твердого раствора повышение содержания олова в сплавах приводит к увеличению твердости, временного сопротивления, уменьшению относительного удлинения. Так как сплавы обладают широким интервалом кристаллизации и составы жидкой и твердой фаз в системе Cu–Sn сильно различаются, развивается интенсивная дендритная ликвация. Особенно сильная дендритная ликвация наблюдается в отливках при центробежном способе заливки расплава в форму. В меньшей мере ликвация, проявляется при получении тонкостенных отливок в установках вакуумного литья (типа S10/GA1000 фирмы «Линн Электроник»).

Неоднородность структуры и химического состава оказывает дополнительное влияние на механические свойства отливок, вызывает внутренние напряжения в отливках. Для снятия остаточных напряжений необходим отжиг, который для отливок из оловянных сплавов (типа БрОФ6,5–0,4; БрОЦ4–2,5) проводят при температуре порядка 250...300 °С. Температура гомогенизационного отжига для устранения последствий ликвации и получения равномерного цвета лицевой поверхности отливок из оловянных бронз составляет 625...750 °С в течение 1...6 ч.

В многокомпонентных оловянных бронзах легирующие компоненты (алюминий, никель, кремний) повышают прочность, упругие свойства, свинец улучшает обрабатываемость резанием (в частности, отливки лучше чеканятся). Бронзы всех марок, в которых легирующие компоненты входят в твердый раствор, упрочняются деформационным наклепом. Низкотемпературным отжигом ($t = 250 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$) могут быть улучшены упругие свойства.

Безоловянные бронзы. Бронзы этого класса по ряду параметров (литейные свойства, коррозионная стойкость, относительная дешевизна и т. д.) превосходят оловянные бронзы. Наиболее широко для получения кабинетных отливок, изделий мелкой пластики используются алюминиевые бронзы. Зависимость их механических свойств (HB , σ_b , δ , ψ) от состава приведена на рис. 77. Обрабатываемость резанием улучшается с увеличением содержания алюминия в сплавах, а также с вводом в состав бронз свинца. Улучшается соответственно и механическая обработка отливок.

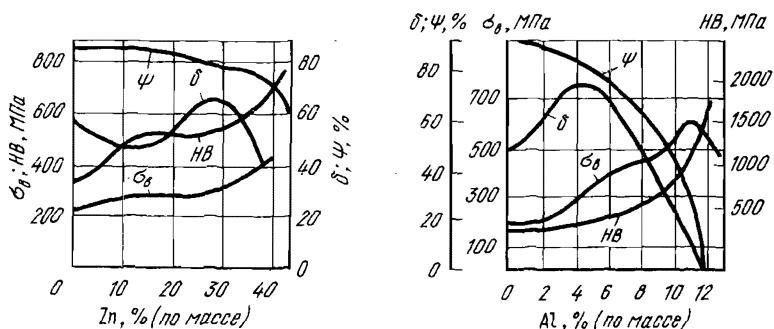


Рис. 76. Зависимость механических свойств медно-цинковых сплавов от их состава (образцы в твердом состоянии)

Рис. 77. Механические свойства алюминиевых бронз (деформированных) в зависимости от состава

Медно-никелевые сплавы. Основным легирующим элементом является никель. С увеличением содержания никеля твердость и прочность сплавов повышаются. Нейзильбер и мельхиор хорошо деформируются, упрочняются деформационным наклепом. Введение алюминия в сплав делает их дисперсионно-твердеющими (сплавы МНА13-3, МНА6-1,5), повышается также коррозионная стойкость. Свинцовистый нейзильбер обладает хорошими упругими свойствами, хорошо обрабатывается резанием.

Температура полного отжига мельхиора (МН19) и нейзильбера (МНЦ15—20) составляет 600...780 °С. Для уменьшения остаточных напряжений достаточна температура 250...300 °С (МНЦ15—20).

Нейзильбер МНЦ15—20. Для улучшения механических свойств широко применяемого в центробежном литье при изготовлении ювелирных изделий из нейзильбера необходимо вводить добавки с учетом их раскислительной способности, позволяющие уменьшить содержание оксида Си (II) и повысить пластичность, а также прочностные свойства нейзильбера. Кроме того, ряд добавок дополнительно с увеличением механических свойств улучшает коррозионную стойкость отливок.

Для изучения влияния различных легирующих добавок на механические свойства нейзильбера были опробованы следующие элементы: Al, Sn, Cd, In, Ga, Ni, Mn, V. Количество добавок не превышало 1% (по массе). Механические свойства отливок изучались при температуре 20 °С с использованием установки «Инстрон». Установлено, что наиболее эффективное влияние на свойства нейзильбера оказывали легкоплавкие добавки: алюминий и олово.

Центробежное литье образцов проводили в следующем режиме: температура плавки и литья 1120 °С, температура формы при заливке сплава 600 °С. Механические свойства микрогагаринских образцов изучали в литом состоянии. Легирующие добавки вводили в расплавленный нейзильбер в два приема. Это особенно важно для некоторых элементов, в частности для алюминия, так как в этом случае уменьшается угар металла (нет сильного локального перегрева) и он лучше распределяется в массе расплава.

В табл. 18 приведены механические свойства нейзильбера с добавками алюминия и олова. Предел текучести $\sigma_{0,2}$, временное сопротивление σ_b и относительное удлинение δ вычисляли по результатам замера соответствующих параметров четырех образцов, полученных от каждого из исследуемых сплавов. С увеличением содержания легирующих добавок [свыше 0,2% (по массе)] механические свойства сплавов улучшаются. Величина прочности и пластичности резко возрастает при легировании нейзильбера алюминием в количестве 0,7% (по массе).

Образцы отливок из нейзильбера МНЦ15—20 с легирующими добавками алюминия и олова [0,7% (по массе)], представляющие

наибольший практический интерес, изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Съемка в рентгеновском излучении позволяет установить распределение легирующих добавок при введении их в расплав

Таблица 18. Механические свойства нейзильбера, легированного алюминием и оловом

Легирующий элемент, % (по массе)	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	НВ, МПа	δ , %
МНЦ15–20 (без добавок)	215,0	116,0	590	14,1
0,2 Al	210,0	122,0	550	11,7
0,5 Al	240,0	134,0	550	14,9
0,7Al	300,0	128,0	510	38,8
0,2 Sn	200,0	125,0	640	9,6
0,7Sn	235,0	130,0	510	15,7

(рис. 78). Так, если сплав нейзильбера с алюминием характеризуется равномерным распределением легирующего элемента по всему объему, то плотность распределения олова неравномерная, наблюдаются сегрегации, обогащенные оловом. На рис. 78, δ приведен линейный профиль распределения олова с характерным пиком, соответствующим повышенному содержанию легирующего компонента (в виде микровключений или сегрегации). Легирующие добавки, вводимые в расплав для улучшения технологических свойств нейзильбера МНЦ15–20, оказывают различное влияние на его параметры. Наиболее высокие механические характеристики достигнуты при легировании нейзильбера алюминием при оптимальном содержании его в сплаве 0,6...1,0% (по массе): $\sigma_B = 300...350$ МПа, $\delta = 36...40\%$.

Введение алюминия в расплав при изготовлении отливок приводит также к повышению коррозионных свойств нейзильбера. Установлено, что минимальные потери от брака на операциях литья и ювелирной обработки имеет сплав, содержащий 0,5...1,0% (по массе) Al. В табл. 19 приведены механические свойства практически всех сплавов на основе меди, используемых при производстве художественных, ювелирных и сувенирно-подарочных изделий.

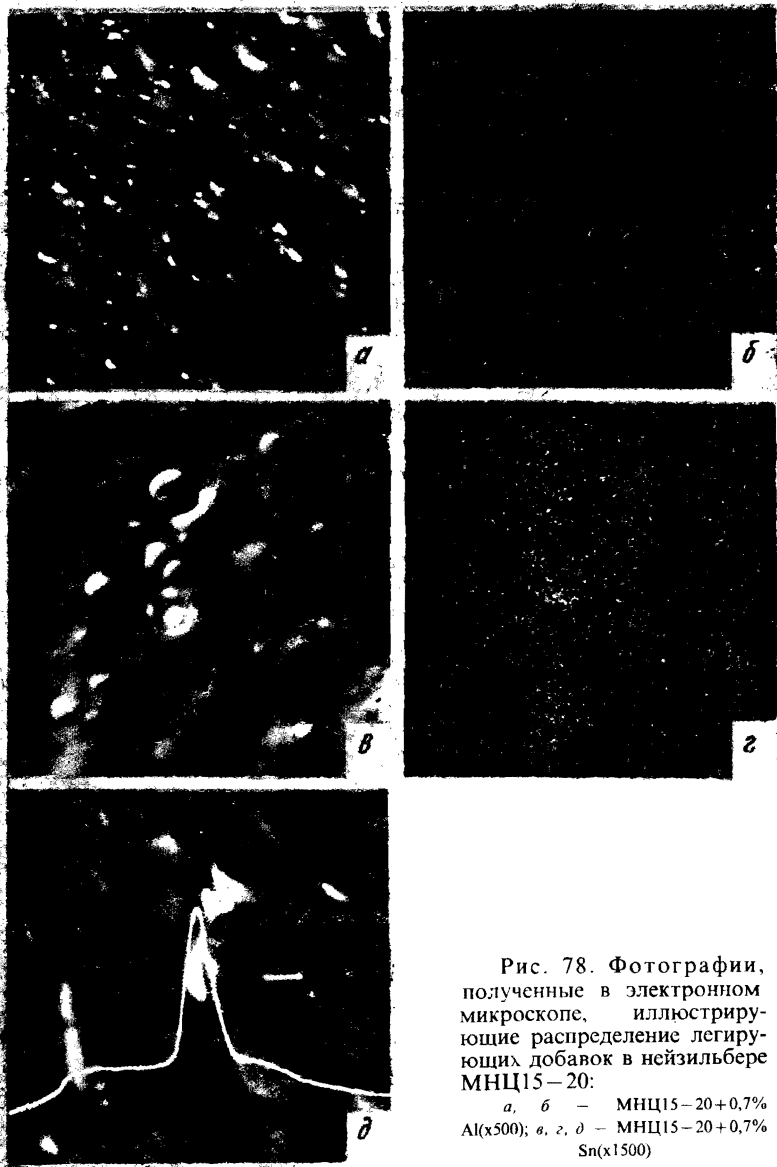


Рис. 78. Фотографии, полученные в электронном микроскопе, иллюстрирующие распределение легирующих добавок в нейзильбере МНЦ15-20:

a, б — МНЦ15-20+0,7% Al(x500); *в, г, д* — МНЦ15-20+0,7% Sn(x1500)

3. Влияние легирующих компонентов и примесей на свойства сплавов¹

Оловянные бронзы. Легирующие компоненты

Олово. Основной легирующий компонент оказывает существенное влияние на весь спектр свойств оловянных бронз. Литейные свойства сплавов зависят от содержания олова: с увеличением содержания олова до 10...12% увеличивается температурный интервал кристаллизации сплавов, снижается их жидкотекучесть. В то же время олово снижает линейную усадку, уменьшает газонасыщенность расплава.

Олово повышает коррозионную стойкость, твердость и прочность сплава, снижает относительное удлинение и ударную вязкость. Легирование меди оловом придает сплаву «бронзовый» оттенок.

Цинк. При небольших добавках цинка (0,5...1%) жидкотекучесть сплава резко возрастает, затем плавно понижается при увеличении содержания цинка (до 15...20%), но все равно остается выше, чем жидкотекучесть чистой меди. Цинк в оловянных бронзах уменьшает интервал кристаллизации, снижает линейную усадку, горячеломкость, газонасыщаемость расплава. При добавлении цинка коррозионная стойкость сплава уменьшается. Плотность лицевой поверхности отливок улучшается. Механические свойства при содержании цинка до 5% повышаются.

Свинец. При содержании свинца в сплавах свыше 1% жидкотекучесть уменьшается, происходит расслоение расплава и ликвация по плотности. Свинец повышает плотность сплава, герметичность отливок и облегчает обрабатываемость резанием (отливки лучше чеканятся). Содержание свинца в художественных бронзах не оказывает существенного влияния на механические свойства.

Фосфор. Введение фосфора в сплав улучшает жидкотекучесть, предупреждает образование оксидов. При содержании фосфора до 0,1% горячеломкость сплавов повышается, свыше 0,1% — уменьшается. Свариваемость сплава с фосфором улучшается, повышается коррозионная стойкость в условиях бытовой среды.

Никель. Небольшие добавки никеля (1,0...1,5%) улучшают жидкотекучесть расплава, измельчают макрозерно. При повышении содержания никеля в бронзах (>2%) жидкотекучесть ухудшается. Никель снижает горячеломкость, повышает газонасыща-

¹ В этом разделе содержание легирующих компонентов и примесей приведено в процентах по массе.

Таблица 19. Свойства медных и медноникелевых сплавов [43, 44, 48, 49]

Марка сплава	Способ литья, состояние сплава ¹	d , г/см ³	$t_{лик}$, °С	$t_{сол}$, °С	σ_B , МПа	НВ, МПа	δ , %	ψ , %
BrOЦС4-4-2,5	М	9,02	1018	887	295...340	490...685	35...45	—
	З	—	—	—	160	660	11	—
BrOЦС6-6-3	М	8,82	967	—	145...195	590	8...12	1,6
	З	—	—	—	150	—	6	—
BrOЦС5-5-5	З	8,8	975	840	150	590	6	1,6
BrOЦС4-4-4	М	9,1	1015	—	315...350	—	30...40	—
BrОФ6,5-0,4	М	8,7	995	—	295...440	685...880	60...70	—
BrОФ10-1	З	8,6	934	—	215	785	3	1,4
BrA5	М	8,2	1075	1056	370	590	65	2,49
BrA7	М	7,8	1040	—	410	685	70	2,2
BrAJ9-3Л	З	7,5	1040	—	390	980	10	2,4
BrAMц9-2	З	7,6	1060	—	390...490	1000...1275	40...50	1,7
	М	—	—	—	390	785	20	—
BrKMц3-1	М	8,4	—	—	340...390	685...880	50...60	—
Л96	М	8,85	1070	1055	235	390	52	—
Л90	М	8,8	1045	1025	255	490...520	44	2,0
Л85	М	8,75	1025	990	255...265	—	38	—
Л63	М	8,43	910	900	350	550	49	1,77(К)
Л59	М	8,40	895	885	380	750(З)	44	1,97(З)
ЛА85-0,5	М	8,6	1020	—	295...390	530(К)	60	2,0
ЛК-80-3Л	З	8,3	900	—	295	880...1080	75	1,7
ЛКС80-3-3	З	8,6	900	—	245	880	7	1,8
МНЦ15-20	М	8,7	1080	—	380...450	685	35...40	2,02
МНЦ16-29-1,8	М	8,82	1120	965	390	—	—	—

¹ З—литье в землю, К—литье в кокиль, М—сплав в мягком состоянии.

емость расплава, уменьшает ликвацию бронз, содержащих свинец. Никель в бронзах увеличивает коррозионную стойкость, затрудняет чеканку отливок, гравировку.

Оловянные бронзы. Примеси

Алюминий, кремний повышают горячеломкость, дают оксидные пленки. Добавки алюминия (до 0,2...0,3%) улучшают качество лицевой поверхности отливок, повышают коррозионную стойкость. При малых добавках алюминия (0,5...1,0%) жидкотекучесть резко возрастает, затем значительно уменьшается. Примеси алюминия и кремния снижают плотность и механические свойства сплавов.

Железо. Снижает жидкотекучесть, повышает горячеломкость. Газонасыщаемость расплава снижается. Железо уменьшает коррозионную стойкость, повышает прочность и твердость, снижает пластичность и плотность сплавов.

Сера. Ухудшает литейные и механические свойства сплавов.

Кислород. В виде оксидов металлов ухудшает жидкотекучесть, снижает коррозионную стойкость, механические свойства сплавов, повышает пористость отливок.

Водород. Повышает пористость, ухудшает механические свойства сплавов.

Алюминевые бронзы. Легирующие компоненты

Алюминий. Увеличивает жидкотекучесть, объемную и линейную усадку, уменьшает газонасыщаемость расплава. При содержании алюминия свыше 2% горячеломкость снижается. Алюминий повышает коррозионную стойкость, прочность и твердость, несколько снижает (при содержании более 4% Al) пластичность сплавов. При содержании алюминия до 7% бронза плохо обрабатывается резанием.

Железо. Увеличивает интервал кристаллизации, способствует появлению рассеянной пористости (особенно при содержании свыше 4%), измельчает структуру. Горячеломкость сплавов уменьшается (при содержании $> 1\% \text{Fe}$). Газонасыщаемость расплава с содержанием железа до 3% сначала снижается, затем повышается.

Никель. Увеличивает интервал кристаллизации, несколько снижает жидкотекучесть, особенно при содержании никеля свыше 0,5...1%, измельчает структуру сплава, повышает горячеломкость.

Марганец. При содержании свыше 2...3% повышает жидкотекучесть сплавов. Газонасыщенность расплава повышается. Мар-

ганец уменьшает литейную усадку, повышает пластичность, делает сплав более коррозионностойким.

Свинец. Повышает горячеломкость (особенно при содержании $>2\%$ Pb), не оказывает существенного влияния на технологические свойства при изготовлении отливок, в то же время повышает обрабатываемость резанием (чеканку и гравировку).

Алюминиевые бронзы. Примеси.

Цинк, фосфор. Улучшают жидкотекучесть (с цинком при малом его содержании в сплаве — до $0,5\%$), снижают прочность и пластичность, повышают твердость, ухудшают коррозионную стойкость. Цинк уменьшает газонасыщенность расплава.

Олово. Не оказывает существенного влияния на литейные свойства, снижает прочностные свойства и повышает твердость.

Кремний. Улучшает жидкотекучесть, вызывает пористость отливок, снижает механические свойства, повышает твердость.

Магний, сера, мышьяк, сурьма ухудшают механические свойства сплавов, уменьшают плотность и герметичность отливок.

Кремнистые бронзы. Легирующие компоненты

Кремний. Малые добавки кремния оказывают существенное влияние на жидкотекучесть сплава. С увеличением содержания кремния до 5% интервал кристаллизации увеличивается, жидкотекучесть уменьшается. Кремний повышает газонасыщаемость расплава, горячеломкость сплава (при содержании до $2,5\%$). При дальнейшем увеличении содержания кремния горячеломкость снижается, увеличивается коррозионная стойкость, повышаются прочностные свойства сплавов.

Марганец. В кремнистых бронзах на жидкотекучесть не оказывает существенного влияния. Повышает механические свойства, коррозионную стойкость сплавов.

Никель. Ухудшает жидкотекучесть, увеличивает газонасыщаемость расплава, измельчает структуру, снижает механические свойства. Никель в кремнистой бронзе повышает коррозионную стойкость сплава.

Кремнистые бронзы. Примеси

Фосфор, цинк. Улучшают жидкотекучесть сплава, повышают твердость (при содержании выше $0,5\%P$, $2\%Zn$). Цинк снижает газонасыщенность расплава.

Железо. Понижает коррозионную стойкость и горячеломкость, ухудшает обработку резанием. Железо не влияет существенно на механические свойства, но измельчает структуру сплава в отливках.

Олово. Ухудшает механические свойства и при содержании его в количестве 2% делает сплав хрупким. Улучшает обрабатываемость резанием.

Свинец. Снижает механические свойства, улучшает обрабатываемость резанием.

Многокомпонентные латуни. Легирующие компоненты

Олово. При содержании до 2,0...2,5% влияние на жидкотекучесть не оказывает. В области твердого раствора улучшает механические свойства, повышает коррозионную стойкость сплава.

Алюминий. Повышает жидкотекучесть, качество лицевой поверхности отливок, увеличивает коррозионную стойкость, в области α -твердого раствора улучшает механические свойства, при этом сильно сдвигает границу насыщения α -твердого раствора в сторону меди. Уменьшает угар цинка при плавке и литье.

Кремний. Оказывает влияние на литейные свойства латуни: увеличивает жидкотекучесть, уменьшает испарение цинка при плавке и литье, повышает газонасыщаемость расплава. Улучшает обрабатываемость резанием, паяемость, коррозионную стойкость. Увеличивает прочностные свойства латуней, твердость.

Марганец. Несколько снижает жидкотекучесть, повышает механические свойства, коррозионную стойкость.

Железо. Снижает жидкотекучесть, повышает механические свойства. Улучшает технологические свойства латуней, особенно латуней, содержащих такие компоненты, как алюминий, марганец, никель.

Свинец. Заметно снижает жидкотекучесть кремнистых латуней, повышает — алюминиевых, марганцевых. Улучшает обрабатываемость резанием, в кремнистых латунях увеличивает склонность к образованию горячих трещин. Ухудшает механические свойства большинства многокомпонентных латуней.

Многокомпонентные латуни. Примеси

Мышьяк, сурьма, висмут. Снижают прочностные свойства, относительное удлинение.

Фосфор. Снижает механические свойства, повышает твердость.

4. Сплавы меди, имитирующие золотые и серебряные сплавы

В отечественной ювелирной промышленности при производстве украшений из недрагоценных металлов широко используют томпак, латунь, мельхиор, нейзильбер, при изготовлении художественных изделий — бронзы [56].

Сплавы меди с цинком, алюминием, другими элементами (в зависимости от их содержания в сплаве) обладают широкой цветовой гаммой. Некоторые из них хорошо имитируют золотые ювелирные сплавы, позолоту, используются для литья и золочения (табл. 20, 21) [51, 56]. Большой популярностью в качестве заменителя золота пользуется кремнистая латунь ЛК80—3Л. Отливки, полученные из этого сплава, имеют гладкую поверхность и красивый золотистый цвет.

Следует отметить, что большинство указанных сплавов обладают недостаточно высокими коррозионными свойствами. Поэтому широкое использование сплавов недрагоценных металлов, имитирующих сплав ЗлСрМ583—80 возможно благодаря нанесению защитного лакового покрытия. В настоящее время лакокрасочной промышленностью освоен выпуск ряда органических лаков с хорошими защитными свойствами, прозрачностью и износостойкостью [57].

Таблица 20. Химический состав сплавов, имитирующих золото

Доля компонента, % (по массе)					Примечание
Cu	Zn	Al	Ni	другие	
90	10	—	—	—	Цвет золота
77	23	—	—	—	Накладная позолота
66,7	33,3	—	—	—	То же
84,5	15	0,5	—	—	Заменитель позолоченной проволоки
88	10	—	2	—	То же
60	25	—	—	15	Цвет золота
75	—	25	—	—	То же
88	—	10	2	—	Для литья
91,6	0,4	—	6	1 Mg, 1Pt	По цвету напоминает золото

Сплавы на основе меди (см. табл. 20) в качестве основной легирующей добавки имеют цинк, а в некоторых случаях алюминий. Добавки алюминия в малых количествах [до 0,3% (по массе)] не приводят к образованию плен, но в то же время улучшают качество лицевой поверхности отливок. Установлено,

что легирование алюминием повышает коррозионную стойкость сплавов. Сплавы, указанные в табл. 20, 21, можно использовать как в ювелирной промышленности, так и для изготовления кабинетных отливок, сувенирно-подарочных изделий.

Медно-никелевые сплавы с различным содержанием цинка, алюминия, олова, других элементов обладают высокими декоративными свойствами, имитируя серебро (табл. 22) [56]. Их можно использовать как для литья (нейзильбер), так и для волочения, штамповки (мельхиор). Наиболее широко для литья ювелирных украшений «под серебро» применяется нейзильбер марки МНЦ15—20, также новый сплав, разработанный на его основе, обладающий более высокими физико-механическими, литейными и коррозионными свойствами. Сплав используется для литья ювелирных изделий на опытно-экспериментальном заводе метхозизделий ПО Мосгорпрома.

Таблица 21. Химический состав медных сплавов для отливок, подлежащих золочению

Доля компонента, % (по массе)	Цвет сплава	Доля компонента, % (по массе)	Цвет сплава
5,0 Sn	Красноватый оттенок цвета золота	10,0 Zn	Золотистый
		13,5 Zn	То же
		32,0 Zn	«
17,0 Sn; 25,0 Zn	Золотисто-желтый	17,5 Zn	«
		6,0 Zn	Темно-золотой
6,0 Sn	То же	11,0 Zn	То же
1,0 Zn; 9,0 Zn	Золотой	28,0 Zn	Золотой
9,0 Sn; 7,0 Zn	То же	36,3 Zn	То же
8,0 Zn; 2,0 Pb	Близок к цвету золота		
40,0 Zn; 2,0 Pb	То же		

Таблица 22. Химический состав сплавов, имитирующих серебро [56]

Доля компонента, % (по массе)							Примечание
Cu	Ni	Zn	Al	Sn	Pb	Fe	
57	20	20	3	—	—	—	Серебристый цвет
59	11	24,5	0,15	5,0	0,35	—	Хороший заменитель серебра для ювелирной галантереи

Cu	Доля компонента, % (по массе)						Примечание
	Ni	Zn	Al	Sn	Pb	Fe	
55	16	29	—	—	—	—	Для литья
58	20	19	—	—	—	3	То же
66	18	16	—	—	—	—	Серебристый цвет
49	12	39	—	—	—	—	Применяется для чеканки
46	20	34	—	—	—	—	То же
65...67	13...19	33,5	—	—	—	0,5...3,2	Серебристый цвет
Нет	—	10	—	90	—	—	То же
Нет	—	8,3	—	91	0,4	0,3	Сусальное серебро

Наряду со сплавами, указанными в табл. 22, используют также свинцовый нейзильбер марки МНЦС16–29–1,8. Сплав хорошо обрабатывается резанием, имеет высокую коррозионную стойкость, красивый серебристый цвет.

Широкое использование литья при изготовлении ювелирных изделий ставит задачу по разработке материалов с высокими декоративными, литейными, прочностными и коррозионными свойствами. В табл. 23, 24 приведены химический состав новых сплавов, их механические свойства и коррозионная стойкость в морской воде [56].

Таблица 23. Химический состав новых сплавов на основе меди [56]

Марка сплава	Доля компонента, % (по массе), остальное медь					Цвет
	Zn	Al	Mn	Ni	Sn	
ЛМцНА69–11–3–1,5	14...17	1...2	10...12	2...4	—	Серовато-белый
ЛМц66–4–3	26...28	3...5	2...4	—	—	Цвет золота 583 пробы
ЛСМцО64–2,7–2,5–0,3	29...31	—	2...3	—	0,2...0,6	Цвет золота
БрОН7–3,5	—	—	—	2...5	2,0...3,5 Рb	750 пробы
					6...8	Цвет золота 375 пробы

Таблица 24. Механические свойства и коррозионная стойкость новых сплавов на основе меди [56]

Марка сплава	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	Потери массы*, г/м ² в сутки
ЛМцНА69-11-3-1,5	100...150	300...350	50...55	55...60	0,45
ЛАМц66-4-3	250...300	400...450	30...35	—	0,30
ЛСМцО64-2,7-2,5-0,3	100...150	200...250	55...60	55...60	0,48
БрОН7-3,5	200...250	350...400	50...55	55...60	0,48

* Коррозионная стойкость в морской воде

5. Цветовые характеристики сплавов

Медные сплавы, в которых основным легирующим элементом является цинк, называют латунями, а сплавы с другими легирующими элементами (олово, алюминий, кремний и др.) — бронзами. Отдельные бронзы в качестве легирующих элементов содержат цинк, но его обычно меньше, чем основного элемента.

При производстве ювелирных изделий из недорогих металлов используется большое количество медных сплавов, некоторые из них по цветовым свойствам имитируют ювелирный сплав золота марки ЗлСрМ583-80 (табл.25).

Сплавы с насыщенным цветом, имитирующие золотые ювелирные сплавы, могут широко использоваться в производстве украшений и художественных изделий, так как характеризуются хорошими литейными свойствами, технологичны в обработке и отвечают необходимым декоративным требованиям.

Несомненный интерес представляют медные сплавы на основе интерметаллидов, имеющие традиционную гамму тонов. Однако они не нашли достаточно широкого применения из-за их высокой хрупкости. Поэтому стоит вопрос о разработке таких сплавов, которые обладали бы новой гаммой и оттенками, но вместе с тем были бы технологичными в работе. Поиск сплавов меди с широкой цветовой гаммой расширяет возможности создания изделий с оригинальным художественным решением.

Один из способов оценки качества цвета — определение цветового тона и насыщенности (чистоты цвета). В табл. 25 приведены сплавы, которые по цвету близки сплаву ЗлСрМ583-80. Наиболее полно эталонному сплаву соответствуют полированные образцы томпака Л96 и нового разработанного сплава марки

ЛАФ94-0,5-0,15. При этом минимальные значения ΔE (1,8...2,0) имеют сплавы следующего состава, % (по массе); Cu 94,1-94,5; Zn 5,0; Al 0,5; P- до 0,4 [50].

При визуальной оценке цветовых характеристик медных сплавов четко прослеживается зависимость цвета от содержания олова или цинка в сплавах. При увеличении легирующих компонентов цвет сплавов изменяется от красного и бледно-красного к желтому и золотисто-желтому. В табл. 26 приведены цвета медно-оловянных и медно-цинковых сплавов с различным содержанием компонентов олова или цинка [51].

Таблица 25. Цветовые характеристики сплавов меди

Марка сплава	λ , нм (цветовой тон)	Насыщенность цвета, %	ΔE^* , ед. МКО
ЗлСрМ 583-80	583	31	-
Л196	585	28	1,9
Л190	581	30	5,3
ЛО90-1	581	30,5	5,0
БрОФ 6,5-0,4	583	25	4,3
БрОЦС 4-4-2,5	582,5	28	3,6
БрОЦ4-3	583	27	3,4
БрКМц3-1	582,5	25	3,9
БрМц5	586	24	3,6

* Цветовое различие по сравнению с эталоном.

Среди цветных сплавов, не содержащих золото, интерес представляют сплавы на основе палладия. В пределах области гомогенности промежуточной фазы β' -PdIn (со структурой типа CsCl) цвет сплавов изменяется от золотистого через желтый до сиреневого [52]. Эти сплавы можно использовать для расширения ассортимента ювелирных изделий и получения полихромных украшений. На опытно-экспериментальном заводе меткоизделий Главмосместпрома выпущена опытная партия комбинированных (полихромных) изделий из сплавов палладия.

Расширение выпуска оригинальных ювелирных и художественных изделий, сувенирно-подарочных и предметов сервировки стола с высокими декоративными свойствами и полихромностью может осуществляться по двум направлениям:

**Таблица 26. Цвета (оттенки) медно-оловянных
и медно-цинковых сплавов**

Химический состав, % (по массе)		Цвет сплавов	
Cu	Sn или Zn	медно-оловянных	медно-цинковых
99	1	Бледно-красный	Красный
95	5	Бледно-розовый	Красный с желтым оттенком
92	8	Красновато-желтый	Коричневато-красный
90	10	Оранжево-желтый	Красно-желтый
86	14	Желтый	Желто-красный
84	16	То же	То же
80	20	Желтый с золотистым оттенком	Красновато-желтый
75	25	Голубовато-красный	Светло-желтый
73	27	Темно-серый	Желтый
70	30	Белый	То же
65	35	Голубовато-белый	Ярко-желтый
50	50	Светло-серый	Золотисто-желтый

1) создание сплавов меди — имитаторов золотых ювелирных сплавов;

2) создание сплавов с новой гаммой, выходящей по цветовым параметрам за традиционные тона.

Для изучения цветовых характеристик сплавов используют спектрофотометрический метод, основанный на определении коэффициента зеркального отражения $R(\lambda)$ и координат цветности x и y . Один из методов измерения цвета основан на представлении о том, что цвет является функцией трех независимых переменных и может быть геометрически интерпретирован как векторная величина [53]. В трехкоординатном цветовом пространстве построенном на основных цветах, координаты цветности x , y , z в Международной системе МКО 1931 г. связаны с цветовыми координатами простыми соотношениями [54]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}.$$

Единичная плоскость $x + y + z = 1$ при пересечении с векторами основных цветов дает прямоугольный треугольник. На рис. 79

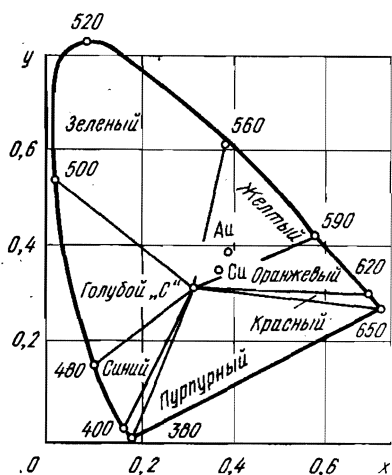


Рис. 79. Цветовой график x, y МКО1931 г. (1 — сплав $ZlCrM 583-80$)

представлен график цветности (часть прямоугольного треугольника). Точкам кривой соответствуют цвета чистых спектральных излучений в видимой области спектра — от фиолетового до красного. Крайние точки соединяются прямой линией, представляющей пурпурные цвета, которые образуются при смешении красного и фиолетового цветов. Точки на графике x, y характеризуют цветовые свойства чистых металлов — меди и золота, а также сплавов Л90 и $ZlCrM 583-80$. Цветовые параметры рассчитывают для источника излучения S , воспроизводящего фазу дневного света с коррелированной цветовой температурой порядка 6770 К.

Один из способов оценки качества цвета — определение цветового тона и насыщенности (чистоты цвета). Цветовой тон соответствует длине волны чистого спектрального цвета (λ_d). Доминирующая длина волны определяет, какая часть спектра должна быть смешана с ахроматическим стандартом для получения цветового равенства с данным объектом. Чистота цвета данного объекта определяет степень приближения этого цвета к цвету той части спектра, которая определяется доминирующей длиной волны.

Основным свойством объекта, ответственного за его цвет, является коэффициент зеркального отражения $R(\lambda)$. Это справедливо только для непрозрачных и несамосветящихся объектов. При разработке сплавов на основе меди, имитирующих золотые, в качестве эталона во многих исследованиях выбирают стандартный ювелирный сплав 583 пробы — $ZlCrM 583-80$. Использование спектрофотометра с приставкой зеркального отражения позволяет определить расчетным методом координаты цвета и цветности для источника света S по методу взвешенных ординат.

При использовании этого метода полученный спектр разбивают на конечное число одинаковых интервалов длин волн $\Delta\lambda$, а координаты цвета определяют путем вычисления соответствующих сумм:

$$\left. \begin{aligned} X &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) x(\lambda) \Delta\lambda; \\ Y &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) y(\lambda) \Delta\lambda; \\ Z &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) z(\lambda) \Delta\lambda, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где $k = 100 / [\sum S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda]$; $\varphi(\lambda) \Delta\lambda = R(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda$.

При определении цветовых свойств с использованием спектрофотометра RFC фирмы «Оптон» встроенное вычислительное устройство позволяет получать сразу координаты цветности x и y , термины цвета L , A , B цветового пространства Адамса—Никкерсона, а также цветовое различие ΔE по сравнению с эталоном. Цветовое различие представляет собой расстояние, измеренное в единицах МКО, между двумя точками цветового пространства (рис. 80).

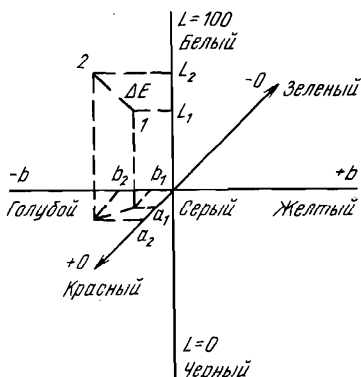


Рис. 80. Представление цвета в унифицированном цветовом пространстве Адамса — Никкерсона

По мнению авторов [50, 55], при пороге $\Delta E = 1$ ед. МКО и ниже цвета сплавов в области спектра красный—желтый воспринимаются как идентичные. В табл. 27 приведены цветовые характеристики ювелирного сплава $ZnCrM$ 583—80 и стандартных сплавов меди. Цветовой тон и насыщенность определяли по стандартному графику xu , исходя из координат цветности x и y .

Легирование меди отдельными, наиболее часто применяемыми компонентами оказывает различное влияние на цветовые параметры. Переходные d -металлы (марганец, железо, никель),

а также цинк, имеющий следующий за медью атомный номер, и *p*-элементы (алюминий, кремний, фосфор, олово) оказывают различное влияние на энергетический спектр кривых зеркального отражения при длинах волн от 400 до 1000 нм. При легировании меди переходными металлами не происходит смещения порога

Таблица 27. Цветовые свойства сплавов меди для художественных изделий

Материал	Цветовой тон λ , нм	Насыщенность цвета, %	Термины цвета, ед. МКО			ΔE , ед. МКО
			<i>L</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	
ЗлСрМ583—80	583	31	82,76	9,72	16,43	—
Медь	587	30	80,47	13,73	15,72	4,7
Л96	585	28	84,25	10,4	17,29	1,9
Л90	581	30	87,51	7,6	17,16	5,3
ЛА85—05	580	33	89,14	4,27	19,13	8,8
ЛО90—1	581	30,5	86,82	7,1	17,54	5,0
ЛКС80—3—3	577	26	86,27	1,41	14,92	9,2
БрОФ6,5—0,4	583	25	86,27	7,67	14,24	4,3
БрОЦ4—3	583	27	85,67	8,44	15,33	3,4
БрОЦС4—4—2,5	582,5	28	85,68	7,75	15,76	3,6
БрА5	581	33	85,11	5,6	19,33	5,9
БрА7	580	33	86,31	4,09	21,63	8,9
БрКМц3—1	582,5	25	82,71	6,65	14,06	3,9
БрМц5	586	24	80,56	10,55	13,5	3,6
МНА6—1,5	583	23	81,81	6,24	12,3	5,5

поглощения на кривой $R(\lambda)$, как при легировании цинком, а только несколько снижается низкоэнергетическая ветвь кривой. При легировании меди *p*-элементами (алюминий, кремний, фосфор), вид кривой $R(\lambda)$ изменяется. Аллюминию соответствует похожее на влияние цинка смещение порога поглощения в область высоких энергий, т. е. приближение кривой $R(\lambda)$ к кривой эталона, фосфору — похожее на влияние никеля снижение в низкоэнергетической ветви. Влияние олова на цвет медных сплавов похоже на влияние кремния, занимающего промежуточное положение между алюминием и фосфором [50].

Все технологические добавки, используемые для получения сплавов меди, оказывают различное влияние на параметры цвета. На рис. 81 видно, что цветовое различие (ΔE) сплавов на основе меди по сравнению с эталоном (ЗлСрМ583—80) имеет минимум при содержании легирующих компонентов до 5% (по массе).

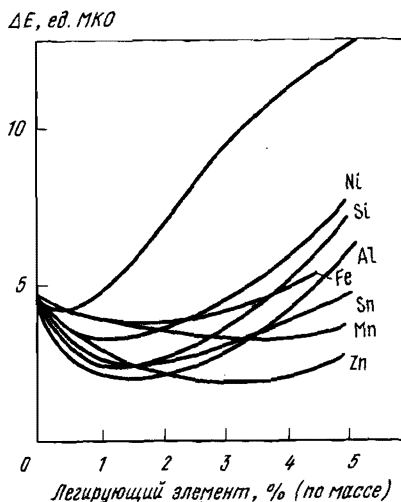


Рис. 81. Цветовое различие сплавов на основе меди по сравнению со сплавом — эталоном $ZnCrM$ 583—80

Глава IV. ЛИТЬЕ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

1. Сущность процесса

Способ литья по выплавляемым моделям не новый, он использовался еще в древности. Однако большая трудоемкость, высокая стоимость изготовления моделей, сложности при тиражировании моделей делали его невыгодным.

Сущность способа получения отливок ювелирных и художественных изделий состоит в том, что модель и всю литниковую систему изготавливают из легкоплавких материалов (парафин, стеарин, воск и т. п.) путем заливки их в пресс-формы или запрессовки в пастообразном состоянии. Восковые модели припаивают к литниковой системе, формируя модельный блок. Затем осуществляют формовку. В ювелирной промышленности и при изготовлении художественных изделий малых форм в последнее время широко используют формовку в неразъемных металлических опоках с образованием форм-монолитов. Далее модельный состав выплавляют, формы прокаливают и заливают расплавом.

В современном литейном производстве технология получения отливок по выплавляемым моделям значительно усовершенст-

вована. Нашли применение новые материалы, оборудование, способы изготовления форм и заливки металла. Интенсивное развитие техники, технологии позволили вновь широко использовать способ получения отливок по выплавляемым моделям. Разработке новых сплавов, формообразующих материалов значительно ускорили и облегчили получение мастер-моделей. Современная технология и оборудование позволяют быстро получать резиновые пресс-формы для получения восковых моделей ювелирных изделий, вискитовые формы для изготовления моделей художественных изделий свободной заливкой в них жидкого модельного состава или запрессовкой воска под давлением в пастообразном состоянии. При этом для повышения устойчивости форм их армируют снаружи гипсовыми или металлическими кожухами.

Разработка новых формовочных масс, характеризующихся высокой огнеупорностью и технологичностью, позволила механизировать процесс формовки, производительно и качественно изготавливать формы для литья, а следовательно, сократить до минимума последующую механическую обработку отливок. Принудительная заливка металла сделала возможным получать сложные, ажурные и тонкостенные отливки с высоким качеством лицевой поверхности и использовать при этом разнообразное количество сплавов как традиционных, так и вновь разработанных. Использование установок со стопорной разливкой позволяет получать отливки художественных изделий массой до 5 кг и высотой до 500 мм.

Вместе с тем в производстве художественных отливок применение современной технологии литья по выплавляемым моделям пока еще ограничено трудоемкостью в изготовлении сложных пресс-форм, размерами и массой скульптурных отливок.

В настоящее время в цехах, где используется технология литья по выплавляемым моделям с принудительной заливкой металла, формовку опок производят с использованием кристобалитовой формовочной массы и получением форм-монолитов. В некоторых случаях применяют более трудоемкую технологию изготовления керамических оболочек. На поверхность модельного блока наносят несколько слоев суспензии с обсыпкой, которые после сушки и прокаливания создают на блоке высокоогнеупорную керамическую оболочку. Применение оболочковых форм при изготовлении отливок художественных изделий позволяет экономить большое количество формовочной ювелирной массы, что оправдывает более трудоемкий процесс получения таких форм.

Дальнейшее совершенствование технологии литья по выплавляемым моделям позволит более широко применять этот способ как для литья ювелирных, сувенирно-подарочных изделий, так и художественных отливок. Литье по выплавляемым моделям

имеет следующие преимущества перед другими способами литья.

1. Значительно сокращается процесс сборки художественного изделия, так как возможность получить сложное изделие в целом виде позволяет сократить или полностью устранить число отдельно отливаемых частей. При этом сборка отдельно получаемых восковых моделей производится в кондукторе, где собирается в единое целое модель художественного изделия.

2. Высокоогнеупорная, прочная, с точной внутренней поверхностью форма позволяет получать отливки, не требующие сложной механической обработки и чеканки поверхности.

3. Использование неразъемных опок позволяет устранить на отливках перекосы и швы.

4. Упрощается опочное хозяйство, уменьшается стоимость опок.

5. Возможно на одном стояке закрепить большое количество маленьких деталей, что делает эффективным и высокопроизводительным процесс получения отливок.

2. Особенности литья и конструирования моделей

Качество отливок во многом определяется характером кристаллизации медных сплавов. По величине интервала кристаллизации медные сплавы делятся на три группы [43]:

1) сплавы с узким ($5...30\text{ }^{\circ}\text{C}$) интервалом кристаллизации — латуни ЛС59—1, высокопрочные латуни, алюминиевые бронзы;

2) оловянные и кремнистые бронзы с интервалом кристаллизации от 70 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;

3) сплавы с промежуточным интервалом кристаллизации ($30...70\text{ }^{\circ}\text{C}$) — латуни Л70, мельхиоры, нейзильберы, никелевые бронзы.

Сплавы с узким интервалом кристаллизации характеризуются образованием сосредоточенных усадочных раковин в тепловых узлах отливок и почти полным отсутствием усадочных пор. Для сплавов с широким интервалом кристаллизации характерно образование рассеянной усадочной пористости. В отливках из сплавов с промежуточным интервалом кристаллизации образуются дефекты как в виде раковин, так и в виде усадочной пористости.

Для получения отливок ювелирных изделий методом центробежного литья чаще всего используют сплавы с узким и промежуточным интервалом кристаллизации. При литье в горячие и медленноохлаждаемые формы образуются равноосные зерна и усадочная пористость. При получении отливок ювелирных изделий, как по регулярности возникновения, так и по распространенности, пористость представляет серьезную проблему. Необходимо учитывать, что кристаллизация отливок при центробеж-

ном литье происходит в считанные секунды — от 2 до 20. Литниково-питающая система должна обеспечивать не только заполнение формы, но и питание отливок жидким металлом в процессе кристаллизации, т.е. литниковая чаша и стояк должны быть заполнены до окончания затвердевания отливок.

При разработке новых видов изделий конструктивно модель должна быть выполнена таким образом, чтобы по направлению течения металла площадь сечения уменьшалась. Необходимо избегать резкого внезапного увеличения площади сечения, перпендикулярного направлению течения расплава, по возможности уменьшать массивные сечения за счет поднутрений, не изменяющих вида изделий; могут быть сделаны также сквозные просечки. Целесообразно использовать фактурованные поверхности, которые маскируют дефекты усадки, а также разделять сложные изделия на части, более удобные для литья.

Для получения отливок художественных и сувенирно-подарочных изделий чаще всего используют сплавы с широким интервалом кристаллизации. Чем медленнее отводится тепло от поступающего в форму металла и выше ее температура, тем легче получить детали с тонкими стенками и резкими переходами по сечениям отдельных частей отливок [46]. При моделировании художественных изделий трудно избежать конструктивных ограничений, необходимых для получения качественного литья. Использование сплавов с широким интервалом кристаллизации и малой (1,5...1,6) усадкой (типа оловянистой бронзы) позволяет легко получать отливки с резкими переходами от массивного к тонким сечениям.

Повышение температуры формы позволяет устранять трещинообразование в отливках сувенирно-подарочных изделий с резкими переходами по сечениям в отдельных частях. При малой усадке сплавы с узким интервалом кристаллизации менее склонны к образованию трещин, чем сплавы с широким интервалом кристаллизации [43].

При соблюдении общих принципов конструирования ювелирных и сувенирно-подарочных изделий, учитывая большое разнообразие форм, для каждого нового вида необходима отработка конструкции и литниково-питающей системы.

3. Получение отливок методом литья по выплавляемым моделям

Технология по выплавляемым моделям, применяемая в ювелирном производстве, по составу оборудования и применяемым материалам отличается от процесса точного литья, известного в общем машиностроении.

Высокое качество, чистота поверхности и точность воспроизведения ажурного рисунка обеспечиваются использованием эластичных резиновых пресс-форм; тонкодисперсными формовочными материалами на гипсовом связующем, принудительным заполнением керамической формы металлом. Процесс получения отливок ювелирных и сувенирных изделий включает в себя следующие основные операции: изготовление разрезных резиновых и викинтковых пресс-форм, изготовление восковых моделей, сборка моделей в блок, формовка опок, вытапливание воска, прокаливание опок в печи, плавка и литье, пескоструйная очистка отлитых блоков, отделение отливок (размонтаж блоков).

Предварительной стадией технологического процесса литья является получение мастер-модели (примы) ювелирных и художественных изделий. Обычно для изготовления мастер-модели используют сплав на основе меди (нейзильбер, латунь, бронза). Для получения мастер-модели художественного изделия использование способа объемного моделирования с применением материалов, легко поддающихся обработке, позволяет значительно снизить затраты на изготовление образцов. Для объемного моделирования художественных изделий можно использовать термопластичные материалы двух типов: составы, пригодные для лепки деталей изделий, и составы различной твердости, применяемые для вырезания из них деталей и обработки специальным инструментом [58].

В табл. 28 приведены составы импортных материалов, используемых в отечественной промышленности.

Таблица 28. Физико-химические характеристики импортных термопластичных материалов

Наименование образца	$t, ^\circ\text{C}$		η ($t = 140 ^\circ\text{C}$), МПа·с	Пенетрация, мм
	каплепадения	затвердевания		
«Красный мягкий»	73	68	4	2,5
«Красный твердый»	94	83	1142	0,3
«Зеленый»	105	96	826	0,1
«Синий»	105	98	1353	0,2

Разработаны два отечественных состава для лепки. В них входят вощина, канифоль, окисленный полиэтиленовый воск, парафин. Двойная система вощина — канифоль пригодна для лепки, но недостаточно долго сохраняет форму модели. Введение окисленного полиэтиленового воска ПВО-30 улучшает сохране-

ние формы, но приводит к повышению хрупкости. Введение парафина придает пластичность композиции. Разработаны также три системы для вырезания моделей с различными показателями твердости по пенетрации и температурным характеристикам. Композиции содержат парафин, шеллачный воск, сополимер этилена с винилацетатом, синтетический перезин марки 100.

Выплавляемые модели ювелирных изделий получают в разрезных резиновых пресс-формах, которые заполняют модельным составом с помощью воскового инжектора. Восковые модели художественных изделий получают в викинттовых формах с металлическим кожухом, заполняемых с помощью инжектора или, чаще, с использованием ручных и механических шприц-прессов. Модели, собранные в блок, формуются в опоках с двойным вакуумированием формовочной массы — до и после заполнения опок. Для изготовления форм используют смеси типа «Инвестрайт», «Сатинкаст», отечественные «Ювелирная» и «Ювелирная-2». Формы после вытапливания модельного состава прокаливают в автоматическом режиме в прокалочных печах.

Плавку металла и заливку опок производят на центробежных установках литья. Для получения массивных отливок художественных изделий ряд зарубежных фирм выпускает оборудование, обеспечивающее заполнение литейной формы за счет перепада давления в плавильной и литейной камерах. Для литья могут использоваться опоки диаметром 300...350 мм и высотой до 500 мм, максимальная загрузка тигля для сплавов меди составляет 5 кг (S10/GA/1000 «Линн Электроник»).

Изготовление эластичных пресс-форм

Процесс получения эластичных пресс-форм — один из наиболее трудоемких в технологии точного литья по выплавляемым моделям. Для изготовления восковых моделей ювелирных изделий применяют разрезные резиновые пресс-формы. Для получения качественной лицевой поверхности резиновой формы рабочую мастер-модель, изготавливаемую обычно из сплавов меди, покрывают гальванически коррозионностойким сплавом олово—никель. При изготовлении резиновых пресс-форм применяют металлические вулканизационные рамы (обоймы) круглой или прямоугольной форм, чаще всего из алюминевых сплавов. Встречается большое разнообразие форм, некоторые не всегда технологичны в работе. Конструкция вулканизационной рамы (рис. 82) отвечает всем необходимым требованиям: быстро и удобно собирается, обеспечивает достаточную герметичность при вулканизации сырой резины, легко разбирается.

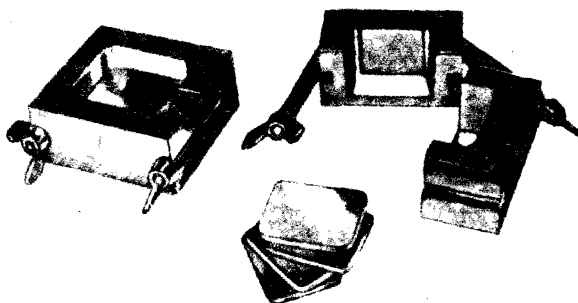


Рис. 82. Вулканизационные рамы для изготовления пресс-форм

Процесс изготовления резиновых пресс-форм заключается в следующем. Заготовки сырой модельной резины укладывают в металлическую обойму. Мастер-модель с заполненными кусочками сырой резины внутренними полостями помещают на приготовленный слой. Остальные заготовки сырой резины укладывают сверху модели. Затем в обойму вставляют пуансон. Вулканизация сырой резины происходит с использованием вулканизационного пресса при температуре 150...160 °С. Время вулканизации в зависимости от размера пресс-формы составляет 30...45 мин.

В последнее время стали применяться вулканизационные прессы с пневматическим прижимом термических плит. По сравнению с широко используемыми прессами с ручным винтовым прижимом прессы новой конструкции обеспечивают всегда постоянное давление в рабочей зоне независимо от состояния вулканизируемой резины. Силы, возникающие в результате термического расширения резины, автоматически компенсируются. Все это в конечном итоге позволяет получать качественные резиновые пресс-формы. После охлаждения в воде резиновую пресс-форму с запечатанной в ней мастер-моделью разрезают таким образом (зигзагообразно), чтобы не было смещения двух половинок формы (одной относительно другой) при получении восковых моделей. В некоторых случаях дополнительно вырезают вкладыши, которые облегчают извлечение восковок, производят надрезы (выпоры) с лицевой поверхности для улучшения заполнения модельным составом тонких сечений полости пресс-формы.

Для устранения смещения половинок формы применяют вкладыши с шипами из жесткой резины. При этом используется следующая технология. В специально изготовленной для этого

металлической форме вулканизируют полосу из жесткой резины толщиной 2...5 мм с шипами (выступами) цилиндрической формы диаметром 3...4 мм и высотой 4...5 мм, которую затем разрезают на заготовки необходимых размеров. При получении резиновых пресс-форм вкладыши укладывают в противоположных частях прямоугольной формы или по окружности в круглых формах с таким расчетом, чтобы плоскость основания шипов разделяла пресс-форму по высоте приблизительно на две равные части. Для лучшего отделения половинок пресс-формы при разрезании после вулканизации необходимо вкладыши из жесткой резины при закладке их в обойму присыпать тальком по плоскости разреза.

Резины для изготовления пресс-формы должны отвечать специфическим требованиям. Прежде всего они не должны вызывать коррозию мастер-моделей, а сами пресс-формы, изготовленные из таких резин, должны обладать низкой адгезией к модельному составу и иметь высокие физико-механические свойства. В зависимости от назначения резиновые смеси могут содержать от пяти до двадцати компонентов. Резины для изготовления пресс-форм состоят из наполнителя, пластификатора, вулканизирующего агента. В качестве вулканизирующего агента могут использоваться пероксиды органических соединений.

Для изготовления резиновых пресс-форм используют как импортные, так и отечественные материалы на основе полярных каучуков и смеси каучука, обладающего хорошими эластичными свойствами (СКИ-3), с полярным бутадиеннитрильным каучуком (табл. 29) [59].

Резины на основе каучука СКН-40 имеют достаточно высокие физико-химические показатели, но отличаются повышенной твердостью. Они обеспечивают высокое качество поверхности изделий, малую адгезию к составу модели и могут применяться при изготовлении массивных изделий. На основе совмещенной системы каучуков, СКИ-3 — бутадиеннитрильный каучук получены резины, не уступающие по физико-механическим свойствам импортной резине Gold label. Кроме того, они обеспечивают лучшее качество поверхности. При изготовлении резиновых пресс-форм элементов сувенирно-подарочных изделий и мелкой пластики может широко применяться резиновая невулканизированная смесь ЛПО «Красный треугольник», выпускаемая по ТУ. Основные физико-механические показатели, соответствующие требованиям ТУ, приведены ниже:

Условная прочность при разрыве, МПа, не менее	12
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	750
Остаточная деформация после разрыва, %, не более	20
Твердость, ТМ-2, усл. ед., не более	42

Примечание. Режим вулканизации: $t = (150 \pm 5) ^\circ\text{C}$, $\tau = (45 \pm 5)$ мин, $P = 10$ МПа.

Таблица 29. Физико-механические свойства резин для восковых моделей

Резина на основе каучука	Вулканизирующий агент	Режим вулканизации,		$\sigma_{в.}$	$\delta, \%$	$\delta_{ост.}$	Твердость,
		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	МПа		%	ТМ-2, усл. ед.
СКН-40М	ПДК* ¹	150	35	11,0	400	4	55
СКИ-3, СКН-26	ПДК	150	35	14,0	780	6	36
СКИ-3, СКН-26	Ф-40* ²	150	35	14,8	810	6	38
СКН-40М	ХДО* ³	150	45	12,0	850	24	34
СКН-40М	ХДО + MnO ₂	150	20	14,0	740	16	42
ИРП-7889	—	143	20	15,0	500	14	40
Импортная	—	143	30	15,3	650	8	38

*¹ Пероксид дикумила. *² Пероксимон Ф-40. *³ Хинондиоксим.

Изготовление пресс-форм для художественных отливок

Для получения восковых моделей художественных изделий пресс-форма в зависимости от сложности и количества отливаемых деталей может изготавливаться из следующих материалов: стали, чугуна, пластмассы, силиконовых герметиков. В мелкосерийном производстве художественных отливок в настоящее время широкое применение нашли эластичные формы в металлическом кожухе, позволяющие получать сложные изделия и быстро сменять их ассортимент.

Процесс получения комбинированных пресс-форм состоит из двух этапов: изготовление кожуха пресс-формы, изготовление вкладыша — самой формы.

Изготовление кожухов пресс-формы. На поверхности металлической мастер-модели делают пластилиновый болван, равномерный по толщине (3...5 мм). По предполагаемой линии разреза двух полуформ выполняют пластилиновую подстилку (подмодельная плита). Затем на болван наносят слой гипса по краям вровень с подстилкой, что соответствует выбранному для данной модели габаритному размеру отливаемого кожуха. Верхнюю часть гипса снимают так, чтобы толщина соответствовала стенке модели кожуха, убирают также гипс в других местах, где это позволяет сделать конфигурация мастер-модели. Гипсовую модель кожуха вместе с болваном и мастер-моделью переворачивают, отнимают пластилиновую подстилку. Смазав затем поверхность разреза маслом, изготавливают из гипса другую половину кожуха. Края подрезают по сделанной ранее гипсовой форме. По полученным таким образом моделям отливают металлический кожух. Чаще всего для этих целей используют алюминиевые сплавы.

Для получения восковых моделей сувенирных и художественных изделий металлический кожух простой геометрической формы может быть сделан также из заготовки токарным способом с последующей механической подгонкой двух полуформ.

Изготовление вискитовых форм. Вискитовые формы в металлическом кожухе могут широко использоваться как для запрессовки воска в пастообразном состоянии, так и для заливки жидкого модельного состава. Для получения эластичных форм применяют различные резиновые герметики. Лучшие показатели достигнуты при использовании силоксановых герметиков типа «Вискит У-1-18», основные свойства которого приведены ниже:

Жизнеспособность, ч	0,5...6,0
Условная прочность при разрыве, МПа, не менее	2,1
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	160
Твердость по Шору А, усл. ед.	50...60

При изготовлении вискитовых форм используют пасту У-1 (белого цвета) и катализатор № 18. Пасту тщательно перемешивают с катализатором и щетинной кистью наносят на металлическую мастер-модель. На 100 массовых частей пасты У-1 необходимо 0,4 массовые части катализатора № 18. Режим вулканизации: продолжительность 72 ч, температура 25 °С.

После вулканизации первого слоя накладывают еще один слой, при необходимости — третий.

Подобная технология имеет существенные недостатки: длительность процесса и вероятность получения на лицевой поверхности формы воздушных пузырей, что приводит к образованию шаровых наплывов при изготовлении восковых моделей.

Исследованиями, проведенными на Опытно-экспериментальном заводе метхозиделий ПО Мосгорпрома, установлено, что повышение концентрации катализатора № 18 с 0,4 до 1,0% снижает продолжительность вулканизации до 2...3 ч. При подпрессовке вискита в металлическом кожухе в процессе полимеризации лицевая поверхность оболочки после ее разрезания и извлечения мастер-модели получается высокого качества. Физико-механические свойства эластичной формы при ускоренном методе ее получения не ухудшаются. Этот способ применяют для получения жестких вискитовых форм.

При получении восковых моделей художественных изделий методом свободной заливки расплавленного воска можно использовать следующую технологию получения вискитовых форм. Металлическую или восковую мастер-модель смазывают тонким слоем жидкого полупрозрачного вискита, а после затвердевания наносят необходимый слой пастообразного вискит-

та. Мастер-модель с висксинтовым слоем заливают гипсом или легкоплавким сплавом, предусматривая возможность разборки пресс-форм, и фиксируют в ней оболочку. Затем эластичную форму разрезают скальпелем на необходимое число частей для лучшего извлечения восковых моделей, а мастер-модель вынимают из формы. При заливке висксинтовых оболочек легкоплавким сплавом лучше всего использовать сплавы с различной температурой плавления.

Для получения пустотелых восковых моделей художественных изделий мелкой пластики могут использоваться также висксинтовые формы из пасты У-1 без использования жидкого полупрозрачного висксинта. В этом случае эластичный вкладыш изготавливают в заранее полученном металлическом кожухе необходимых размеров. Конструкция кожуха должна предусматривать возможность свободной заливки модельного состава в полость висксинтовой формы.

Изготовление восковых моделей

Особенности процесса. В ювелирной промышленности внедрен и широко используется технологический процесс получения восковых моделей в разрезных резиновых пресс-формах, что позволяет получать миниатюрные изделия с точным воспроизведением сложной формы и быстро сменять ассортимент.

Пресс-формы заполняют жидким модельным составом под давлением. Воск, расплавленный в котле при 120 °С, охлаждают до требуемой температуры 60...70 °С в зависимости от состава. Конус впрыскивания нагревают до 85...90 °С. Давление воздуха в инжекторе изменяется в широких пределах — от 0,5 до $(3,0...8,0) \cdot 10^5$ Па при изготовлении восковых моделей ювелирных изделий.

Процесс получения восковых моделей заключается в следующем. Резиновую пресс-форму сжимают металлическими пластинами и в месте выхода литникового канала прикладывают к носику сопла инжектора. При этом быстро нажимают на сопло и через некоторое время, необходимое для заполнения полости пресс-формы, форму плавно отводят. После охлаждения на воздухе до температуры модели приблизительно 30...40 °С пресс-форму разбирают и извлекают восковую модель. При длительной работе резиновая пресс-форма нагревается и ее необходимо периодически охлаждать в холодильнике, так как в местах утолщения могут появляться усадочные раковины.

Полости пресс-формы необходимо припыливать тальком или смазывать тонким слоем силиконовой смазки. Надрезы в форме

для лучшего удаления воздуха во время заливки модельного состава заполняют тальком.

Изготовление восковых моделей в резиновых пресс-формах — трудоемкий и кропотливый процесс, требующий высокой квалификации работника. От опыта модельщика зависит качество получаемых восковых моделей, точная воспроизводимость деталей, из которых будут получены затем ювелирные изделия. На качество изготовления восковых моделей большое влияние оказывают субъективные факторы, которые необходимо свести к минимуму. Это возможно при автоматизации процесса.

Так, фирма «Линн Электроник» (ФРГ) выпускает восковой инжектор «Экотерм», снабженный автоматической приставкой для запрессовки жидкого модельного состава в резиновые пресс-формы. Для изготовления восковых моделей необходимо один раз отработать режим заполнения полости пресс-формы модельным составом. Далее от модельщика требуется только установить форму в специальное приспособление. Весь последующий процесс, включающий в себя сжатие половинок пресс-формы, доставку ее к соплу инжектора, центровку, заполнение, выполняется автоматически. Разборка формы и извлечение восковой модели производится вручную.

На качество моделей положительное влияние оказывает высокая точность термостатирования расплавленного модельного состава.

Установка обеспечивает точную повторяемость процесса и, как следствие, максимальный выход годного. Восковые модели, полученные в инжекторе с автоматической приставкой, имеют одинаковую массу, что не так существенно для сплавов меди, но имеет важное значение при использовании драгоценных металлов. Инжектор прост в обслуживании. Режим запрессовки в зависимости от используемых пресс-форм может быть изменен. Установка имеет небольшие размеры (ширина × длина × высота): 600 × 800 × 500 мм.

В настоящее время специалистами СХКТБ ПО «Ювелирпром» (г. Киев) разработана механизированная установка по изготовлению восковых моделей ювелирных изделий. Установка обеспечивает механизацию следующих операций: транспортировки резиновых пресс-форм к инжектору, впрыскивания воска в форму, транспортировки форм на охлаждение. Фактически только разборка форм осуществляется вручную, все остальные операции механизированы. В состав установки входят инжекционный воскоплавильный бак, оснащенный средствами стабилизации давления и температуры, автоматические манипуляторы, кассета для загрузки резиновых пресс-форм, узел охлаждения формы.

Основные технические характеристики установки следующие:

Производительность, впрыски/ч, не менее	1000
Мощность, потребляемая от сети переменного тока напряжением 220 В, частотой 50 Гц, Вт, не более	1000
Расход воздуха из заводской магистрали давлением не менее 0,4 МПа, л/мин	1,2
Рабочий объем бачка для воска, л	4...5
Рабочее давление в бачке, Па	$(0,2...1,0) \cdot 10^5$
Точность регулировки температуры, °С	2
Масса установки, кг, не более	100
Габаритные размеры, мм, не более	$1200 \times 1200 \times 800$

Скорость перемещения форм на конвейере, количество форм в кассете-питателе можно регулировать в процессе работы.

В производстве отливок художественных изделий распространен способ получения выплавляемых моделей путем запрессовки модельного состава в пресс-формы в пастообразном состоянии или заливкой под давлением. Применяют викинтковые формы толщиной 3...5 мм в металлическом или гипсовом кожухе. При запрессовке модели получают четкий рельеф поверхности с наименьшей объемной усадкой, так как наибольшее уменьшение в объеме модельного состава происходит при охлаждении его до пастообразного состояния.

Запрессовка производится с использованием ручных шприц-прессов, шприц-машин с механическим, пневматическим или пневмогидравлическим исполнительным механизмом. Некоторые зарубежные фирмы выпускают специальные восковые шприц-прессы, рассчитанные на получение восковых моделей художественных изделий с использованием металлических форм. Так, фирма «Людвиг Гак» производит несколько модификаций машин, в частности WSP 2000, WSP 4500 с емкостью инжекторной камеры 2000 и 4500 см³ соответственно. Давление впрыскивания до 7 МПа.

Заливка жидкого модельного состава в комбинированные пресс-формы может производиться с использованием воскового инжектора, давление в котором повышается до $2 \cdot 10^5$ Па. В этом случае половинки металлического кожуха пресс-формы скрепляют барашковыми зажимами.

При изготовлении художественных² изделий чистота поверхности отливок и соответствие их оригиналу зависят от качества восковых моделей и толщины их стенок. При уменьшении в допустимых пределах (2...4 мм) толщины стенок кабинетных отливок, точность и чистота поверхности повышаются. Сводится к минимуму искажение формы от усадки при кристаллизации отливки.

Изготовление пустотелых отливок может быть осуществлено одним из следующих способов:

1) заливкой расплавленного модельного состава в полость формы (способ «намораживания»);

2) заливкой (запрессовкой) модельного состава в форму с керамическим стержнем;

3) заливкой (запрессовкой) модельного состава в форму, полость которой формирует металлический стержень (разновидность второго способа).

Способ свободной заливки расплавленного модельного состава в форму — единственный, не требующий специального технологического оборудования. Суть его заключается в том, что в полость формы заливают расплавленный модельный состав, затем через некоторое время, достаточное для образования твердой корочки лицевой поверхности, остатки жидкого модельного состава выливаются из формы.

Для того чтобы повысить качество отпечатка (рельефа) и избежать большой объемной усадки изделия, формирование восковой модели лучше всего производить в несколько приемов, постепенно наращивая ее толщину. При заливке и выдержке в форме первой порции модельного состава, когда формируется лицевой слой восковой модели, необходимо тщательно установить время, необходимое для получения отпечатка и оболочки небольшой толщины. Температуру модельного состава для последующей заливки в форму можно несколько снизить, чтобы избежать размывания лицевого слоя оболочки. В дальнейшем требуется только нарастить необходимую толщину восковой модели.

Этот способ малопроизводительный, требует герметичных форм, но позволяет получать восковки с равномерной толщиной и внутренними полостями, экономно расходовать модельный состав. Для изготовления восковых моделей лучше всего использовать викинттовую форму в жестком кожухе из металла, гипса.

По второму способу пустотелая отливка при использовании форм-монолитов может быть получена с помощью стержня, установленного в восковую модель. Процесс получения восковой модели со стержнем состоит в том, что в полость викинттовой (или любой другой) формы устанавливают стержень, а затем уже заполняют пресс-форму модельным составом из инжектора или пастозапрессовочной машины. Стержень, изготовленный из того же материала, что и форма блока-монолита, фиксируется при помощи знаков (или каркаса) в гнездах эластичного вкладыша пресс-формы по плоскости разъема.

При вытапивании модельного состава стержень, зафиксированный при формовке знаками в блоке-монолите, формирует полость получаемой впоследствии пустотелой отливки. Для выбивки стержня или его размывания в теле восковой модели перед формовкой вырезают окно, соразмерное с массой стержня и самой отливки.

В некоторых случаях возможно получение пустотелых восков за счет металлического стержня, закрепленного на одной из частей (как правило, плоской части) металлического кожуха (рис. 83).

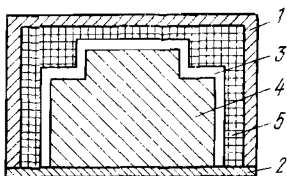


Рис. 83. Схема пресс-формы с металлическим стержнем:

1 — кожух; 2 — основание; 3 — полость для модельного состава; 4 — металлический стержень; 5 — вкисинтовая форма (вкладыш)

Суть способа состоит в следующем. По мастер-модели изготавливают вкисинтовый вкладыш в разъемном кожухе. Затем, после закрепления металлической вставки (стержня), формирующей полость восковой модели, в пространство между вкисинтовым вкладышем и стержнем подают модельный состав. После остывания формы кожух разбирают, снимают эластичный вкладыш с полученной восковой модели, после чего извлекают металлический стержень. Последовательность разборки комбинированной пресс-формы с восковой моделью может изменяться.

Указанный способ получения пустотелых отливок может быть широко использован для моделей с правильными геометрическими формами основной (большой) части изделий — стеллы, пресс-бювары, всевозможные объемные сувенирные изделия, имеющие плоские основания и т. д.

Ювелирные модельные составы. Имеется большое количество модельных составов, используемых для однократных моделей. Различают следующие разновидности однократных моделей: *выплавляемые, растворяемые, газофицируемые*. Бесстеариновые составы дешевле и прочнее [60]. В отечественной промышленности для получения восковых моделей в разрезных резиновых пресс-формах наряду с импортными материалами «Assu injection wax» («Kerr») широко используется модельный состав, в который входят парафин (наполнитель), шеллачный воск (упрочнитель), сополимер этилена с винилацетатом (пластификатор), краситель быстрорастворимый антраксиновый (табл. 30).

Требованиям компонента-наполнителя наиболее всего отвечает нефтяной высокоочищенный микрокристаллический парафин марки А [61]. В качестве компонентов-упрочнителей используют воски природной группы — шеллачный воск, а из синтетических — церезин-100. Шеллачный воск — побочный продукт в производстве спиртовых и водно-спиртовых растворов шеллака (ап-претур) [61]. Температура каплепадения 74...80°C, линейная усадка 2,2...2,4%, плотность 0,971...0,980 г/см³, зольность 0,12%.

Таблица 30. Основные свойства двухкомпонентной системы парафин — шеллачный воск

Шеллачный воск/парафин, % (по массе)	t, °C		Δt за- затвердева- ния, °C	Δl, %	Твер- дость, усл. деле- ния ТИРА	Хруп- кость, см	d, г/см ³
	каплепа- дения	затверде- вания					
20/80	69	60	9	0,7	90	16	0,923
40/60	71	65	6	1,3	93	10	0,937
60/40	73,5	68,5	5	1,6	94	6	0,952
80/20	75,5	71,5	4	3,2	95	5	0,962

Сополимер этилена с винилацетатом получают сополимеризацией этилена с винилацетатом блочным методом при высоких давлениях (100...200 МПа) и температуре 70...300 °C в присутствии инициаторов — кислорода и пероксидных соединений [62]. Оптимальное содержание винилацетата в сополимере 28...33% (по массе) (табл. 31).

Таблица 31. Основные свойства двойной системы сополимер этилена с винилацетатом — парафин

Пластификатор/на- полнитель, % (по массе) (сополимер/ парафин)	t, °C		Δt за- затвердева- ния, °C	Δl, %	Твердость, усл. деления ТИРА	d, г/см ³
	каплепа- дения	затвердевания				
5/95	54,0	53,0	1,0	0,75	82	0,91
10/90	57,5	54,5	3,0	0,88	84	0,92
15/85	59,0	55,5	3,5	0,90	86	0,92
20/80	61,0	56,0	5,0	1,25	88	0,92
25/75	62,0	56,5	5,5	2,0	91	0,92
30/70	66,5	59,0	7,5	2,13	91	0,93

Примечание. Хрупкость всех систем 40 см.

Сополимер этилена с винилацетатом в ювелирный модельный состав целесообразно вводить в количестве 20% (по массе). Содержание парафина и шеллачного воска 60 и 20% (по массе) соответственно. Свойства модельных составов приведены в табл. 32.

Таблица 32. Основные свойства модельных составов

Модельный состав	Цвет	Δt , °C	Δl , %	d , г/см ³
Модельный состав Бронницкого ювелир- ного завода	Различный (в зависимости от красителя)	74...63	2,5	1,29
США	Темно-зеленый	68...65	2,8	0,978
— >> —	Светло-зеленый	66,6...60,0	2,5	1,29
— >> —	Красный	72...63	2,6	0,986

Модельный состав Бронницкого ювелирного завода состава: парафин пищевой 65%, воск шеллачный 20%, сополимер 15% имеет следующие характеристики: температура каплепадения 67 °C; температура затвердевания 60 °C; твердость, усл. делений ТИРА 96; зольность 0,2%; линейная усадка 2%.

Модельный состав для художественных изделий. При литье по выплавляемым моделям для получения восковых моделей художественных изделий, предметов сервировки стола, сувенирно-подарочных изделий широко используются модельные составы Р-2 (ПЦК₀ 58-37-5) и Р-3 (ПЦБК₀ 58-24-13-5). Модельный состав Р-2 содержит 58% парафина, 37% синтетического церезина, 5% кубового остатка термического крекинга парафина; Р-3 содержит 58...60% парафина, 25...22% синтетического церезина, 10...13% буроугольного воска, 5% кубового остатка [63].

Буроугольный воск — органическая часть вещества, которая переходит в раствор при обработке бурого угля органическими растворителями. Температура каплепадения 82...90 °C, линейная усадка 2%, твердость по ТИРу 95 усл. ед., плотность 1,0...1,03 г/см³, зольность 0,6%. Буроугольный воск темно-коричневого цвета, имеет раковистый излом [61].

Церезин синтетический — 100 — воскоподобный твердый продукт, получаемый синтезом оксида углерода и водорода. Те-

температура каплепадения 100°C, твердость по ТИРу 93 усл. ед., линейная усадка 3,4%, плотность 0,936 г/см³. Мелкокристаллический, хорошо совмещается с парафином, стеарином, шеллачным воском, канифолью и другими воскоподобными продуктами.

Кубовый составок термического крекинга парафина — смесь предельных и непредельных углеводородов. Введение его в состав ПБЦ приводит к уменьшению вязкости и увеличению пластичности. Количество его в модельном составе не должно превышать 5...8% [63].

При изготовлении моделей может использоваться самое разнообразное оборудование — от ручных шприц-прессов до автоматических установок. При запрессовке вручную и при помощи пневмопрессов рекомендуется применять состав Р-2, обладающий высокой жидкотекучестью в пастообразном состоянии. При изготовлении моделей на автоматических линиях конструкции НИИавтопром и НИИтракторсельхозмаш, шприц-машинах рекомендуется использовать модельный состав Р-3 [63].

Свойства модельных составов приведены ниже:

Температура, °С:	Р-2	Р-3
запрессовки	53...56	55...59
каплепадения	84	77...80
Линейная усадка Δl , %	1,05...1,40	1,05...1,50
Коэффициент объемного расширения α_V , К ⁻¹	$21,6 \cdot 10^{-5}$	—
Предел прочности при статическом изгибе		
$\sigma_{изг}$, МПа	1,9	2,5...3,0
Жидкотекучесть, см	61,5	—

Для изготовления небольших и несложных по конфигурации моделей могут быть использованы парафино-стеариновые составы: ПС-50-50, ПС 70-30, ПСЭ70-25-5 (5% этилцеллюлозы) [51]. Эти модельные составы запрессовываются в пресс-формы в пастообразном состоянии и обеспечивают чистую и гладкую поверхность моделей. Недостатком их является низкая прочность и деформация при 30...35 °С. В табл. 33 приведены свойства указанных модельных составов.

Сборка моделей в блок. Литниково-питающая система

Для сборки восковых моделей ювелирных изделий используют стояк круглого сечения диаметром 6—8 мм. Восковые модели

Таблица 33. Свойства модельных составов [51]

Марка	$d, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Зольность, %
ПС50—50	0,9...0,94/0,8...0,86	47	0,03...0,04
ПС70—30	0,9...0,92/0,8...0,84	49	0,03
ПСЭ70—25—5	0,92...0,94/0,84...0,86	50	0,05

Примечания. 1. В числителе приведены значения для образцов, изготовленных из жидкого, в знаменателе — из пастообразного состава.

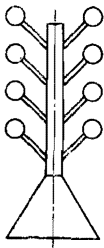


Рис. 84. Схема блока с восковыми моделями

собирают вокруг стояка под углом в несколько рядов (рис. 84). Сборку осуществляют с помощью термического шпателя. Нагретое лезвие помещают между торцом питателя модели и посадочным местом восковой модели стояка в том месте, где модель изделия должна быть припаяна. Затем одной стороной плоской части шпателя касаются одновременно питателя модели, другой — посадочного места. После этого нож быстро убирают, а соединяемые части слегка прижимают одну к другой до застывания воска в месте припайки. Установлено, что нижний ряд в блоке, расположенный непосредственно у литниковой чаши, не всегда достаточно хорошо заполняется металлом. Чтобы устранить возможность образования недоливов и повысить выход годного, расстояние от верхушки литниковой чаши до нижнего ряда восковых моделей должно составлять не менее 10 мм. Собранный таким образом блок закрепляют в отверстии резиновой чаши поддона.

При изготовлении восковых моделей сувенирных и художественных изделий восковые детали собирают в специальном приспособлении — кондукторе, что обеспечивает точное их расположение. Затем припаивают восковую модель литниково-питающей системы. Собранный блок закрепляют в резиновом поддоне.

При изготовлении отливок методом центробежного литья литниково-питающая система должна обеспечивать не только заполнение формы, но и питание отливок жидким металлом в процессе кристаллизации, т. е. литниковая чаша и стояк должны быть заполнены до окончания затвердевания отливок.

$\Delta l, \%$	σ		t запрессовки, °С
	растяжение	изгиб	
1,5/0,5...0,8	0,8 (п)	1,2 (ж)	60...80/42...45
-/0,2...0,5	0,7 (п)	1,0 (ж)	60...80/42...45
-/0,3...0,5	1,8	1,9	-/48...50

2. Прочность определена на образцах, изготовленных из жидкого (ж) и пастообразного (п) составов.

Для изготовления отливок из сплавов меди массой до 1 кг применяют разветвленную систему, в которой суммарная площадь сечений литниковых ходов получается больше площади стояка. Система расположения восковых моделей вокруг стояка круглого сечения, простая и технологичная, дает возможность разместить большое количество изделий вокруг стояка и обеспечивает принцип направленного затвердевания.

Скорость заполнения формы металлом определяется соотношением площадей стояка и питателей [64]:
 $F_{ст} : \Sigma F_{пит} = 1 : (2...4)$.

При изготовлении отливок художественных изделий массой до 5 кг в установках со стопорной разливкой диаметр литников питающей системы составляет 10...12 мм. Минимальное количество литников должно обеспечивать заполнение сложных форм до затвердевания металла в литниках. В то же время необходимо избегать встречных потоков при заливке металла в форму. Для повышения качества поверхности отливок и устранения отрицательного воздействия динамического удара струи заливаемого металла, расплав в полость формы поступает по касательной, что обеспечивается правильным конструктивным выполнением подвода литников в тело отливок.

Изготовление литейных форм

Для изготовления отливок ювелирных и художественных изделий из сплавов меди с ускоренной заливкой металла применяют формы-монолиты. Главные особенности получения таких форм следующие: применение вакуума после смешивания порошка формовочной массы с водой (в процессе получения однород-

ной суспензии), применение вакуума и вибрации после заливки суспензии в опоку с восковым модельным блоком. Это позволяет удалить пузырьки воздуха из формовочной смеси.

На первом этапе — получение суспензии — в миксер с водой засыпают необходимое количество порошка формовочной смеси. Водомассовое соотношение для отечественной и импортных формовочных масс составляет 360...400 мл раствора на 1 кг формовочной смеси. Для получения однородного состава и удаления воздушных пузырьков смесь перемешивают в миксере в течение 3...4 мин. Остаточное давление составляет 10^4 Па. Технологические добавки кремнистого натрия и борной кислоты способствуют удалению воздуха из массы, а добавка в воду ортофосфорной кислоты (в отечественной формовочной смеси) повышает жидкотекучесть суспензии.

На втором этапе полученную однородную смесь заливают в опоки. Заливку необходимо проводить при включенном вибраторе. Суспензия должна плавно заливаться по стенкам опоки, чтобы избежать поломки моделей. После заполнения всех опок на вибростол устанавливают цилиндрический колпак из оргстекла (рис. 85) и усиливают вибрацию. Создается остаточное давление 10^4 Па. Продолжительность вибровakuумирования составляет 3...4 мин. При использовании больших опок (диаметр 160 мм, высота 200 мм) продолжительность вакуумирования на втором этапе можно увеличить до 4...6 мин. В процессе вакуумирования пузырьки воздуха, адсорбированные на поверхности восковых моделей, поднимаются вверх вследствие удаления воздуха. Допускается периодически делать легкие удары по вибростолу или цилиндрическому колпаку. Если формовочная масса сильно пузырится и переливается через край, необходимо открыть и быстро закрыть кран для воздуха.

Верхний ряд восковых моделей в блоке располагается ниже края металлической опоки на 10...15 мм. При заполнении опок суспензией необходимо наливать ее немного выше верхнего ряда восковых моделей. После снятия колпака окончательно заполняют опоки суспензией при включенном вибраторе. Необходимо отметить, что при формовке больших опок, когда увеличивается продолжительность вакуумирования в опоках, необходимо использовать манжеты с тем, чтобы потом не доливать суспензию в опоки. Манжеты из полиэтиленовой пленки увеличивают длину опок и предохраняют от перелива суспензии через край во время интенсивного удаления пузырьков воздуха при вакуумировании.

По окончании формовки формы-монолиты должны стоять на воздухе не менее 1 ч для опок диаметром 75 мм, высотой 110...140 мм и не менее 3 ч для опок больших размеров. Наряду

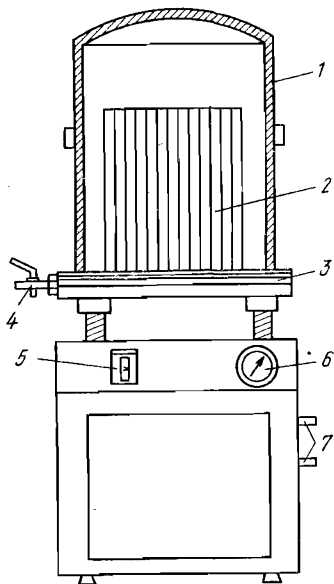


Рис. 85. Установка для вибровакуумирования литейных форм:

1— пневматический колпак; 2— опoka; 3— вибростол; 4— кран для воздуха; 5— регулятор частоты вибростола; 6— манометр; 7— патрубok для охлаждающей воды

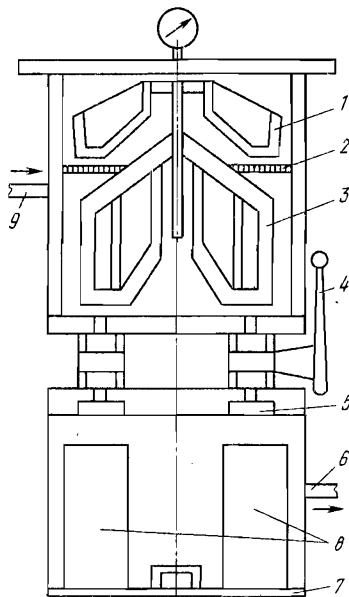


Рис. 86. Схема формовочной машины:

1— мешалка для формомассы; 2— сито; 3— мешалка для приготовления суспензии; 4— кран; 5— сливная труба для суспензии; 6— штуцер подключения к вакуумному насосу; 7— вибростол; 8— опoки; 9— патрубok для воды

с указанными оборудованием и технологией изготовления форм-монолитов в настоящее время применяют формовочные машины, в которых мешалка расположена над баком для опок, устанавливаемых на вибростол по окружности (рис. 86).

Замес в смесителе порошка формовочной массы с водой начинается при давлении $0,5 \cdot 10^5$ Па. После основательного перемешивания (2,5...3 мин) вращение мешалки замедляется и открываются поочередно все сливные краны, с помощью которых регулируется скорость истечения приготовленной суспензии. Вибрация начинается по наполнении опок наполовину и усиливается при полном заполнении опок. Краны сливных труб необходимо закрыть. Вибровакуумирование продолжается 2...3 мин и может быть увеличено для опок больших размеров, чтобы полностью удалить пузырьки воздуха с поверхности восковых моделей.

После формовки в смеситель подают воду для его промывки, которую сливают затем в специальную воронку, далее— в от-

стойник. Емкость смесителя позволяет за один прием замешать 20 кг формовочной массы.

Составы формовочных смесей

Для литья ювелирных изделий сложной конфигурации из сплавов меди ($t_{пл}$ до 1100 °С) широкое распространение получил так называемый энтиох-процесс с применением кристобалито-гипсовых форм. Используют как импортные формовочные материалы («К-90», «Сатинкаст», «Суперкаст», «Инвестрайт»), так и отечественную формовочную массу «Ювелирная».

Импортные формовочные смеси имеют высокую химическую чистоту составляющих их компонентов [65]: 70...75% смеси β -кристобалита и β -кварца; 25...30% высокопрочного α -гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Крупность порошков кристобалита и гипса в этих смесях не превышает 100 мкм. В импортных формовочных массах используется кристобалитсодержащее сырье месторождения Сан-Кристобаль (Мексика) или искусственный продукт обжига при температуре 1150...1200 °С аморфного кремнезема, полученного разложением природных минералов в щелочной среде [66].

Главными особенностями современного процесса являются следующие.

1. Применение вакуума и вибрации при изготовлении водных суспензий и монолитов литейных форм для удаления из них газовых пузырьков, адсорбируемых частицами гипса и поверхностью восковых моделей.

2. Применение технологических добавок, замедляющих схватывание гипса и удлиняющих период текучести формовочных суспензий:

а) в смеси «К-90» — около 2% $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или 0,5% $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$;

б) в смеси «Суперкаст» — около 3% Na_2SiO_3 и $\text{H}_3\text{BO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$;

в) в смеси «Сатинкаст» — около 1% Na_2SiO_3 и $\text{H}_3\text{BO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

3. Применение в качестве компенсаторов усадки гипса кристобалита, превращение которого происходит в интервале температур 250...300 °С и сопровождается значительным эффектом объемного расширения.

К достоинствам импортных формовочных смесей можно отнести технологичность операций формовки, выбивки и очистки

отливок. К недостаткам — высокое содержание гипса, имеющего склонность к разложению при температуре 650 °С и выше. Ниже приведен химический состав импортных формовочных масс, % (по массе) [66]:

	V_2O_5	CaO	SiO_2	FeO	Fe_2O_3
«Суперкаст»	0,58	11,71	66,18	1,67	0,15
«К-90» (Италия)	0,83	9,5	74,31	—	0,03
«Сатинкаст»	0,35	10,83	70,25	0,75	0,12
	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
«Суперкаст»	0,24	0,71	—	0,25	16,75
«К-90» (Италия)	0,01	—	—	—	13,52
«Сатинкаст»	0,40	0,25	0,44	0,15	15,32

Смесь «К-90» содержит 25% гипса, 35,0% кварца, 40% кристобалита. Буру, или борную кислоту, асбест и силикат натрия используют так же, как упрочняющие добавки. Однако при точном литье по восковым моделям при введении в формовочный материал $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O + H_3BO_3$ наблюдается снижение чистоты поверхности [46].

Технические данные формовочной смеси «Инвестрайт» [67]:

Расход воды на затворение 1 кг смеси, cm^3	380...400
Гарантируемое время жидкоподвижности смеси от момента введения воды, мин, не менее	8...9
Начало схватывания смеси, мин	14...20
Прочность на сжатие после 2 ч выдержки, МПа.....	2,0
Прочность после прокалки, МПа	1,1
Максимально допустимая температура заливаемого металла, К	1430
Гранулометрический состав, мм	0,02...0,09
Химический состав, % (по массе):	
SiO_2	77
$CaSO_4$	20
сумма примесей.....	3
Данные рентгеноструктурного анализа	α -кварц + α -кристобалит + полуводный гипс

В нашей стране ВНИИювелирпромом разработана формовочная масса «Ювелирная», состоящая из динаса и гипса. В качестве жаропрочного наполнителя используют динасовый порошок из динаса сорта ЭД (электродинас или БДЮ), имеющий по сравнению с другими сортами наименьшее и лимитированное содержание CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и наибольшее количество

SiO₂—96%. Формовочные смеси из порошка динаса ЭД или БДЮ фракций 0,08 мм, менее 0,08 мм и порошка, не просеянного по фракциям, имеют близкие значения текучести и периода затвердевания (табл. 34) [68].

Технические данные формовочной смеси «Ювелирная» следующие [68]:

80...88% динаса, 20...12% гипса, затворитель—вода с ортофосфорной кислотой (до 5 мл на 1 л воды)

Количество затворителя на 1 кг порошковой части, мл	380
Текучесть по Суттарду, мм	140
Затвердевание, мин, начало (конец)	14(24)
Осыпаемость, %	0,27

Таблица 34. Технологические параметры формовочных смесей из динасового порошка различной дисперсности

Размер частиц динасового порошка, мм	Текучесть формовочной смеси, мм	Затвердевание, мин	
		начало	конец
0,5	100	20	25
0,2	120	16	22
0,08	140	13	22
<0,08	165	12	23
Без отсева по фракциям	155	13	22

Примечание. Минералогический состав динаса: α-кварц + α-кristобалит + γ-тридимит.

Основные формовочные материалы

Гипс. В отечественной и зарубежной практике для точного литья цветных металлов в формовочных массах в качестве связующего применяют высокопрочный гипс. При гидротермальной обработке гипсового камня насыщенным водяным паром в закрытых аппаратах (автоклавах) образуется α-полугидрат (высокопрочный гипс), а в открытых сосудах—β-полугидрат (строительный гипс). При смешивании порошкообразного гипса с водой образуется дигидрат CaSO₄·2H₂O—твердое камневидное вещество. Химическая реакция разложения гипса (двуводного сульфата кальция) теоретически протекает при температуре 107 °С [46] по реакции



В интервале температур 170...200 °С происходит дальнейшая потеря гипсом кристаллизационной воды, образуется так называ-

емый растворимый ангидрит CaSO_4 , активно соединяющийся с водой. При температуре 200...400 °С происходит почти полное удаление из гипса кристаллизационной воды. Образуется смесь нерастворимого и растворимого ангидрита. При температуре выше 450 °С гипс переходит в намертво обожженный гипс — ангидрит CaSO_4 . При более высоких температурах (750...800 °С) образуется эстрих-гипс.

После смешивания порошкообразного гипса с водой и образования камневидного тела прочность гипса достигает максимума при высушивании его до постоянной массы. Замедление схватывания гипса может быть достигнуто введением гашеной извести в количестве 1...2%, а также борной кислоты 1,0...1,5% и других соединений.

Динас. В отечественной формовочной смеси «Ювелирная» в качестве жаропрочного наполнителя используется диносовый порошок, полученный уралитовым помолом диносовых кирпичей сортов ЭД (электродинас) или БДЮ. Электродинас ЭД по ГОСТу 1566—71 имеет ограничение по содержанию CaO и Al_2O_3 , наименьшее содержание соединений железа и наибольшее SiO_2 (96%).

Вытапливание модельного состава

В настоящее время для вытапливания модельного состава, в процессе подготовки опок к заливке, широкое применение нашли электрические шкафы, которые используются наряду с вытапливанием паром в бачках. В шкаф, предварительно нагретый до 150 °С, на колосниковый поддон устанавливают опоки литниковыми чашами вниз. Выплавленный модельный состав стекает на дно шкафа и по трубе поступает в специально приготовленную для этого емкость.

Львовским СКТБ ПО «Ювелирпром» разработана установка У927-1, предназначенная для удаления воска, которая представляет собой камерную печь электросопротивления с блоком автоматического контроля температуры и управления ее работой. Размягченный модельный состав вытекает из формы под действием силы тяжести, а также за счет перепада давления, создаваемого вакуумным насосом.

Установка позволяет производить вытапливание модельного состава одновременно из 12 литейных форм. Погрешность поддержания заданной температуры составляет ± 10 °С.

Некоторая часть модельного состава (до 50%) впитывается в форму, который затем выгорает при прокаливании в печах. При вытапливании паром воск удаляется из формы не полностью,

и качество его при этом ухудшается, что затрудняет повторное использование вытопленного воска для изготовления восковых моделей. Совмещенный процесс вытапливания, выжигания модельного состава и прокаливания опок в одной печи находит сейчас наиболее широкое применение.

Прокаливание опок

При прокаливании опок удаляются газотворные составляющие, повышается прочность, осуществляется нагрев для лучшего заполнения формы металлом. Опоки прокаливают в электрических нагревательных печах, оборудованных регуляторами включения печи в заданное время и программными регуляторами. Программаторы предназначены для автоматического регулирования режима прокаливания по заданной программе в зависимости от используемой формовочной смеси и размеров форм. Для лучшего выгорания остатков модельного состава необходимо создание в печи окислительной атмосферы, что достигается за счет использования вытяжной вентиляции.

На рис. 87 представлен график (развертка) прокаливания опок средних размеров для формовочной массы «Инвестрайт».

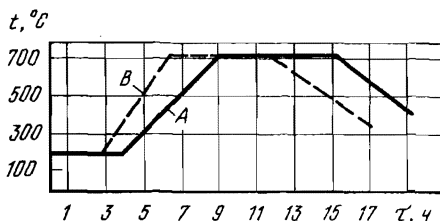


Рис. 87. Режим прокаливания опок диаметром 100 мм и высотой 150 мм (A), диаметром 75 мм и высотой 100 мм (B)

В отечественной промышленности наряду с импортными прокаточными печами используется печь Н817-1, разработанная Львовским СКТБ ПО «Ювелирпром». За счет использования современных огнеупорных материалов с волокнистой теплоизоляцией потери тепла снижены в три раза по сравнению с известными аналогами, а масса — в четыре раза.

Нагрев и прокаливание форм осуществляется по заданной программе в автоматическом режиме. Печь оснащена вентилятором для уменьшения времени остывания опок. Максимальная температура в печи 1000 °C, погрешность регулирования температуры на участках выдержки составляет ± 15 °C. Габаритные

размеры рабочего пространства печи, мм: 450 × 450 × 500. В камере печи нагреватели расположены секционно.

Нагревательная камера печи Н817—1 и блок управления размещены на общем каркасе.

Ряд зарубежных фирм изготавливают прокалочные печи с совмещенным устройством вытапливания воска и прокаливания опок (печь WAO 550/265, фирма «Линн Электроник»). В такой печи можно прокаливать опоки больших размеров — диаметром 200...250 мм и высотой 300...500 мм.

В карусельных печах (рис. 88) вытопленный воск вытекает в бак с водой через электрообогреваемую трубу. Режим нагрева печи осуществляется с помощью автоматического электронно-программного регулятора. Скорость нагрева и изотермические выдержки задаются импульс-реле, реле времени и температурными задатчиками. Карусельная прокалочная печь обеспечивает плавный нагрев с различной скоростью с двумя изотермическими выдержками при любых температурах — от комнатной до 800 °С.

Для получения отливок художественных изделий с использованием формовочных масс «Сатинкаст» и «Инвестрайт» необходимо выдерживать опоки при температурах 230...250 °С и 730...760 °С в течение 2...3 ч. Весь модельный состав, выплавленный в период первого цикла прокаливания — плавного нагрева с изотермической выдержкой при температурах 230...250 °С, — вытекает через трубу в бак с водой. Общее время прокаливания и охлаждения до температуры заливки ($T_3 = 500...550$ °С) опок диаметром 160...200 мм и высотой 200...250 мм составляет 14—18 ч. Подобный режим с использованием указанных формовочных масс позволяет получать качественные отливки — с высокой чистотой поверхности, без облоя и трещин.

Режим прокаливания динасо-гипсовых форм единый, учитывающий превращения $\gamma \rightarrow \beta$ -тридимит (117 °С), $\beta \rightarrow \alpha$ -тридимит (163 °С) и $\beta \rightarrow \alpha$ -кристобалит (250 °С) [65]. Важно обеспечить медленный нагрев опок до 300 °С в течение 4...5 ч, последующий нагрев с выдержкой при температуре от 300 до 480 °С в течение 1...1,5 ч, нагрев с выдержкой при температуре от 480 до 800 °С в течение 2,5...3 ч, затем охлаждение до 600 °С в течение 1...1,5 ч.

При изготовлении массивных отливок художественных изделий и сувенирно-подарочного назначения из бронзы, латуни, нейзильбера и других сплавов на основе меди необходимо температуру заливки опок плавно снижать, вплоть до 100 °С. Скорость охлаждения, установленная эмпирическим путем, может составлять 200 °С/ч. После достижения в печи заданной тем-

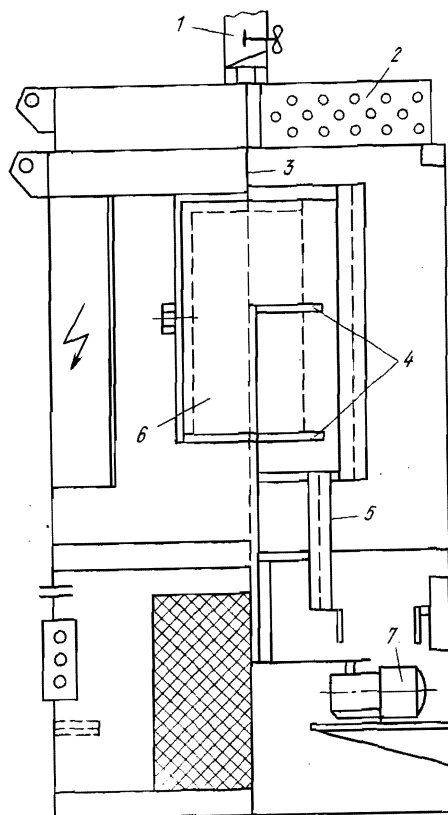


Рис. 88. Схема карусельной печи для прокаливания опок:
 1— труба для отвода газов; 2— свод печи с теплоизоляцией; 3— термопара;
 4— вращающийся металлический поддон; 5— труба для вытекания
 расплавленного воска; 6— загрузочное окно; 7— электродвигатель для
 вращения поддонов

пературы литья нужно сделать выдержку с тем, чтобы выравнять температурный градиент по всему сечению опок.

Плавка и литье

Плавку металла и заливку форм осуществляют, как правило, на центробежных машинах с индукционным нагревом. Современные установки имеют горизонтальную ось вращения. Расплавленный металл под действием центробежных сил и за счет небольшого наклона каретки с тиглем заполняет литейную форму. Закрытое исполнение камеры центрифугования обеспечивает безопасность работы.

В высокочастотной (1,5 МГц) установке типа «Модулар 80/ВАК» (Италия) плавка сплавов меди производится в графитовых тиглях. Средняя продолжительность плавления сплава массой 200...400 г составляет 10 мин, средняя скорость движения металла при заполнении литейных форм ~1 м/с. Температуру контролируют с помощью оптического пирометра. Установка обеспечивает вакуумирование форм во время заполнения их расплавом.

Высокочастотные установки «Платикаст 600/150» фирмы «Линн Электроник» (ФРГ) предназначены для центробежного литья ювелирных изделий из сплавов благородных и неблагородных металлов. В установках «Платикаст» предусмотрено использование наряду с другими методами погружного пирометра (как и в некоторых модификациях установок «Модулар»), что позволяет с большой точностью вести процесс плавки и литья сплавов меди.

Технические данные высокочастотной установки «Платикаст 600» приведены ниже:

Мощность высокой частоты, кВт	6
Используемая частота, МГц	1,3
Расход воды для охлаждения индуктора, л/мин	6
Размеры опок (максимальные), мм:	
диаметр	120
длина	180
Количество отливок, шт/ч	10
Масса навески (максимальная), г:	
нейзильбер	1000
бронза	1000
сплавы желтого золота	1200

Плавка в зависимости от состава используемого материала может проводиться с использованием графитовых, керамических или кварцевых тиглей. Универсальная конструкция centrifуги позволяет применять для литья различные опоки. Контроль и регулировку температуры расплава осуществляют с помощью одного из трех приборов, предусмотренных для этих целей: оптического пирометра, инфракрасного спектропирометра, погруженного пирометра (термопара).

Некоторые модификации установок «Платикаст 600» и «Платикаст 150» выпускаются с приспособлением вакуумирования плавильно-заливочного узла. Предусмотрено также использование защитного газа во время плавки и литья.

Отечественная промышленность выпускает установки для плавки и литья ювелирных заготовок методом центробежной заливки расплава в форму. Технические характеристики позволяют использовать их для плавки и литья сплавов на основе меди.

Ряд зарубежных фирм выпускает оборудование для плавки и литья, обеспечивающее заполнение литейной формы за счет перепада давления в плавильной и литейной камерах. Емкость и габариты плавильно-заливочного узла установок S10/GA1000 фирмы «Линн Электроник» (ФРГ) обеспечивают плавку сплавов меди массой до 5 кг и позволяют использовать опоки диаметром 300...350 мм и высотой до 500 мм. Мощность установки 15 кВт, используемая частота 4,3 кГц, максимальная температура плавления 1300 °С (рис. 89). Оборудование укомплектовано установкой для грануляции легированных отходов. Грануляция происходит в среде инертного газа в бачке с водой.

Плавка сплавов меди производится в среде инертного газа — аргона. Температура расплавленного металла поддерживается программным регулятором с точностью ± 10 °С. При достижении температуры литья в тигле автоматически начинается процесс разливки металла в предварительно установленную перед этим опоку. Стопор поднимается, когда разрежение в камере достигает заданного максимума $[(0,4...0,6) \cdot 10^5 \text{ Па}]$. Металл под действием веса и за счет перепада давления непосредственно из тигля перетекает в литейную форму.

Такой способ литья позволяет снизить перегрев металла по сравнению с центробежным, что благоприятно влияет на качество отливки, в которых отсутствует ликвация по удельному весу.

Выплавляемые модели получают в вибрированных формах с металлическим кожухом, которые заполняются с помощью воскового инжектора, но чаще с использованием ручных и механических шприц-прессов.

Для изготовления (керамических) форм используют формовочные материалы типа «Инвестрайт», «Сатинкаст», Рабочая температура опок (форм) в зависимости от вида отливаемых изделий сувенирно-подарочной группы составляет 150...550 °С. Температура литья оловянных бронз составляет 1050...1100 °С, алюминиевых бронз 1110...1150 °С.

Для плавки медных сплавов в основном используют термостойкие графитовые тигли. Графит наряду с положительными свойствами (высокая тепло- и электропроводность, высокая термостойкость) имеет существенный недостаток — повышенную чувствительность к окислению (графит горит при 700 °С).

Импортные графитовые тигли, используемые в установках центробежного литья, имеют средние эксплуатационные свойства. Стойкость их при плавке нейзильбера составляет 20 плавков. Тигли, изготовленные из отечественного графита марки МПГ-7, показали более высокие эксплуатационные свойства. Их стойкость по сравнению со стойкостью импортных тиглей

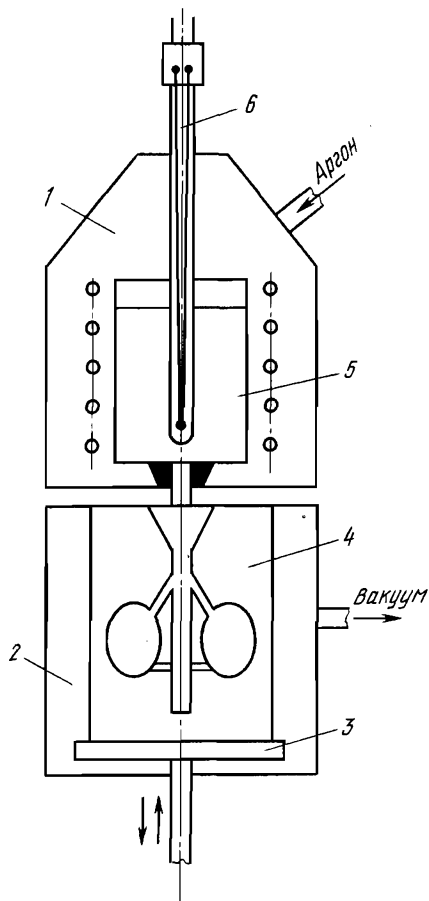


Рис. 89. Схема плавильно-заливочного узла установки S10/GA 1000 (фирма «Линн Электроник»):

1 — плавильная камера; 2 — литейная камера; 3 — стол;
4 — опока; 5 — графитовый тигель; 6 — стопор с терморпарой

выше в 1,5 раза. Тигли могут быть изготовлены из графита марок МПГ-7, МПГ-6, МГ, МГ-1, ППГ [49]. Тигли, работающие в среде инертного газа аргона (литьевые машины со стопорной разливкой фирм «Линн Электроник», «Лейбольд Герреус»), имеют значительно более высокую стойкость по сравнению со стойкостью тиглей центробежных машин, где плавка и литье производятся без защитной атмосферы. В табл. 35 приведены свойства графита двух марок.

Таблица 35. Свойства графита марок МПГ-6 и МПГ-7

Показатели	МПГ-6	МПГ-7
d , кг/м ³ , не менее	1650/1600	1740/1640
$\sigma_{сж}$, МПа	85,2/60,7	72,5/48,0
$\sigma_{изг}$, МПа	42,1/27,4	38,6/24,0
Зольность, %, не более	0,02/0,02	0,02/—
ρ , мкОм·м	15,7/18,2	15,5/19,5

Примечание. В числителе приведены значения для графитов высшего сорта, в знаменателе — первого сорта.

4. Литье по выплавляемым моделям в оболочковые формы

В производстве художественных отливок применение современной технологии литья по выплавляемым моделям пока ограничено трудоемкостью изготовления пресс-форм для сложных моделей, размером и массой скульптурных отливок. Применение висксинта для получения эластичных вкладышей жестких пресс-форм позволяет расширить возможности использования сложных моделей, изготовленных из различных материалов (металл, дерево, формопласт, оргстекло и т.д.).

В настоящее время технология литья по выплавляемым моделям, применяемая в ювелирной промышленности для изготовления ювелирных и сувенирно-подарочных изделий, кабинетных художественных отливок, основывается на использовании мелкодисперсных огнеупорных формовочных материалов с гипсовым связующим и при изготовлении форм-монолитов.

Вместе с указанным способом, широко используемым в ювелирной промышленности, иногда при изготовлении художественных отливок по выплавляемым моделям применяют оболочковые литейные формы. Сущность способа заключается в следующем: восковые модели припаивают к литниковой системе, получая модельный блок. На поверхность модельного блока наносят несколько слоев суспензии и обсыпки, которые после сушки создают на блоке высокоогнеупорную керамическую оболочку. Выплавив из оболочки модельный состав, получают тонкостенный слой литейной формы отливки. Затем оболочку заформовывают в специальных неразъемных опоках, прокаливают и заливают расплавом центробежным методом. Это позволяет получать отливки с высокой чистотой поверхности, не требующей сложной механической обработки и чеканки.

Для формовки керамических оболочек используют следующие материалы: маршалит (пылевидный кварц), кварцевый песок,

этилсиликат, борную кислоту, формовочный песок. Все указанные компоненты входят в комплект формовочной массы, известной под названием «Формолит», которая характеризуется высокой степенью чистоты маршалита по химическим примесям.

Пылевидный кварц применяют для изготовления облицовочного слоя (оболочки) огнеупорного покрытия, наносимого на восковые модели.

Кварцевый песок применяют для присыпки облицовочного слоя. В качестве наполнителя опоки применяют формовочный песок.

Этилсиликат служит для приготовления связующего вещества огнеупорного покрытия; представляет собой жидкость желтого или светло-коричневого цвета.

Борную кислоту применяют в качестве связующего материала для наполнителя (формовочного песка).

Чистый этилсиликат не является связующим веществом. Связующий раствор получается в результате гидролиза этилсиликата. Вода почти не смешивается с этилсиликатом и реакция гидролиза идет медленно. Для введения воды в этилсиликат применяют различные растворители (ацетон, этиловый спирт и др.). Для ускорения гидролиза и повышения прочности оболочек добавляют соляную кислоту. В зависимости от содержания кремнезема в этилсиликате количество воды может меняться. Примерный состав компонентов для гидролизации этилсиликата следующий: 7,6 мл дистиллированной воды, в которую предварительно добавлено 0,5 мл соляной кислоты, 67,7 мл этилового спирта (94...96° крепости), 100 мл этилсиликата.

Порядок приготовления этилсиликата: в воду добавляют соляную кислоту, потом этиловый спирт и хорошо перемешивают, затем в стеклянный сосуд большой емкости с этилсиликатом добавляют небольшими порциями смесь спирта с водой, все время взбалтывая. Так как реакция идет с выделением тепла, необходимо следить за тем, чтобы температура не превышала 50°С. Сосуд со смесью закрывают неплотно. Через 30...40 мин после смешивания сосуд необходимо плотно закрыть. Через 12 ч раствор готов к употреблению. В качестве наполнителя суспензии применяют прокаленный пылевидный кварц КП. Наиболее распространен кварц марок КП—1, КП—2, КП—3 с содержанием кремнезема не менее 98% и оксидов не более 0,06%. Зернистость кварца составляет 10...50 мкм.

Недостатком пылевидного кварца является изменение объема при прокаливании опок, что приводит к изменению линейных размеров оболочек.

Огнеупорную суспензию получают в металлическом сосуде из коррозионностойкой стали или из алюминия смешиванием двух

частей маршалита и одной части гидролизованного этилсиликата. Смесь тщательно перемешивают до получения массы сметанообразной консистенции $d = 1,65 \dots 1,7 \text{ г/см}^3$. Для улучшения смачивающей способности поверхности моделей модельный блок сначала окунают в гидролизованный раствор этилсиликата, затем в огнеупорную массу, слегка поворачивая его из стороны в сторону. Вынув блок из смеси и подержав его несколько секунд над сосудом для стекания избыточной массы, немедленно присыпают вручную кварцевым песком для упрочнения облицовочного слоя. Обсыпку модельных блоков можно также осуществлять в специальных установках различной конструкции в псевдокипящем слое кварцевого песка. Через 30 мин покрытые блоки устанавливают в эксикаторах на 10...20 мин для подсушки в парах аммиака. Блок может также подвергаться естественной сушке в течение 30...35 мин при 20...25 °С. Если блоки проходили сушку в парах аммиака, то после проветривания их в течение 15...20 мин производят второе покрытие.

Для второго и последующих покрытий плотность суспензии должна быть меньше. Число слоев покрытия зависит от размера модельного блока. На моделях кабинетных художественных отливок достаточно иметь три-четыре слоя покрытия. После последнего покрытия и обсыпки модельный блок устанавливают на стеллажах для естественной сушки в течение 4...5 ч при температуре воздуха 20...25 °С. В парах аммиака сушка происходит быстрее.

После проветривания модельный блок устанавливают на металлическую подставку литниковой чашей вниз (или закрепляют в резиновом поддоне) и накрывают металлическим цилиндром — опокой. Смесь из трех частей кварцевого песка и двух частей гипса затворяют водой до текучего состояния и осторожно заполняют цилиндр до уровня моделей так, чтобы она не попала на оболочку моделей. После схватывания гипса остальной объем опоки заполняют смесью формовочного песка с борной кислотой (из расчета 1,5 г борной кислоты на 100 г песка), уплотняя смесь легкими ударами о стенки цилиндра. В качестве связующего можно использовать также буру. Борная кислота и бура, имеющие температуру плавления 575 и 741 °С соответственно, при прокаливании форм расплавляются и, обволакивая зерна формовочного песка, скрепляют всю массу наполнителя в опоке.

Преимущество сухих наполнителей — возможность их многократного использования для формовки опок, что снижает расход формовочных материалов при изготовлении отливок. Кроме того, формы с сухим наполнителем не требуют длительной термической обработки при прокаливании опок.

Выплавление воска производится в сушильном шкафу при 160...180°C. Прокаливание опок осуществляют в прокалочных печах при 850°C, выдерживая при этой температуре в течение 2,0...2,5 ч. Формы прокаливают в течение 4...6 ч, в зависимости от размеров опок. После окончания прокаливания опоки охлаждают до температуры заливки расплава. Температуру устанавливают опытным путем в зависимости от марки используемых сплавов, литниково-питающей системы и размеров отливок.

5. Виды дефектов при литье и способы их устранения

Центробежное и вакуумное (со стопорной разливкой) литье сплавов меди по выплавляемым моделям позволяет получать отливки ювелирных и сувенирных изделий, максимально приближенные к готовым по форме и размерам с минимальным припуском для механической обработки на последующих операциях. Качеству литых поверхностей в точном литье придается большое значение. Точное соблюдение технологии на всех стадиях изготовления отливок (получение восковых моделей, формовка, проковка, литье), пооперационный контроль обеспечивают их высокое качество.

В точном литье по выплавляемым моделям основными видами брака являются деформация восковых моделей, пористость, облой, газовые раковины, усадочные раковины и рыхлота, шлаковые включения, засор формовочным материалом, горячие и холодные трещины.

Усадочные раковины и пористость, рыхлота

По распространенности пористость представляет собой серьезную проблему при изготовлении изделий методом литья. Анализ многих данных показывает, что усадочные раковины и поры обусловлены рядом причин конструктивного и технологического порядка. Так, если конструкция модели не обеспечивает направленную и последовательную кристаллизацию отливки, а литниково-питающая система не обеспечивает заполнения полости расплавом в процессе затвердевания, то это неизбежно приведет к образованию пористости. Поэтому при разработке модели необходимо учитывать все факторы и для каждого шифра отрабатывать конструкцию и литниково-питающую систему. Модель изделия должна согласовываться со специалистами-литейщиками еще на стадии выполнения эскизов.

Визуальный осмотр пористых изделий и микроструктурный анализ показывают, что так называемый брак по пористости

представляет собой междендритную усадку, которая образуется во время кристаллизации отливки. Недостаточное питание отливки и перегрев расплава приводят к резкому увеличению пористости. Пористость может проявляться и в случае заполнения форм недостаточно нагретым металлом, так как быстрый переход в жидко-твердое состояние в литниковой системе также приводит к образованию пор.

На образование усадочных явлений и рыхлоты существенное влияние оказывает состав сплава. При изготовлении массивных отливок сувенирно-подарочных и художественных изделий из бронзы (с широким интервалом кристаллизации) усадочные поры распределены по всему телу отливок. Заливка металла при температуре, близкой к температуре ликвидуса, в слабонагретые формы — существенный фактор в борьбе с усадочными порами и рыхлотой. Для получения качественной лицевой поверхности необходимо снижать температуру опоки и заливаемого металла. В этом случае усадочная пористость, неизбежно образующаяся при литье сплавов с широким интервалом кристаллизации, не проявляется на поверхности, что позволяет получать гладкие отливки; при этом уменьшается также рыхлота.

При использовании для литья сплавов с узким (β -латунь) и средним (нейзильбер) интервалом кристаллизации в отливках с местным утолщением наблюдается, как правило, образование усадочных раковин. В конструкциях изделий, имеющих массивные части, для ликвидации усадочных раковин в некоторых случаях необходимо применять дополнительные питатели, подводимые в утолщения. При этом, однако, следует учитывать соотношение площадей в других сечениях.

Разработка литниково-питающей системы и выбор места подвода литника к телу отливки имеют важное значение для получения качественного литья. Особенно это относится к моделям со сложной формой, резкими переходами по сечению отливок. Усадочные раковины и рыхлоту в деталях различной толщины можно устранить, если подвод литника сделать к тонкому участку. Сечение тонкого участка отливки до застывания в нем металла должно обеспечить заполнение металлом всей полости. Массивные детали можно отливать через тонкие щелевые литники, что предотвращает разогрев формы, но обеспечивает заполнение ее и устраняет образование рыхлоты.

Газовая пористость хорошо раскисленного металла не проявляется, так как форма обладает достаточно низкой теплопроводностью, что способствует удалению из отливки всех газов.

Облой в отливках возникает из-за образования в формах трещин, которые заполняются металлом во время литья. Нарушение технологии при формовке опок, несоблюдение режима прокаливания форм — все это может привести к появлению трещин. Отсутствие стабильности по времени затвердевания при использовании формовочной массы одной партии (для которой подобрано водомассовое соотношение и определены другие параметры) также приводят к образованию трещин, особенно в тех случаях, когда продолжительность затвердевания суспензий превышает 30 мин. В большей мере это относится к формомассе «Ювелирная».

Использование для формовки опок различных размеров требует дифференцированного подхода к выбору программ для прокаливания форм в печах. Для больших опок (диаметр 160...200 мм) временной режим прокаливания при низких температурах (до 300 °С) должен предусматривать более длительный нагрев с целью выравнивания температурного градиента по всему сечению. Необходимо учитывать, что именно при этих температурах происходят значительные изменения основных компонентов, составляющих формовочную массу. Несоблюдение температурного и временного режимов прокаливания опок неизбежно приводит к образованию трещин в формах.

На некоторых отливках, особенно массивных, наблюдается такой вид брака как «бахрома» — микрооблой. Происходит он в результате неправильно подобранного температурного режима литья. Бахрома образуется как при центробежной заливке металла, так и при стопорной разливке. Повышенная температура литья, динамический напор расплава приводят к прорыву тонкого слоя затвердевшей корочки и расклиниванию ее формы. Как правило, расклинивание и образование бахромы наблюдается в тех деталях, где есть острые кромки, которые являются концентраторами локальных прорывов.

Засор в отливках

Отливки засоряются как формовочной массой при низкой прочности форм, так и шлаком, материалом тигля. Выдерживание оптимального водомассового отношения при формовке, соблюдение режима прокаливания опок с учетом выполнения всех требований технологического процесса изготовления отливок обеспечивают максимальную прочность формы, стойкость ее при заливке горячего металла.

Другой причиной засора может быть неправильная сборка восковых моделей в блок. Необходимо, чтобы в месте припайки питателя к стояку были выполнены галтели. В противном случае при формовке небольшие углубления на стояке, оставленные от паяльника, будут заполняться формовочной массой. Образовавшиеся таким образом наплывы при заливке размываются расплавом, что приводит к засорам отливок.

Чистоте тигля и шихтовых материалов следует уделять особое внимание. Шихту необходимо протирать и сушить. Тигли в установках с индукционным нагревом для плавки сплавов меди изготавливают из мелкодисперсного графита. Прочность тигля при длительном пользовании (более 20 плавов на воздухе) уменьшается, графит начинает осыпаться. Поэтому нужно своевременно заменять отработанный тигель на новый. При плавке на установке центробежного литья флюс перед разливкой необходимо снимать с поверхности металла.

Образование шлаков зависит от степени загрязненности сплава посторонними включениями. При плавной заливке шлак, как более легкий, оттесняется металлом и в опоку попадает в последнюю очередь. Конструкция литниково-питающей системы обеспечивает чистоту отливок от шлаковых включений. Загрязненность сплава и слишком быстрое заполнение формы в некоторых случаях могут привести к засорам отливок частицами шлака. Условия ведения плавки в закрытой камере с инертной средой в машинах со стопорной разливкой не позволяют удалять шлак, однако отливки не засоряются, так как шлак попадает в опоку всегда в конце заливки.

6. Оценка качества поверхности отливок

Качество поверхности отливок в точном литье имеет первостепенное значение. При литье сплавов меди в керамические формы с гипсовым наполнителем параметр шероховатости R_z составляет от 20 до 10 мкм и выше. Принудительная заливка форм металлом (центробежное литье, стопорная разливка с вакуумным всасыванием) способствует получению высококачественной поверхности отливок, точному воспроизведению рисунка. Кроме того, способ принудительного заполнения опок позволяет снизить температуру расплава и форм, что также приводит к улучшению качества лицевой поверхности.

Опыт показывает, что важное значение имеет конструкция изделия и литниково-питающей системы. Использование моделей равномерной толщины (и выполнение поднутрений), отсутствие резких переходов по сечению, применение щелевых литников

и дополнительных питателей для массивных частей отливок — вот далеко не полный перечень условий, позволяющих повысить качество поверхности литых деталей.

Следует отметить, что важную роль для получения отливок с высокой чистотой поверхности играет применение тонкодисперсных формовочных материалов. Использование смесей с тонкостью помола от 20 до 80 мкм обеспечивает высокий класс шероховатости отливок. Качество поверхности ухудшает образование корольков — шаровых заливок. К появлению корольков приводит некачественная формовка — нарушение водомассового отношения или недостаточное время вакуумирования суспензии в миксере и в опоках.

При заливке практически всех сплавов меди в формы с отечественной («Ювелирная») или импортными («Инвестрайт», «Сатинкаст») формовочными массами пригар на отливках не образуется. Поскольку на литых деталях пригар не наблюдается, блоки отливок после очистки в пескоструйной машине имеют хорошую поверхность с небольшим оксидным слоем. После травления в горячих кислотах (70...80°С) оксидная пленка быстро удаляется при этом качество поверхности не ухудшается.

Так, при получении отливок ювелирных изделий из широко применяемого сплава МНЦ15—20 образуется весьма тонкий оксидный слой, который хорошо травится в 15%-ной серной кислоте. Добавление в нейзильбер алюминия до 1% позволяет получать чистые отливки с матово-блестящей поверхностью. Коррозийная стойкость сплава возрастает вследствие образования защитного слоя, который препятствует окислению металла.

При литье некоторых сплавов меди, в частности, бронзы типа БрОЦС5—5—5 и других с высоким содержанием свинца, на отливках образуется пригар — окалина черного цвета, прочная и плотная. Пригар обуславливается как составом сплава, применяемого для изготовления отливок, так и нарушением температурного режима прокаливания опок и литья. Практика показывает, что ряд массивных (более 1 кг) отливок из бронзы имеет достаточно сильный пригар, который не удается удалить последующей гидропескоструйной обработкой. Образуется он как в результате взаимодействия свинца с материалом формы, так и в результате повышенной температуры литья и опоки. В тех случаях, когда конструкция (сложность) изделия позволяет использовать при литье менее нагретые формы и снизить перегрев металла, пригар на отливках уменьшается. Это достигается также применением щелевых питателей. Отливки с пригаром хорошо очищаются в горячей щелочи, однако вид поверхности при этом ухудшается.

Пригар наблюдается и при нарушении режима прокаливания опок, когда модельный состав массивных восковых моделей в большом количестве впитывается в форму и не полностью выгорает. Отработка временного цикла и соблюдение температурного режима прокаливания форм позволяют максимально удалять воск, тем самым уменьшать пригар на отливках.

7. Дефекты восковых моделей

Основными дефектами восковых моделей являются деформация, засор, облой, шероховатость, трещины. Чаще всего деформация восковых моделей наблюдается при изготовлении сложных плоских изделий с наличием ажурных элементов и высокой удельной поверхностью (более $3,0 \text{ см}^2/\text{г}$). Причиной деформации может быть преждевременное извлечение моделей из резиновых форм, когда модельный состав еще недостаточно затвердел. В том случае, когда затрудненное извлечение восковых моделей из пресс-формы приводит к короблению, целесообразно изготавливать комбинированную пресс-форму с вкладышем из викинта. Применение эластичной формы в металлическом кожухе позволяет разрезать ее на необходимое количество кусков для легкого извлечения восковой модели.

Загрязненная полость пресс-формы, использование отработанного и неочищенного модельного состава, избыток талька могут привести к засору в восковых моделях и шероховатости поверхности. Неправильно собранная пресс-форма, загрязненная плоскость разъема, повышенное давление в восковом инжекторе приводят к появлению облоя на восковых моделях. Для получения объемных восков, а также для изделий с местными утолщениями необходимо применять охлажденные резиновые пресс-формы, не допуская их перегрева. Использование в работе нагретых форм может привести к усадке в массивных частях восковых моделей. Не следует также перегревать модельный состав в восковом инжекторе.

Глава V. ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ

1. Коррозионная стойкость изделий из медных сплавов

Коррозия начинается с адсорбции микрочастиц агрессивной среды на поверхность изделий из сплавов меди. Стойкость меди и ее сплавов связана с образованием на поверхности изделий защитных пленок, полученных искусственным путем, или пленок

как продуктов коррозии, которые замедляют дальнейшее разрушение изделия.

Образование с течением времени характерной зеленой «патины» придает бронзовым изделиям красивый внешний вид. Процесс образования коррозионных продуктов на поверхности медных изделий состоит в следующем. Сначала возникает налет, содержащий сульфид, оксид меди и сажу [69]. Под действием серной кислоты и в результате окисления сульфида появляется сульфат меди. В связи с гидролизом сульфата меди образуется однородный, прочно связанный с поверхностью основной сульфат меди с первоначальным составом близким к $\text{CuSO}_4 \times \times \text{Cu}(\text{OH})_2$. Постепенно основность сульфата возрастает и примерно через 70 лет он превращается в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. В некоторых случаях присутствует небольшое количество основного карбоната $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$. Поблизости от морского побережья возникает основной хлорид $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Присутствие в атмосфере загрязнений играет существенную роль при формировании зеленой патины.

Различают несколько видов коррозии. Изделия, как уже указывалось, более всего подвержены атмосферной коррозии. Агрессивность атмосферы определяется влажностью, наличием пыли, окислителей и электролитов. Характеристика промышленной, морской и сельской атмосферы приведена в табл. 36 [70].

Таблица 36. Характеристика атмосферы

Параметр	Промышленная	Морская	Сельская ¹
Суточная температура, °С:			
средняя	9,7	9,4	5,8
максимальная	14,6	12,6	7,5
минимальная	7,5	7,3	1,7
Относительная влажность, %	79	84	77
Количество осадков, мм/год	670	970	920
pH	4...6	5...7	5...7
Среднее количество пылевых загрязнений, г/м ³	64	—	—
Количество SO ₂ , мг/м ³	0,100	—	—
Среднее количество выпадающих частиц хлоридов, мг/дм ²	—	2	—

¹ На высоте 100 м.

Наиболее опасными окислителями и электролитами в воздухе являются кислород и озон, оксиды азота и азотная кислота, органические пероксиды, диоксид серы и сернистая кислота, углекислый газ, кислые продукты перегонки нефти, сульфат алюминия, хлорид натрия и щелочи [70].

Степень коррозии меди и ее сплавов в атмосфере, содержащей влагу и сернистый газ, зависит от концентрации газа, так как он является стимулятором, а влага — ускорителем коррозии.

Коррозия медных сплавов начинается при содержании сернистого газа в атмосфере более 1%. Диоксид меди, окисляясь до оксида Cu(II) и адсорбируя влагу, образует серную кислоту, непосредственно воздействующую на медный сплав.

Воздух вызывает равномерную коррозию меди около 1,3 мкм/год. С повышением содержания сернистого газа в воздухе коррозия возрастает. Латунь, бронзы, медно-никелевые сплавы (типа нейзильбера МНЦ15–20), широко применяемые для изготовления ювелирных и художественных изделий, обладают достаточно хорошими коррозионными свойствами. Скорость коррозии медных сплавов в атмосфере и различных агрессивных средах приведена в табл. 37 [70].

Таблица 37. Скорость коррозии медных сплавов в различных средах, мкм/год

Среда	Латунь	Медно-никелевые сплавы (нейзильбер, мельхиор)
Атмосфера:		
сельская	0,8	0,3
городская	1,5...4,0	2,0
приморская	1,5...4,0	1,0
Вода:		
пресная	2,0...2,5	30
морская	7...100	100
Щелочь	0,5*	<0,13*
Раствор аммиака	6*	—
50%-ный раствор HNO ₃	—	5*
H ₂ SO ₄	—	2,5*
HCl	—	5...6*

* Скорость коррозии, мм/год.

Необходимо учитывать, что многие медные сплавы более стойки к коррозии, чем сама медь. Это объясняется наличием в сплаве либо коррозионностойких металлов (никель и олово), либо таких металлов, как алюминий и бериллий, присутствие которых способствует формированию защитных оксидных пленок на поверхности изделий, изготовленных из этих сплавов.

На Опытно-экспериментальном заводе метхоизделий ПО Мосгорпрома при изготовлении отливок ювелирных и сувенирно-подарочных изделий широкое применение нашел процесс легирования сплавов меди алюминием, который вводят в расплав перед разливкой в формы. Введение алюминия в бронзу, латунь, медно-никелевые сплавы позволяет, кроме повышения коррозионной стойкости, получать отливки с хорошим качеством лицевой поверхности.

Кроме атмосферной коррозии изделия подвергаются также биокоррозии. К биокоррозии относится коррозия от захвата руками. Чувствительность зависит от состава пота и свойств сплава, устойчивость сплава — от микрогеометрии поверхности изделий.

2. Отделка ювелирных и художественных изделий

Отделка ювелирных и художественных изделий производится для улучшения их декоративных свойств, повышения коррозионной стойкости, долговечности. Отделке как заключительной операции изготовления изделий предшествует обработка деталей: галтовка, крацовка, шлифовка, термическая обработка, травление, виброобработка и пр.

Обработку выполняют с использованием специального инструмента, станков, материалов, которые позволяют эффективно и качественно подготавливать поверхность изделий для художественной отделки. Механическая обработка деталей во вращающихся барабанах, шлифование абразивными кругами или шкуркой, полирование с использованием всевозможных паст давно уже применяются в ювелирной промышленности. В последнее время находят применение новые технологические процессы. Так, наряду с традиционными способами обработки на ряде предприятий внедрена виброобработка для шлифовки и полировки поверхности изделий в вибробарабанах тороидального типа. Установки обеспечивают качество обработки изделий на операциях шлифования и полирования и устраняют недостатки, присущие методам ручной обработки и галтовки.

Для защиты от коррозии, улучшения декоративного вида обработанные изделия подвергают заключительной художественной отделке: шлифовке с полировкой, золочению, серебрению,





Рис. 90. Виды ювелирных (нейзильбер) и художественных (бронза) изделий, изготовленных методом точного литья по выплавляемым моделям

хромированию, воронению, анодированию, лакированию. Полировку осуществляют механическим способом, реже химическим или электрохимическим. Изделия после полировки приобретают зеркальный блеск. Анодирование и воронение производят для получения на поверхности стойкой оксидной пленки с широкой цветовой гаммой. Хромирование, меднение, золочение, серебрение — процессы нанесения химическим или электрохимическим способом декоративного и коррозионностойкого покрытия.

В декоративных целях применяют следующие виды отделки: зернь, матование, эмаль (финифть), роспись по эмали, чеканку, гравировку, накатку, насечку, чернь, травление. Все указанные виды отделки применимы к изделиям, различающимся как по виду металла и сплава, так и по способу их изготовления.

Изделия из медных сплавов, изготовленные методом точного литья по выплавляемым моделям, не требуют существенных затрат по обработке и отделке поверхности. Основные виды художественной отделки можно ограничить несколькими: полированием, осветляющим отжигом, гальваническими, оксидными и лаковыми покрытиями.

Для получения коррозионностойких защитно-декоративных покрытий на изделиях из нейзильбера и латуни применяют гальваническое серебрение. Это особенно важно в тех случаях, когда необходимо получить поверхности с высокой коррозионной стойкостью. Для предотвращения растворения небольших количеств меди с поверхности изделий или сохранения высококачественной отделки (в том числе серебряных покрытий), может возникать необходимость в лакировании. Наряду с другими видами отделки, широко применяется оксидирование поверхности ювелирных и художественных изделий как из нейзильбера, так и из латуни, бронзы (рис. 90).

При получении защитных покрытий предъявляются повышенные требования к подготовительным операциям с использованием механических и химических (электрохимических) методов обработки поверхности изделий. Шероховатость поверхности, на которую наносят защитно-декоративное покрытие, должна соответствовать $R_z > 2,5$ мкм. Для получения поверхности необходимого качества наряду с галтовкой в ювелирной промышленности широкое применение находит виброобработка деталей и изделий с использованием в растворе поверхностно-активных веществ. Перед заключительным процессом получения защитного покрытия на изделиях из сплавов меди проводят операции обезжиривания, травления и активации.

Обезжиривание выполняют как в щелочных растворах, так и в растворах специальных ПАВ, а также щелочных растворах с добавкой ПАВ. Наиболее высокая степень очистки поверхности обеспечивается электрохимическим обезжириванием. Для электрохимического обезжиривания используют те же вещества, что и для химического, только в меньших концентрациях. Для сплавов меди при электрохимическом обезжиривании применяют следующий раствор, г/л [71]: едкий натр 30...40, тринатрийфосфат 50...60, углекислый натрий 20...30, жидкое стекло 8...10, синтанол ДС-10 1...2. Обезжиривание катодное. Плотность тока составляет 3...10 А/дм², температура 50...60 °С.

Для химического обезжиривания в табл. 38 приведены варианты электролитов (растворов), а также режимы обработки сплавов меди различного состава [71].

**Таблица 38. Состав растворов, г/л,
для химического обезжиривания сплавов меди**

Едкий натр	Тринатрий-фосфат	Углекислый натрий	Жидкое стекло	Синтанол ДС-10	Другие	t, °С	τ, мин
5...10	—	—	—	—	20...50* ¹	60...70	3...5
30...50	50...70	20...30	10...15	—	—	50...60	2...5
—	30...50	20...30	—	—	3...5* ²	50...60	3...10
—	10...15	80...100	—	—	—	60...70	3...7
—	40...50	40...50	—	2...4	—	60...70	3...5
3...7	2...6	—	1,5...2,5	3...5	1...5* ³	60...70	3...5

*¹ Мыло хозяйственное. *² Метилсиликат натрия. *³ Триполифосфат натрия.

Кроме электрохимического и химического обезжириваний, эффективно использовать также растворы для ультразвуковой очистки (обезжиривание) меди и латуни состава, г/л: едкий натр 5...10, карбонат натрия 15...30, тринатрийфосфат 30...60, моющее средство «Прогресс» 5...7.

Травление — удаление с поверхности оксидов: окалины и продуктов коррозии металлов, входящих в состав сплава. В настоящее время широко применяется совмещенный процесс обезжиривания с травлением в специальных растворах [71].

Для химического травления медных сплавов используют раствор серной кислоты концентрации 130...170 г/л. Температура процесса 50...60 °С, продолжительность 3...5 мин [71]. При химическом травлении оксиды металлов растворяются в серной кислоте по реакции: $MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O$, где *Me* — ион двухвалентного металла, например меди или цинка.

Сплавы меди с небольшим оксидным слоем травят в серной кислоте. Так, свинцовую латунь ЛС59—1, латуни Л68 и Л63 травят в 15%-ной H_2SO_4 при температуре 70...80 °С в течение 0,5...2; 0,5 и 1 с соответственно [24].

Активирование (декапирование) — удаление с поверхности оксидов — тончайших оксидных пленок, которые образуются на поверхности даже при непродолжительном хранении. Для активации изделий из медных и медно-никелевых сплавов используют 5...10%-ный раствор серной или соляной кислот, либо их смесь той же концентрации.

Промывочные операции имеют большое значение для качества покрытий. Назначение промывок — удаление с поверхности изделий растворов и продуктов реакций. Плохая промывка приводит к образованию дефектов покрытий.

3. Оксидные защитно-декоративные покрытия

Как уже отмечалось, оксидирование как заключительный этап отделки поверхности художественных и ювелирных изделий широко используется практически на всех предприятиях, где применяется литье по выплавляемым моделям сплавов меди.

Оксидирование (патинирование) – способ ускоренного образования оксидной пленки на поверхности изделий путем химической обработки в растворе с применением сульфидов, кислот, щелочей и других реактивов. Для получения оксидной пленки на поверхности изделий из медных сплавов может применяться один из двух методов – химический и электрохимический. Используя указанные методы, можно придать изделиям широкую цветовую гамму с красивым декоративным видом.

Известно много способов окрашивания меди и ее сплавов под цвет золота, в черный, коричневый, голубой цвета, цвет «зеленая палина» и др. В зависимости от состава сплава, требуемого цвета защитно-декоративной пленки состав электролита (раствора) для оксидирования может меняться количественно и качественно. В работах [70...72] приведены основные составы растворов и режимы оксидирования для практического использования на предприятиях, где изготавливаются ювелирные и художественные изделия из сплавов меди.

Химический метод. Оксидирование в черный цвет

Медь и ее сплавы, покрытые оксидными пленками, придают деталям и изделиям декоративный вид. Химическое окрашивание сплавов меди в черный цвет можно осуществлять в растворах, основу которых составляют щелочь и карбонат меди. Составы растворов и режимы окрашивания приведены в табл. 39, 40 [71].

Пассивирование в растворе состава бихромат калия 35 г/л, 25%-ный раствор аммиака 50 мл/л (продолжительность 5...10 с) позволяет повысить коррозионную стойкость пленки.

Таблица 39. Состав щелочных растворов и режимы окрашивания сплавов меди в черный цвет

Номер раствора	NaOH, г/л	$K_2S_2O_8$, г/л	$KMnO_4$, г/л	$t, ^\circ C$	τ , мин	Материал основы
1	50	—	10	100	5...10	Медь или ее сплавы
2	50	5...8	—	60...65	10	Латунь

Для получения оксидной пленки черного цвета используют также некоторые другие растворы. Так, на медных изделиях (и на изделиях из латуни типа Л96) оксидная пленка черного цвета с блестящей поверхностью может быть получена в растворе следующего состава, г/л [72]: сода каустическая 50...60, персульфат калия 14...16; температура раствора 60...65 °С; выдержка 5 мин.

На латунных отливках черный оксид с синеватым отливом может быть получен по следующей технологии [72]. Перед оксидированием детали изделий обрабатывают в подкисленном растворе хромпика в течение 15...20 с. Затем детали промывают в проточной воде, декапируют в 5%-ном растворе серной кислоты, снова промывают и оксидируют в растворе, концентрация компонентов в котором колеблется в широких пределах: водный 25%-ный раствор аммиака 100...1000 мл/л, медь углекислая (свежеосажденная) 40...200 г. Температура оксидирования 25...45 °С, продолжительность 25...30 мин.

В коричневый цвет детали и изделия из медных сплавов с медным покрытием (или латуни типа Л96 с обогащенным по меди поверхностным слоем) окрашивают в растворе CuCO_3 (200...250 г/л) и NH_4OH (10...15 г/л) при температуре 20...25 °С; продолжительность процесса 3...5 мин. После окрашивания и

Таблица 40. Состав растворов на основе карбоната меди и режимы окрашивания сплавов меди в черный цвет

Номер раствора	CuCO_3 , г/л	$\text{CaCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$, г/л	25%-ный раствор NH_3 , мл/л	t , °С	τ , мин	Материал основы
1	150...200	—	< 1000	30...40	10...15	Медь и ее сплавы
2	55	—	125	20...25	5...10	То же
3	—	30...50	350	18...25	2...3	Латунь
4*	4	—	30	85...90	5...10	Томпак

* Электролит содержит Na_2CO_3 (кристаллический) в количестве 2 г/л.

промывки в холодной воде изделия 5...6 раз погружают в раствор сульфата меди.

Латунь в коричневый цвет можно окрашивать в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100...120 г/л) и Na_2CO_3 (60...70 г/л) при температуре 85...100 °С. Светло-коричневый оттенок бронзовых изделий можно получить погружением их на 3...5 мин при температуре

93...100 °С в раствор, содержащий 7,5 г/л $K_2Mn_2O_7$ и 60 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [70].

Химическое окрашивание латуни в голубой цвет осуществляют в растворе, содержащем, г/л [71]: ацетата свинца 15...30, тиосульфата натрия 60, уксусной кислоты (ледяной) 30 при 80 °С; в серый цвет — в электролите, г/л: As_2O_3 100...110, $FeCl_3 \times 6H_2O$ 115...125, HCl 40...45. Температура процесса 20...30 °С, продолжительность погружения 5...10 с [70].

Изделия из нейзильбера со вставками из искусственных и поделочных камней чаще всего подвергают декоративной отделке с получением на поверхности оксида черного цвета. Далее оксидную пленку на открытых поверхностях расчищают (полируют), оставшийся оксид черного цвета подчеркивает художественные достоинства ювелирных изделий с ограненными вставками, гравированным рисунком или другими видами художественной отделки. Для получения оксида черного цвета можно использовать раствор, содержащий едкий натр, гипосульфит и сульфид натрия. Процесс оксидирования протекает при 70...80 °С в течение 3...6 мин.

Электрохимический метод. Оксидирование в черный цвет

В специальной литературе по защитно-декоративным покрытиям [70...72] приводится ряд составов электролитов для электрохимического окрашивания, которые могут с успехом использоваться для получения оксидных пленок на поверхности ювелирных и художественных изделий из сплавов меди.

Электрохимическое окрашивание в черный цвет сплавов меди проводят в растворе едкого натра (100...200 г/л) при 60...70 °С (для латуни). Плотность тока $i_a = 0,5...1,5$ А/дм², $U = 2...6$ В, $\tau = 15...20$ мин. Катод — коррозионностойкая сталь. Соотношение анодной и катодной поверхностей от 1 : 8 до 1 : 5. Для получения более черного цвета в раствор вводят 0,1...0,3% молибдата натрия или аммония. Начинается процесс при плотности тока $i_a = 0,1...0,5$ А/дм² в течение 1...2 мин, после чего устанавливается рабочая плотность тока. Для получения равномерного цвета на латунных изделиях обработку ведут после обезжиривания в растворе, содержащем бихромат калия и серную кислоту по 100 г/л, а после соответствующей промывки изделия обрабатывают в 2%-ной серной кислоте.

Электрохимическое окрашивание меди и ее сплавов можно проводить также в электролите следующего состава, г/л: едкий калий 300, сульфат меди 70, сегнетова соль 160; температура 18...25 °С. Анодная плотность тока 3 А/дм², продолжительность процесса 20 мин. Изменяя продолжительность, можно получать

пленки с зеленоватым или красноватым оттенком [71]. Электролит готовят следующим образом. В раствор сернокислой меди при перемешивании добавляют сегнетову соль до выпадения зеленовато-белого осадка, к смеси приливают раствор едкого калия и все тщательно перемешивают.

В черный цвет медь и ее сплавы (типа Л96) с обогащенной по меди поверхностью окрашивают с предварительным обезжириванием, которое производится в растворе состава, г/л [70]: NaOH 15...20, Na₂CO₃ 20...25, Na₃PO₄ 7...8, Na₂SO₃ 10...12, препарат ОП-7 в количестве 0,8...1,0. Режим обезжиривания: $t = 70...80$ °C, $i_k = 3,5$ А/дм², $\tau = 1...2$ мин. После этого идет активация в растворе, содержащем бихромат натрия 200 г/л и серной кислоты 40 см³. Оксидирование протекает в растворе состава, г/л: NaOH 180, молибдата натрия (аммония) 3,5...4,0; плотность тока $i_k = 1,5$ А/дм², температура 80...90 °C. Катоды изготавливают из цинка.

Для изделий из меди и томпака (с предварительной подготовкой поверхности) оксидная пленка черного бархатистого цвета получается при использовании электролита состава, г/л [72]: сода каустическая 150...200, молибденовокислый аммоний 10...15; температура процесса 80...90 °C, продолжительность 8...12 мин. Анодная плотность тока $i_a = 0,8...1,5$ А/дм². Катод — стальной лист. Обезжиривание и декапировку осуществляют так же, как и для сплавов меди.

Кроме указанных способов, известно много других методик окрашивания сплавов меди под цвет золота [73, 74].

В цвет «зеленая п атина» медь электрохимически окрашивают в следующем электролите, г/л: сульфат магния 100, гидроксид магния 20, бромид калия 20; $t = 18...25$ °C, $i_a = 0,04$ А/дм², $\tau = 15$ мин.

В голубой цвет медные изделия окрашивают в растворе ацетата меди (10...15 г/л) и желатины (3...4 г/л), $i_k = 0,15...0,4$ А/дм², $t = 20...25$ °C [70, 71]. После обработки желатиновую пленку смывают водой и детали погружают в водный раствор сульфата меди (50 г/л) с последующей промывкой в воде. Условия окрашивания следующие: раствор гипосульфита натрия (60 г/л) и ацетата свинца (30 г/л), температура 90...95 °C, продолжительность 30...60 с. Добавка гартрата калия или лимонной кислоты позволяет вести процесс при 20 °C в течение 5...10 мин.

Для любого сплава меди может быть произведена корректировка электролита (раствора) с тем, чтобы получить оксидные пленки хорошего декоративного вида и качества.

4. Гальванические покрытия

Для защитно-декоративной отделки бытовых предметов (в частности, предметов сервировки стола), ювелирных изделий

используют серебрение. Серебро характеризуется высокой химической стойкостью: оно стойко во влажной атмосфере, морской воде, практически не растворяется в соляной кислоте и щелочах, слабо корродирует в серной кислоте. Серебро неустойчиво под действием серных соединений и темнеет. Серебряные покрытия хорошо полируются и обладают хорошей отражательной способностью.

Наиболее широко для получения покрытий применяют цианидные электролиты серебрения. Используют также нетоксичные электролиты, не содержащие свободного цианида. Большое распространение в настоящее время находит дицианоаргентатный электролит серебрения. Электролит нетоксичный, содержит, г/л: дицианоаргентата калия 20...40, роданида калия 80...150, рН=9...11 (доводят аммиаком). Режим осаждения: $t=18...25^{\circ}\text{C}$, $i_k=\text{до } 1 \text{ А/дм}^2$ без перемешивания и 4 А/дм^2 с перемешиванием электролита [71]. Применяют и другие электролиты.

Для улучшения декоративного вида серебряных покрытий используют электролиты блестящего серебрения и блескообразователи — меркаптобензотиазол (0,5 г/л), селен элементарный (0,001...0,004 г/л), сульфит натрия (0,5...1,0 г/л), добавка эльдин — 1...4 г/л и другие органические и неорганические добавки. Химическое пассивирование серебряного покрытия проводят в 1%-ном растворе бихромата калия при комнатной температуре в течение 20 мин. Хромовым ангидридом поддерживают рН=3...4,5.

Образование темных пленок на серебре связано с присутствием в воздухе сернистых соединений. Даже незначительное содержание сероводорода вызывает потемнение. Надежным и легким способом защиты серебряных покрытий от потемнения является нанесение лаковой пленки, не подверженной механическим и температурным воздействиям. Для этих целей могут применяться прозрачные износостойкие лаки, в том числе типа КПЭЦ.

Некачественное покрытие с меди и медных сплавов удаляют в подогретой до $60...70^{\circ}\text{C}$ смеси концентрированных серной и азотной кислот при их соотношении 19:1.

В качестве коррозионностойких и декоративных покрытий на изделия из сплавов меди могут наноситься сплавы серебра (серебро — сурьма), медно-оловянные сплавы. Цвет меднооловянных сплавов (бронз), содержащих 2...3% Sn, близок к цвету меди, сплавов с 10...20% Sn — золотисто-желтый, сплавов, содержащих более 35% Sn, — серебристо-белый. Сплавы с 10...20% и 40...45% Sn известны под названиями «желтая» и «белая» бронзы соответственно. Белую бронзу для декоративной отделки используют как заменитель серебра. Состав электролита следующий, г/л [71]: сульфат меди 152, хлорид олова 81, триполифос-

фат натрия 180...200; температура 18...25 °С, $i_k=0,5...1,0$ А/дм². Электролит нетоксичен, его компоненты недефицитны.

Покрытия сплавами серебро – сурьма характеризуются повышенной твердостью и износостойкостью. Состав электролита, г/л [75]: дицианоаргентат калия 50...60, калий роданистый 100...120, калий сурьмяно-виннокислый 40...50, блескообразующая добавка, содержащая селен, 0,002...0,01.

5. Осветляющий отжиг изделий из сплавов меди. Лаковые покрытия

Осветляющий отжиг в печах с контролируемой атмосферой можно рассматривать как одну из разновидностей отделки поверхности, при которой улучшаются эстетические свойства изделий, изготовленных из литейных сплавов меди с красивым декоративным цветом.

Чистую и неокисленную поверхность изделий перед заключительной операцией нанесения защитного лакового покрытия можно получать либо травлением с химической, электрохимической полировкой, либо осветляющим отжигом в защитной (восстановительной) атмосфере. При этом отжиг имеет некоторые преимущества, а именно: снижается загрязнение окружающей среды из-за меньшего объема сбрасываемых агрессивных промышленных стоков, сокращаются затраты на устройство очистных установок. Кроме того, улучшаются качество осветленной поверхности и цвет вследствие более равномерного состава сплава после высокотемпературного отжига и протекающих при этом диффузионных процессов.

Медные сплавы в зависимости от состава и по предъявляемым требованиям к защитной (восстановительной) атмосфере в печи можно разделить на следующие группы:

- 1) медь, бронзы оловянные, оловянно-цинковые, латуни Л96...Л90, медно-никелевые сплавы (типа мельхиора);
- 2) бронзы марганцевые, алюминиевые;
- 3) сплавы с содержанием цинка более 20% (латуни, нейзильбер).

Нейзильбер МНЦ15–20 – наиболее широко используемый в литье медно-никелевый сплав – лучше всего отжигать в среде диссоциированного аммиака, после чего изделия имеют чистую и блестящую поверхность серебристого цвета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Rüegg W.* Gipsformguss—ein bewährtes Genaugieß—verfahren// Maschinenbau. — 1977. — Bd. 6, № 5. — С. 9—15.
2. *Сучков Д. И.* Медь и ее сплавы. — М.: Металлургия. — 1967. — 247 с.
3. *Гладкевич К. Г., Дерюгин Ю. В., Попов А. М.* Изготовление ювелирных изделий из имитаторов благородных металлов на основе нитридов/Сб. тр. ВНИИювелирпром. — Л. — 1982. — С. 28—32.
4. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник/Под ред. Дрица М. Е. — М.: Наука. — 1979. — 246 с.
5. Большая Советская Энциклопедия/Под ред. Прохорова А. М. — М.: Советская энциклопедия. 3-е изд. — 1971. — Т. 4. — С. 50.
6. *Murray L.*//Int. Metals Rev. — 1985. — V. 30, № 5. — P. 211—233.
7. *Jönsson S., Kaltenbach K., Petzow G.*//Z. Metallkunde. — 1982. — Bd. 73, № 8. — S. 534—539.
8. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: Пер. с англ. — М.: Металлургиздат. — 1962. — Т. 1. — 608 с. — Т. 2., — С. 613—1488.
9. *Вол А. Е., Каган И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем. — Т. 4. М.: Наука. — 1979. — 576 с.
10. *Васильев М. В.*//ЖФХ. — 1983. — Т. 57, № 10. — С. 2413.—2417.
11. *Schmid R., Chang A.*//Met. Trans. — 1984. — A15, № 7—12. — P. 1921—1930.
12. *Old C. F., Haworth C W.*//J. Inst. Metals. — 1966. — V. 94, № 8. — P. 303—304.
13. *Bruni F. J., Christian J. W.*//Mater. Sci and Eng. — 1972. — V. 9, № 4. — P. 241—242.
14. *Köster W., Gödecke T.*//Z. Metallkunde. — 1966. — Bd. 57, № 12. — S. 889—901.
15. *Chakrabarti D., Haughlin D.*//Bull. Alloy Phase Diagr. — 1984. — V. 5, № 5. — P. 503—510.
16. *Henenkamp T., Kossan R.*//Z. Metallkunde. — 1983. — Bd. 74, № 4. — S. 195—198.
17. *Arndt H. H., Moeller K.*//Z. Metallkunde. — 1960. — Bd. 51, № 10. — S. 596—600.
18. *Köster W.*//Z. Metallkunde. — 1941. — Bd. 33, № 8, 9. — S. 289—297.
19. *Pops H.*//Trans. Metallurg. Soc. AIME. — 1964. — V. 230, № 4. — P. 813—820.
20. *Рому В. Г.*//Тр. ЛПИ/Л. ЛПИ. — 1964. № 234. — С. 62—68.
21. Bull of Alloy Phase Diagrams. — 1984. — V. 5, № 2. — P. 12.
22. *Neumann J. P., Zhong T., Chang Y. A.*//Meta Progr. — V. 128, № 4. — P. 85—88.
23. *Чурсин В. М.* Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы). — М.: Металлургия. — 1982. — 152 с.
24. *Колачев Б. А., Габидулин Р. М., Пигузов Ю. В.* Технология термической обработки цветных металлов. — М.: Металлургия. — 1980. — 278 с.
25. *Шаповалов В. И., Сердюк Н. П.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1982. № 1. — С. 69—73.
26. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов: Пер. с англ./Под ред. Жуховицкого А. А. — М.: Металлургиздат. — 1957. — 179 с.
27. *Корольков А. М.* Литейные свойства металлов и сплавов. — М.: Наука. — 1967. — 198 с.
28. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат. — 1957. — 491 с.
29. *Laerman J., Sauerwald F.*//Z. Metallkunde. — 1964. — Bd. 55, № 10. — S. 605—612.
30. *Герасимов С. П., Чурсин В. М.* Технология, теплотехника и автоматизация

металлургического производства. — М.: *Металлургия*. — 1972. — Вып. 12. — С. 121 — 123.

31. Charles J. J., Eustafhopoulos N. // *J. Chem. Phys. etphis-chim biol.* — 1973. — V. 70, № 9. — P. 1290 — 1294.

32. Найдич Ю. В., Еременко В. Н., Кириченко П. Ф. // *ЖНХ*. — 1962. — Т. 7. — Вып. 2. — С. 333 — 336.

33. Шевшиков Ю. В., Каменецкий М. В. Физическая химия границ раздела контактных фаз. — Киев: *Наукова думка*. — 1976. — С. 135 — 138.

34. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. — М.: *Гостехтеоретиздат*. — 1955. — 206 с.

35. Поляк Э. В., Сергеев С. В. Метод определения вязкости расплавленных металлов и его применение // *Заводская лаборатория*. — 1947. — Т. 12. № 3.

36. Сергеев С. В. Физико-химические свойства жидких металлов. — *Оборонгиз*. — 1952. — 276 с.

37. Jones W., Bartlet A. // *J. Inst. Metals*. — 1954. — V. 83. — P. 59 — 63.

38. Gebhardt E., Becker M. // *Z. Metallkunde*. — 1952. — Bd. 43. — S. 292 — 296.

39. Шлыков А. В., Чурсин В. М. // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 1975. — № 3. — С. 29 — 33.

40. Шлыков А. В., Чурсин В. М. // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 1976. № 6. — С. 94 — 96.

41. Салли А. Х. Марганец: Пер. с англ. / Под ред. М. Л. Бернштейна. — М.: *Металлургия*. — 1959. — 296 с.

42. Герасимов С. П., Чурсин В. М. Технология, теплотехника и автоматизация металлургического производства // *Тр. МВМП* — М.: *Металлургия*. — 1971. — Вып. 11. — С. 99 — 102.

43. Курдомов А. В., Пикунев М. В., Чурсин В. М. Литейное производство цветных и редких металлов. — М.: *Металлургия*. — 1982. — 351 с.

44. Смирягин А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы: Справочник. — М.: *Металлургия*. — 1974. — 485 с.

45. Бочарников Н. Ф., Мецераков Я. К. Никель-кремнистая латунь — новый безоловянный сплав на медной основе // *Филиал ин-та научн.-техн. информации*. — 1956. — 12 с.

46. Точное литье цветных сплавов в гипсовые и керамические формы / *Кестнер О. Е., Бараданьянц В. К., Лапидовская Л. А., Лотарева О. Б.* — М.: *Машиностроение*. — 1968. — 290 с.

47. Захаров А. М. Промышленные сплавы цветных металлов. — М.: *Металлургия*. — 1980. — 256 с.

48. Справочник металлиста / Под ред. Рахштадта А. Г. и Брострема В. А. — М.: *Машиностроение*. — 1976. — Т. 2. — 716 с.

49. Машиностроительные материалы: Краткий справочник / Под ред. Раскатова В. М. — М.: *Машиностроение*. — 1980. — 511 с.

50. Майоренко В. М., Федоров В. Н., Можжаев В. М. и др. Исследования цветовых свойств некоторых сплавов на основе меди // *Сб. тр. ВНИИ ювелир-пром.* — Л. — 1982. — С. 8 — 15.

51. Орлов Н. Д., Чурсин В. М. Фасонное литье из сплавов тяжелых цветных металлов: Справочник литейщика. — М.: *Машиностроение*. — 1971. — 256 с.

52. Урвачев В. П., Савицкий Е. М., Разуваева Б. Д. и др. Оценка декоративных характеристик сплавов системы палладий — индий // *Сб. тр. ВНИИ ювелир-пром.* — Л. — 1980. — Вып. 21. — С. 9 — 13.

53. Гуревич М. М. Цвет и его измерение. — М. — Л.: *Изд. АН СССР*. — 1950. — 267 с.

54. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: *Мир*. — 1978. — 592 с.

55. Математическое планирование эксперимента при оптимизации состава четырехкомпонентного сплава по цветовым свойствам//*Майоренко В. М., Федоров В. Н., Можжаев В. М.* и др.//Сб. тр. ВНИИювелирпром. —Л.—1982.—С. 15—19.
56. Технология ювелирного производства//*Селиванкин С. А., Власов И. И., Гутов Л. А.* и др.—Л.: Машиностроение.—1978.—320 с.
57. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник/Под ред. Гольдберга М. М.—М.: Машиностроение.—1974.—320 с.
58. Новые виды термопластичных материалов для объемного моделирования ювелирных изделий//*Фляте А. Д., Захарчук Г. А., Ежова Е. В.* и др.//Сб. тр. ВНИИювелирпром.—Л.—1981.—С. 41—52.
59. *Катуркин Н. А., Кесарев О. В., Клочков В. И.* Пресс-формы для изготовления вставочных моделей//Сб. тр. ВНИИювелирпром.—Л.—1976.—Вып. 11.—С. 91—94.
60. *Попилов Л. Я.* Советы заводскому технологу.—Л.: Лениздат.—1975.—263 с.
61. Упрочнители модельных составов//*Гутов Л. А., Захарчук Г. А., Кесарев О. В.* и др.//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1973.—Вып. 4.—С. 47—56.
62. Пластификаторы модельных составов//*Гутов Л. А., Захарчук Г. А., Кесарев О. В.* и др.//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1974.—Вып. 5.—С. 51—58.
63. *Моисеев А. Г.* Унифицированные модельные составы Р-2 и Р-3 (обзор).—М.: НИИмаш.—С. III.—1966.—33 с.
64. *Медведева О. А., Плющ Г. В., Хлебников Г. Г.* Расчет литниково-питающей системы для центробежного литья ювелирных изделий//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1977.—Вып. 13.—С. 45—49.
65. *Дудаль Е. Н., Гутов Л. А., Демченко Ю. К.* Разработка и освоение динасо-гипсовых формовочных смесей ДГА при точном микролитье ювелирных изделий из сплавов золота и серебра//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1974.—Вып. 5.—С. 84—94.
66. *Дудаль Е. Н.* Разработка и исследование кремнеземисто-гипсовых смесей для точного литья цветных и благородных сплавов: Автореф... канд. дис.—Л.—1975.
67. Благородные металлы: Справочник/Под ред. чл.-корр. АН СССР Савицкого Е. М.:—Металлургия.—1984.—592 с.
68. *Кондаков Е. Н., Старченко И. П.* Разработка состава и опыт работы промышленного использования формовочной смеси «Ювелирная»//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1982.—С. 36—44.
69. Коррозия: Справ. изд.: Пер. с англ./Под ред. Шрайера Л. Л.—М.: Металлургия.—1981.—632 с.
70. *Мельников П. С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении.—М.: Машиностроение.—1979.—296 с.
71. Электроосаждение металлических покрытий: Справ. изд./*Беленький М. А., Иванов А. Ф.*—М.: Металлургия.—1985.—288 с.
72. *Ямпольский А. М., Ильин В. А.* Краткий справочник гальванотехника.—Л.: Машиностроение. ЛО.—1981.—269 с.
73. *Грачева М. П.* Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения.—М.: Легкая индустрия.—1970.—304 с.
74. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. Гинберга А. М.—М.: Машиностроение.—1977.—512 с.
75. Анализ электролитов серебрения. Определение серебра и тартрат-иона//*Чайкин П. И., Ермолаев М. Н., Липунова А. И.* и др.//Сб. тр./ВНИИювелирпром.—Л.—1980.—Вып. 21.—С. 28—33.

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

УРВАЧЕВ Валерий Павлович
КОЧЕТКОВ Владимир Васильевич
ГОРИНА Нелли Борисовна

**ЮВЕЛИРНОЕ И ХУДОЖЕСТВЕННОЕ ЛИТЬЕ
ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ СПЛАВОВ МЕДИ**

Редактор издательства **В. П. Молокова**
Художественный редактор **А. А. Якубенко**
Технический редактор **З. М. Корнилова**
Корректоры **Г. А. Лисина, Л. П. Грачева, Г. В. Неелова**

ИБ – 3559

Сдано в набор 18.01.91. Подписано в печать 31.05.91.
Формат бумаги 60 × 84¹/₁₆. Бумага офсетная № 2. Гарнитура «Таймс».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,76. Усл. кр.-отт. 10,0.
Уч.-изд. л. 9,83. Тираж 18400. Заказ № 3011.
Цена 2 р. Изд. № 1825.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»,
Челябинское отделение, 454000, г. Челябинск, ул. Красноармейская, 166.

Типография издательства «Челябинский рабочий»,
454080, г. Челябинск, Свердловский проспект, 60.