

На правах рукописи

**Неверов Павел Алексеевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ  
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ-ЦИНК ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК ПО  
ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ**

Специальность 05.06.04 “Литейное производство чёрных и цвет-  
ных металлов”

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Москва – 2006

Диссертационная работа выполнена на кафедре Технологии Литейных Процессов Московского Государственного Института Стали и Сплавов (Технологического Университета).

Научный руководитель - кандидат технических наук профессор Герасимов Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

- доктор технических наук профессор Чурсин Виктор Макарович
- кандидат технических наук Филиппов Сергей Фёдорович

Ведущая организация – ЗАО СМУ ПЭМЗ (г. Подольск)

Защита диссертации состоится 22 июня 2006 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 при Московском Государственном Институте Стали и Сплавов (Технологическом Университете) по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305, тел. (495) 230-45-57, 230-44-36, факс (495) 230-46-87

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского Государственного Института Стали и Сплавов (Технологического Университета).

Автореферат разослан 19 мая 2006 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.132.02

доктор технических наук профессор



Сёмин А.Е.

2006 А  
12004

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Сплавы системы медь-никель-цинк (Cu-Ni-Zn) или, иначе, “нейзильберы” нашли широкое применение в художественном литье благодаря схожести по цвету и блеску с серебром, хорошим механическим свойствам и высокой коррозионной стойкости. Их используют для изготовления всевозможных мелких и средних художественных изделий: архитектурных отливок, предметов кабинетной скульптуры, светильников, часов, медалей, значков, сувениров и ювелирных украшений.

В литературе предлагается множество сплавов системы Cu-Ni-Zn, пригодных для получения художественных отливок, однако, до сих пор отсутствует единая чёткая зависимость между составом сплава этой системы, его цветом и литейными свойствами. Особенности технологии плавки и литья, а также характерные литейные дефекты этих сплавов изучены недостаточно подробно.

Согласно предварительным экспериментам выяснилось, что нейзильберы склонны к образованию горячих трещин при кристаллизации, что было обнаружено при изготовлении художественных отливок точным литьем по выплавляемым моделям (ЛВМ). Кристаллизационное происхождение трещин подтверждает их зернистая и окисленная поверхность в изломе отливок.

Несмотря на то, что горячеломкость при литье цветных сплавов исследована достаточно глубоко и для многих сплавов известны зависимости показателя горячеломкости от состава, однако таких данных для сплавов системы Cu-Ni-Zn в литературе не найдено. До сих пор остаётся открытым вопрос об универсальной методике исследования сплавов на склонность к образованию трещин.

### Цель работы.

Усовершенствовать технологию плавки и литья сплавов системы Cu-Ni-Zn для повышения качества отливок и снижения брака по горячим трещинам; определить составы сплавов этой системы, пригодные для изготовления художественных отливок по выплавляемым моделям.

### Научная новизна.

Предложена новая проба для оценки горячеломкости сплавов и сконструирована форма для ее получения. Испытания сплавов системы Cu-Ni-Zn показали высокую чувствительность предложенной пробы к изменению состава и технологических факторов, а также стабильность получаемых результатов.

Впервые на основании графических построений на диаграмме состояния системы Cu-Ni-Zn определены зоны составов сплавов, имеющих одинаковый показатель горячеломкости, что подтверждено экспериментальными результатами.

Выявлена и обоснована связь между горячеломкостью сплавов системы Cu-Ni-Zn и их темпом кристаллизации. Обнаружено, что температурная зависимость темпа кристаллизации оказывает более значимое влияние на горячеломкость сплава, чем ширина его интервала кристаллизации.

Установлено, что макроструктура сплавов системы Cu-Ni-Zn необратимо огрубляется с увеличением перегрева и выдержки расплава. Данное явление обусловлено процессом “цинкового” кипения, при котором интенсифицируется удаление всевозможных примесей - подложек для кристаллизации сплава.

Обнаружено, что использование окисленной шихты при плавке нейзильбера в графитовом тигле приводит к образованию в расплаве окиси углерода, которая становится причиной появления в отливках газовой пористости.

### Практическая значимость.

Результаты работы позволяют как по диаграмме состояния, так и по разработанной пробе определять горячеломкость сплавов типа “нейзильбер” с содержанием никеля от 5 до 40 % по массе и цинка от 5 до 35% по массе.

Даны практические рекомендации по ведению плавки (порядок введения легирующих компонентов, температура заливки, температура подогрева формы) сплавов, которые позволяют улучшить качество выплавленного металла и снизить брак по горячим трещинам.

При приготовлении сплавов системы Cu-Ni-Zn для раскисления меди и никеля возможно эффективное использование фос-

фора, так как установлено, что при плавке нейзильбера МНЦ-15-20 остаточное содержание фосфора до 0,015% по массе не повышает показатель горячеломкости.

Установлено, что для получения значительного сходства по цвету и блеску с серебром, сплавы должны содержать в сумме никеля и цинка не менее 30 % по массе, причем содержание цинка в сплаве должно превышать содержание никеля в 1,2÷1,4 раза.

#### Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на:

- II Международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии” (г. Москва, 2002)
- III Международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии” (г. Москва, 2005)

#### Публикации.

Основные результаты диссертации изложены в 8 печатных работах.

#### Структура и объём работы.

Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка, 20 таблиц и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников из 88 наименований и 4 приложений.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** проанализировано состояние исследуемого вопроса.

Красивый серебристый цвет, высокая коррозионная стойкость и хорошие механические свойства обусловили широкое применение сплавов системы Cu-Ni-Zn, или, иначе “нейзильберов”, в художественном литье. Однако для литых художественных изделий очень важно отсутствие поверхностных дефектов, обусловленных литейными свойствами этих сплавов.

Как показал производственный опыт, основным литейным пороком этих сплавов является образование горячих трещин. Из

литературного обзора видно, что горячеломкость сплава зависит от содержания легирующих компонентов и легкоплавких примесей, прочностных свойств в интервале кристаллизации, а также от способа литья, конструкции формы, режима плавки и условий заливки.

Зависимости горячеломкости цветных сплавов от состава изучены достаточно хорошо, однако подобные данные для сплавов системы Cu-Ni-Zn в литературе не встречаются. До сих пор не предложена проба и методика для исследования горячеломкости сплавов этой системы.

Недостаточно глубоко исследованы и освещены в литературе особенности технологии плавки сплавов типа “нейзильбер”, температурный режим ЛВМ при изготовлении художественных отливок, характерные литейные дефекты, влияние легкоплавких примесей на горячеломкость сплава. На основании этого можно сформулировать следующие задачи исследования:

1. Изучить влияние температуры заливки расплава и температуры подогрева формы перед заливкой на формирование макроструктуры сплавов системы Cu-Ni-Zn и заполняемость оболочковой формы при ЛВМ;
2. Исследовать влияние технологических факторов (температура заливки, температура подогрева формы, толщина сечения образца, время выдержки расплава в печи перед заливкой) на горячеломкость сплавов системы Cu-Ni-Zn;
3. Изучить особенности кристаллизации сплавов системы Cu-Ni-Zn в условиях ЛВМ и влияние состава этих сплавов на их склонность к горячим трещинам;
4. Исследовать влияние примесей на горячеломкость сплавов системы Cu-Ni-Zn;
5. Разработать составы сплавов, наиболее подходящие для художественного литья по цвету и литейным свойствам, и установить режим литья, при котором горячеломкость будет минимальной.

**Во второй главе** изложены методики проведения экспериментов. Объектами исследования были сплавы системы Cu-Ni-Zn,

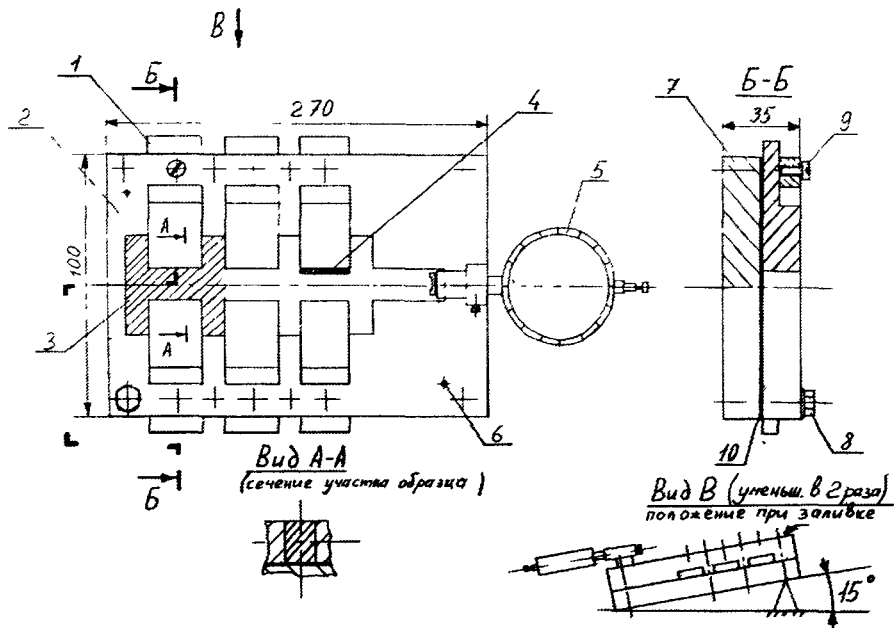
приготовленные из меди марки М1, никеля марки Н1 и латуни марки Л63.

Сплавы готовили в индукционной печи ИСТ-0,06 в 30-ти марковом графитошамотном тигле на воздухе и в печи сопротивления ТВВ-4 в графитовых тиглях вместимостью 0,5 и 1,0 марки при постоянном обдуве поверхности расплава аргоном. Сначала расплавляли медь и никель, затем раскисляли фосфористой медью МФ9 в количестве 0,3% от массы шихты, после чего при 1200°С вводили латунь Л63. Температуру контролировали термопарой ХА. Легкоплавкие примеси вводили в расплав лигатурами медь-1% по массе примеси. Химический состав сплавов определяли методом спектрального анализа.

Для исследования влияния температуры заливки на размер зерна отбирали пробы при последовательном нагреве и охлаждении расплава в печи. Размер зерна определяли стандартным методом секущих.

Для оценки заполняемости формы от температуры её подогрева и температуры заливки металла, использовали спиральную и прутковую формы, изготовленные по традиционной технологии ЛВМ.

Для оценки горячеломкости сплавов разработали пробу, основанную на затруднённой усадке сплава. Форма для получения пробы (рис.1) состояла из нижней плиты 7 и верхней формообразующей плиты 2, обеспечивающей перемещение шести вставок 1, позволяющих менять толщину каждого из трёх рабочих сечений формы от 0 до 15 мм. При каждой заливке металла в форму получали образец с тремя разными по толщине сечениями. Используя индикатор часового типа 5, можно было определять линейную усадку сплава. Подготовку формы для получения образцов производили следующим образом. С помощью подвижных вставок 1 выставляли необходимые толщины сечений образцов (рис.1, вид А-А). Форму подогревали, устанавливали под углом 15° к горизонту в продольном направлении и накрывали сверху листовым асбестом. Заливку осуществляли сверху в открытую часть со стороны наибольшего сечения. Для снижения скорости охлаждения сплава форму утепляли пеношамотом и асбестом (см. поз.4, 10 на рис.1).



1 – подвижная вставка, 2 – верхняя формообразующая плита, 3 – участок образца, 4 – керамическая теплоизолирующая накладка, 5 – индикатор часового типа, 6 – центрирующий штифт, 7 – нижняя плита – основание, 8 – болт, скрепляющий верхнюю и нижнюю плиты, 9 – винт, фиксирующий подвижную вставку, 10 – асбестовый лист.

Рис. 1. Форма для отливки пробы на горячеломкость.

Утепляя форму, изменяя толщины сечений образца, температуру перегрева и заливки металла, время выдержки и т.д., добивались появления горячих трещин в рабочих сечениях образца. В каждом из этих сечений образовывалось по одной горячей трещине. После извлечения из формы образца измеряли глубину трещин и рассчитывали их площадь. Расчет суммарного показателя горячеломкости сплава (ПГ<sub>сум</sub>) производили по формуле:

$$\text{ПГ}_{\text{сум}} = (\text{ПГ}_1 \cdot V_1 + \text{ПГ}_2 \cdot V_2 + \text{ПГ}_3 \cdot V_3) / (V_1 + V_2 + V_3), \text{ где} \quad (1)$$



ПГ<sub>сум</sub>, ПГ<sub>1</sub>, ПГ<sub>2</sub>, ПГ<sub>3</sub> – показатели горячеломкости: суммарный, 1, 2, 3 участков образца, соответственно, %; В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> – толщины сечений 1, 2, 3 участков образца, соответственно.

Показатель горячеломкости 1-3 участков образца (ПГ<sub>1</sub>) определяли по формуле:

$$\text{ПГ}_i = (a_i * B_i / S_i) * 100\%, \text{ где} \quad (2)$$

$a_i$  – глубина трещины в  $i$ -том сечении образца,  $B_i$  – толщина  $i$ -того сечения,  $S_i$  – площадь поперечного сечения  $i$ -того участка образца.

Суммарный показатель горячеломкости по разработанной пробе характеризовался температурой заливки (Тзал, °С), температурой подогрева формы (Тф, °С) и тремя толщинами сечений формы, на которых исследовалась горячеломкость (В1, В2, В3, мм) в порядке увеличения, т.е. ПГ<sub>сум</sub> = f(Тзал; Тф; В<sub>1</sub>; В<sub>2</sub>; В<sub>3</sub>).

Процесс кристаллизации сплавов системы Cu-Ni-Zn изучали экспериментально – при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА) и теоретически – с помощью вертикальных и горизонтальных разрезов равновесной тройной диаграммы состояния.

ДТА проводили по стандартной методике в печи ТВВ-4 в атмосфере аргона при охлаждении сплава со скоростью 10°С/мин.

По вертикальным разрезам определяли равновесные температуры ликвидуса (Тл) и солидуса (Тс) сплавов и рассчитывали их интервалы кристаллизации (ΔТкр). По горизонтальным разрезам рассчитывали относительное количество твердой и жидкой фаз ( $m_{тв}$  и  $m_{ж}$ , соответственно) в кристаллизующемся сплаве при данной температуре. Построение всех разрезов осуществляли на ЭВМ с использованием системы автоматизированного проектирования “Autocad”. Методика их построения заключалась в проектировании точек пересечения разреза с поверхностями ликвидуса и солидуса тройной системы на концентрационный треугольник (в случае горизонтальных разрезов) или на одну из его сторон (в случае вертикальных разрезов).

Определение временного сопротивления разрыву и относительного удлинения сплавов проводили на стандартных цилиндрических образцах, полученных при ЛВМ.

Металлографические исследования микроструктуры сплавов и микрорентгеноспектральный анализ состава твердого раствора  $\alpha$  проводили по стандартным методикам.

Зависимость цвета и блеска сплавов от состава оценивали визуально на отполированной поверхности образцов с шероховатостью не выше Ra 0,05 при естественном дневном освещении.

**В третьей главе** изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований, проведенных в работе.

**1.** Влияние температуры заливки расплава (Тзал) на размер зерна изучали при литье сплава МНЦ-15-20 в шамотную и алундовую формы. В зависимости от условий эксперимента Тзал варьировали от 1100 до 1250°C, а температура подогрева формы – от 25 до 350°C. Пробы на макрозерно отбирали в режиме нагрева и, после перегрева и выдержки, - в режиме охлаждения расплава. Для примера результаты одного из экспериментов представлены на рис.2. Во всех случаях наблюдали следующую тенденцию: повышение температуры заливки в режиме нагрева приводило к увеличению размера зерна в образцах, выдержка расплава при максимальной температуре приводила к дальнейшему увеличению размера зерна, а снижение температуры заливки в режиме охлаждения незначительно уменьшало размер зерна. Такую зависимость можно объяснить очищением расплава от неметаллических включений, служащих подложками для кристаллизации сплава, которое происходило в результате интенсивного цинкового кипения расплава при его перегреве более чем на 100°C и выдержке при этой температуре. Образующаяся в результате этого крупнозернистая структура повышала горячеломкость сплава и ухудшала его механические свойства. Поэтому рекомендовали не перегревать расплав выше 80°C над ликвидусом и выдерживать его не более 2-3 минут перед разливкой.

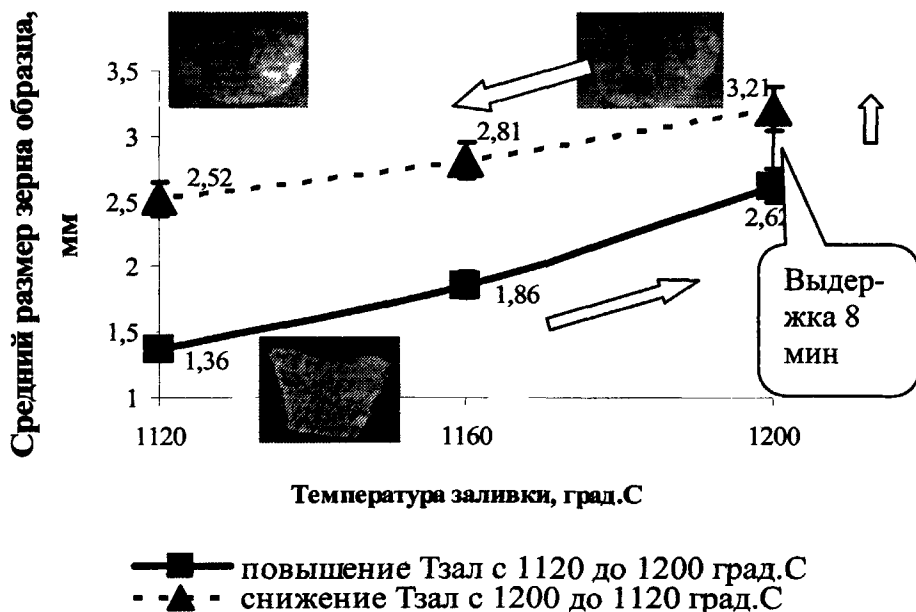


Рис.2. Зависимость размера зерна сплава МНЦ-15-20 от T<sub>зал</sub> в пеношамотные формы с температурой подогрева, равной 350°C.

В связи с тем, что недостаточный перегрев расплава перед заливкой при литье художественных отливок, как наиболее тонкостенных, может стать причиной недоливов, исследовали зависимости заполняемости литейной формы от температуры её подогрева перед заливкой и от температуры заливки расплава. Для этого в подогретые до 500, 600 и 700°C формы заливали нейзильбер МНЦ-15-20 при температурах 1130, 1180 и 1230°C. Результаты экспериментов (рис.3) показали, что заполняемость формы зависит в большей степени от температуры её подогрева перед заливкой, нежели от температуры заливки расплава. Поэтому для увеличения заполняемости формы целесообразнее по возможности снижать температуру заливки, повышая температуру формы, например, проводя заливку в более горячие прокаленные формы при ЛВМ. Так, для нейзильбера МНЦ-15-20, относящегося к сплавам со средним температурным интервалом кристаллизации ( $\Delta T_{кр}$ ), равным 50÷70°C, температура заливки должна быть в пределах 1130÷1150°C, а температура формы более 700°C. Для

сплавов с более широким  $\Delta T_{кр}$  ( $70 \div 100^\circ\text{C}$ ) перегрев должен быть выше, а с более узким ( $30 \div 50^\circ\text{C}$ ) – ниже, при этом температура формы должна быть по возможности более высокой ( $T_{\phi} = 700 \div 800^\circ\text{C}$ ).

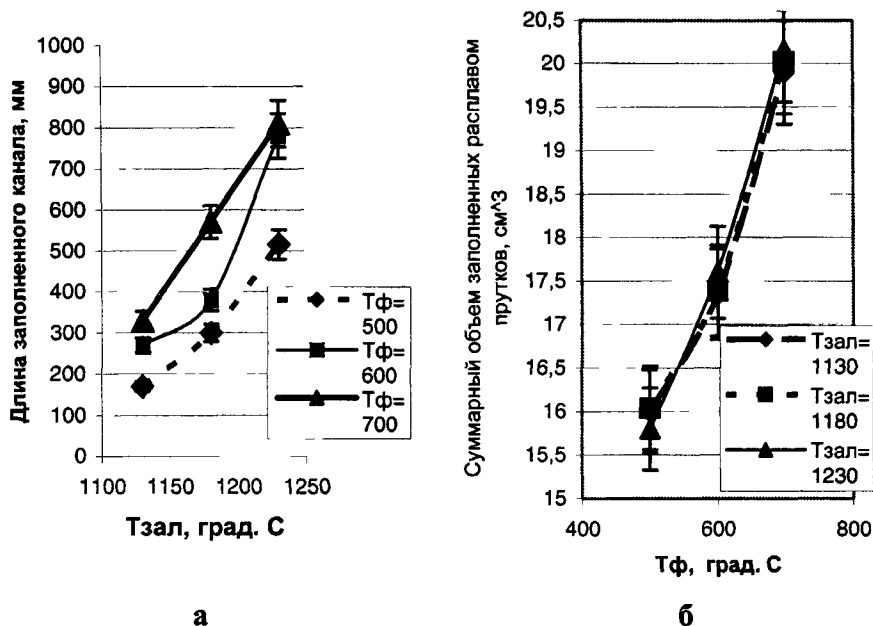


Рис.3. Зависимость заполняемости спиральной (а) и прутковой (б) форм от температуры их подогрева и  $T_{зал}$  сплава МНЦ-15-20.

Эти рекомендации были успешно реализованы при получении художественных отливок с габаритами до  $50 \times 80 \times 450$  мм и толщиной стенки до 6 мм, изготовленные способом ЛВМ из нейзильбера МНЦ-15-20.

2. В связи с тем, что сплавы системы Cu-Ni-Zn склонны к образованию горячих трещин при литье (рис.4), а существующие способы оценки горячеломкости не дали положительных результатов, поэтому разработали новую пробу на горячеломкость и изготовили форму для её получения (рис.1). Проба показала ста-

бильность получения горячих трещин в переменных сечениях участков образца при предварительном подогреве формы и утеп-



Рис.4. Излом образца отливки с горячей трещиной (x 4).

лении поддона и стенок формы асбестом и пеношамотом, соответственно. С помощью разработанной пробы изучили зависимость показателя горячеломкости сплава МНЦ-15-20 от температуры заливки металла, температуры подогрева формы (Тф), толщины сечения образца и времени выдержки расплава перед заливкой ( $\tau$ ). Результаты экспериментов, качественно подтвердив литературные данные, показали, что суммарный показатель горячеломкости сплава (ПГсум) МНЦ-15-20 повышается с увеличением толщины сечения образца, температуры заливки металла, температуры подогрева формы и времени выдержки металла в печи перед заливкой (табл.1).

Анализом макроструктуры образцов показали, что увеличение всех этих параметров приводит и к укрупнению зерна в переменных сечениях образца, испытывающих затрудненную усадку. Увеличение размера зерна при кристаллизации сплава, снижая его пластичность в твердожидком состоянии, приводит к повышению горячеломкости. Поэтому с учётом результатов всех экспериментов для снижения горячеломкости сплавов системы Cu-Ni-Zn рекомендовали: 1 - снижать толщину стенки отливки до 4-6 мм и обеспечивать её равномерность по всей отливке; 2 – подбирать

температуру заливки металла и температуру подогрева формы в зависимости от состава сплава, согласно рекомендациям п.1 гл.3; 3 - обеспечивать режим плавки металла без продолжительной выдержки в печи перед заливкой.

Таблица 1

Результаты экспериментов по заливке сплава МНЦ-15-20 в разработанную форму на горячеломкость

Номер образца	Tзал, °С	Время выдержки расплава, мин	Tф, °С	Толщина сечения 1 <sup>-ого</sup> участка образца, мм	Толщина сечения 2 <sup>-ого</sup> участка образца, мм	Толщина сечения 3 <sup>-его</sup> участка образца, мм	Показатель горячеломкости, ПГ сум, %
1	1150	2	25	3,2	4,8	6,4	54
2	1150	2	25	4,8	6,4	8	69
3	1150	2	25	6,4	8	9,6	76
4	1150	2	300	3,2	4,8	6,4	67
5	1150	2	300	4,8	6,4	8	79
6	1150	2	300	6,4	8	9,6	89
7	1110	2	25	4,8	6,4	8	55
8	1200	2	25	4,8	6,4	8	88
9	1110	2	300	4,8	6,4	8	65
10	1200	2	300	4,8	6,4	8	91
11	1150	2	150	4,8	6,4	8	75
12	1150	2	450	4,8	6,4	8	90
13	1150	0	300	4,8	6,4	8	73
14	1150	4	300	4,8	6,4	8	81
15	1150	15	300	4,8	6,4	8	100

3. Температурный интервал кристаллизации сплава и температурная зависимость темпа кристаллизации сплава оказывают решающее влияние на его склонность к горячим трещинам.

Для теоретического исследования процесса кристаллизации сплавов типа “нейзильбер” с помощью диаграмм состояния двойных систем Cu-Ni, Cu-Zn и Ni-Zn построили пространственную диаграмму тройной системы Cu-Ni-Zn. Так как основа у этих сплавов – медь, поэтому в работе изучали только медный угол этой диаграммы с областью первичной кристаллизации  $\alpha$ -Cu-Ni раствора, изображенный на рис.5. Там же указаны линии поли-термических сечений, по которым строили разрезы для определения температур ликвидуса (Тл), солидуса (Тс) и интервалов кри-

сталлизации сплавов системы Cu-Ni-Zn. Построили 4 группы политермических разрезов (см. рис.5).

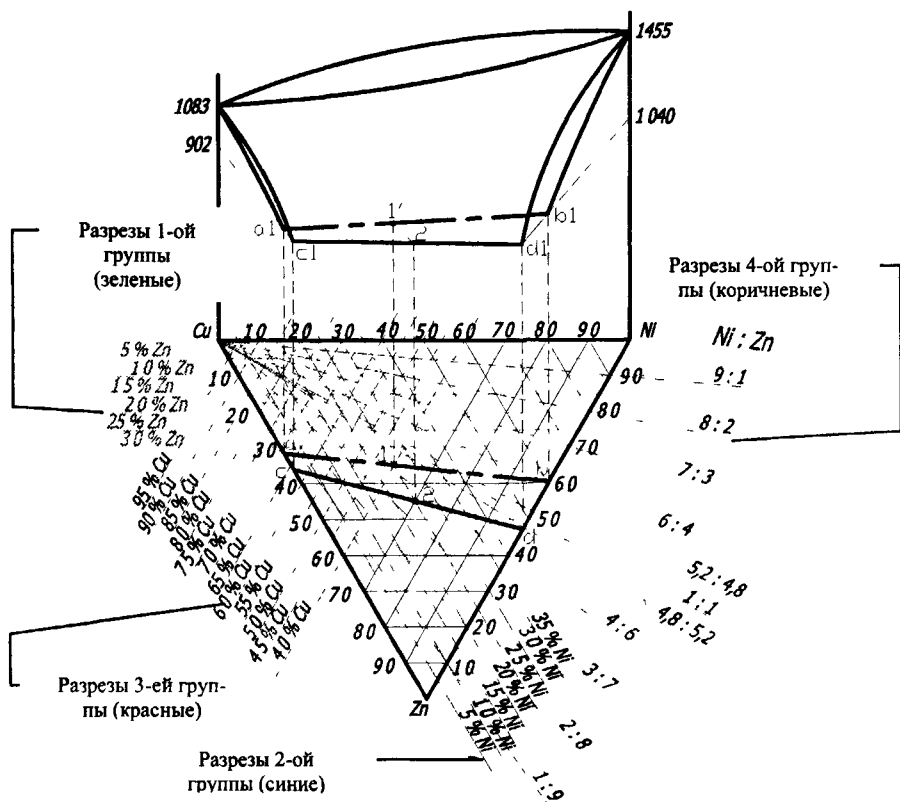


Рис.5. Медный угол диаграммы состояния Cu-Ni-Zn с линиями политермических сечений.

Разрезы 1-ой группы (отмечены зелёным цветом) проходили параллельно стороне Cu-Ni и проецировались на неё. Все сплавы, попадающие в плоскость разреза 1-ой группы, имели постоянное содержание Zn. Разрезы 2-ой группы (отмечены синим цветом) проходили параллельно стороне Cu-Zn и проецировались на неё. Все сплавы, попадающие в плоскость разреза 2-ой группы, имели постоянное содержание Ni. Разрезы 3-ей группы (отмечены красным цветом) проходили параллельно стороне Ni-Zn и проецировались на неё. Все сплавы, попадающие в плоскость разреза 3-ей

группы, имели постоянное содержание Cu. Разрезы 4-ой группы (отмечены коричневым цветом) проходили через точку чистой Cu и пересекали сторону Ni-Zn в точках, делящих содержание Ni и Zn в определенной пропорции, сохраняющейся у всех сплавов, попадающих в плоскость разреза. Разрезы 4-ой группы в зависимости от состава сплава проецировались как на сторону Cu-Ni, так и на сторону Cu-Zn. В табл.2 приведены значения Tл, Tс и ΔTкр, найденные по политермическим разрезам.

Таблица 2

Значения температур ликвидуса (Tл), солидуса (Tс) и интервалы кристаллизации (ΔTкр) сплавов системы медь-никель-цинк

Tл, Tс, ΔTкр, °C		Содержание никеля в сплаве, % по массе							
		5	10	15	20	25	30	35	40
Содержание цинка в сплаве, % по массе	5	1100	1130	1155	1180	1200	1225	1245	1270
		1070	1090	1110	1125	1145	1165	1180	1200
		30	40	45	55	55	60	65	70
	10	1080	1110	1130	1155	1175	1195	1220	1240
		1040	1060	1075	1095	1115	1130	1150	1165
		40	50	55	60	60	65	70	75
	15	1065	1085	1110	1130	1150	1175	1195	1215
		1015	1030	1050	1065	1080	1005	1120	1135
		50	55	60	65	70	70	75	80
	20	1040	1060	1080	1100	1125	1145	1170	1190
		985	1000	1015	1030	1050	1070	1090	1105
		55	60	65	70	75	75	80	85
	25	1010	1030	1055	1075	1095	1120	1140	1160
		955	970	990	1005	1020	1040	1055	1070
		55	60	65	70	75	80	85	90
	30	975	1000	1025	1045	1070	1095	1115	1135
		925	940	960	975	990	1010	1025	1040
		50	60	65	70	80	85	90	95
	35	-	-	-	-	1045	1065	1085	1105
		-	-	-	-	960	975	990	1005
		-	-	-	-	85	90	95	100

Как видно из табл.2, сплавы медного угла диаграммы состояния Cu-Ni-Zn с содержанием Ni от 5 до 40 % по массе и Zn от 5 до 35 % по массе имели Tл - от 975°C до 1270°C, Tс - от 925°C до 1200°C и ΔTкр - от 30°C до 90°C. По найденным значениям Tл и Tс построили, соответственно, изотермы ликвидуса и изотермы солидуса через интервал 25°C. По наклону изотерм к горизон-



тальной стороне Cu-Ni треугольника установили, что ликвидус системы в большей степени зависит от состава сплава по Ni, а солидус – от состава сплава по Zn. На основании полученных результатов построили диаграмму состояния с зонами составов сплавов с одинаковым интервалом кристаллизации (рис.6). На ней выделили четыре области (помечены цветными линиями), объединяющие сплавы со похожим характером влияния содержания Ni и Zn на интервал кристаллизации. В 1-ой области (зеленой) увеличение содержания Zn в сплаве приводит к резкому расширению интервала кристаллизации, а содержание Ni сказывается на нём в меньшей степени. Во 2-ой области (синей) увеличение

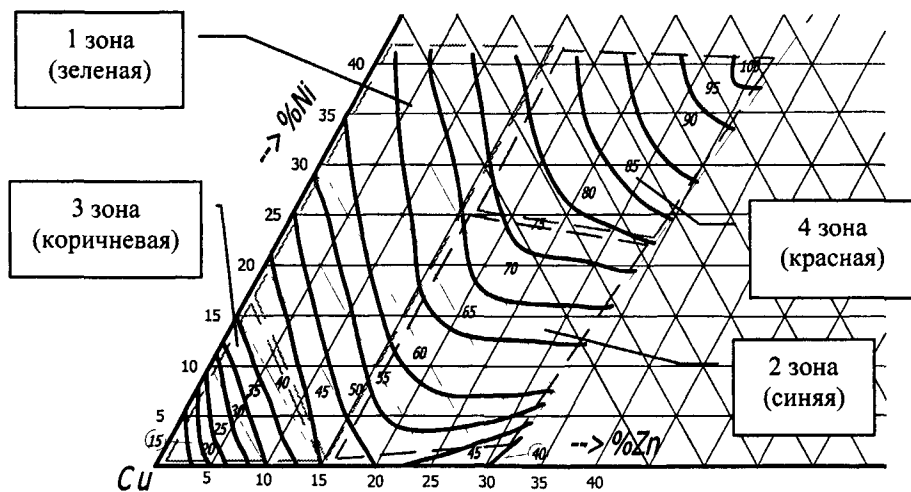


Рис. 6. Диаграмма состояния Cu-Ni-Zn с зонами сплавов с равными интервалами кристаллизации (цифры между кривыми, °C).

содержания Ni в сплаве приводит к резкому расширению интервала кристаллизации, а содержание Zn почти на него не влияет. Для 3-ей и 4-ой областей (соответственно, коричневой и красной) характерно увеличение интервала кристаллизации сплава при повышении содержания и Ni, и Zn. Экспериментальное определение значений  $T_l$  и  $T_c$  некоторых сплавов системы Cu-Ni-Zn проводили дифференциально-термическим анализом (см. табл.3).

Таблица 3

Температуры ликвидуса (Тл), солидуса (Тс) и интервал кристаллизации сплавов ( $\Delta T_{кр}$ ), полученные разными методами

Сплав	Тл, Тс, $\Delta T_{кр}$ , °С	
	1	2
	Графический (по построению)	Дифференциально- термический анализ
МНЦ-6-5	1105, 1075, 30	1107, 1075, 32
МНЦ-8-15	1075, 1020, 55	1082, 1027, 55
МНЦ-15-20	1080, 1015, 65	1090, 1020, 70
МНЦ-30-25	1120, 1040, 80	1130, 1045, 85

Как видно из табл.3, теоретические и экспериментальные результаты хорошо согласуются, поэтому в дальнейших исследованиях использовали значения Тл, Тс и  $\Delta T_{кр}$ , полученные графически.

Известно, что сплавы, у которых темп кристаллизации выше в верхней части интервала кристаллизации обладают повышенной склонностью к горячим трещинам. По диаграмме состояния нельзя строго вычислить темп кристаллизации сплава, однако можно оценить температурную зависимость темпа кристаллизации, зная долю твёрдой фазы ( $P = m_{тв}/m_{ж}$ ) при температуре середины интервала кристаллизации ( $T_{ср} = (T_l - T_s)/2$  сплава. Поэтому по изотермическим разрезам тройной диаграммы состояния Cu-Ni-Zn для многих сплавов рассчитали значения "Р" при  $T_{ср}$ . Полученные результаты отражает диаграмма на рис.7, показывающая, что сплавы с почти равными  $\Delta T_{кр}$  могут значительно различаться темпом нарастания твёрдой фазы и, как следствие, обладать различной горячеломкостью. Для экспериментального подтверждения этого по разработанной пробе определяли горячеломкость сплавов различного состава. Получили хорошую сходимость между результатами экспериментов и графических построений. Установлено, что зависимость темпа кристаллизации сплава от

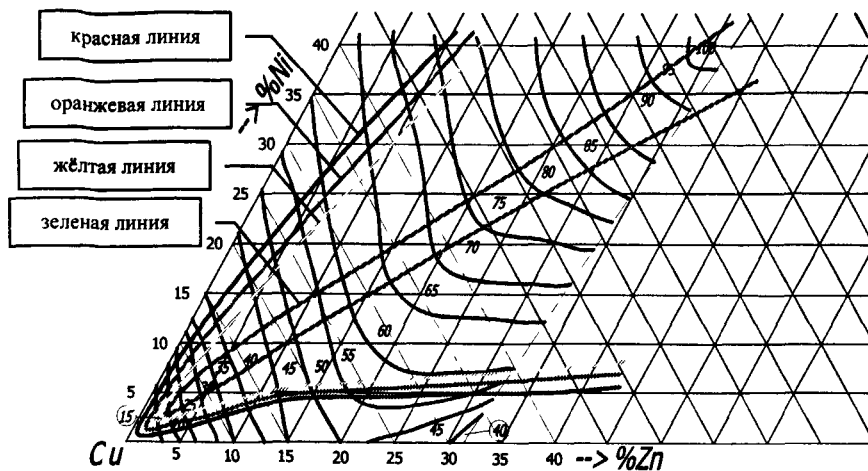


Рис. 7. Совмещённая диаграмма состояния.

черные линии – зоны составов сплавов с равными  $\Delta T_{кр}$ , цветные – зоны составов сплавов с одинаковой зависимостью темпа кристаллизации от температуры

температуры оказывает гораздо большее влияние на склонность сплава к горячим трещинам, чем его интервал кристаллизации. В связи с этим на диаграмме состояния Cu-Ni-Zn выделили область составов сплавов (рис.8, отмечена зеленым), которую рекомендовали для художественных отливок.

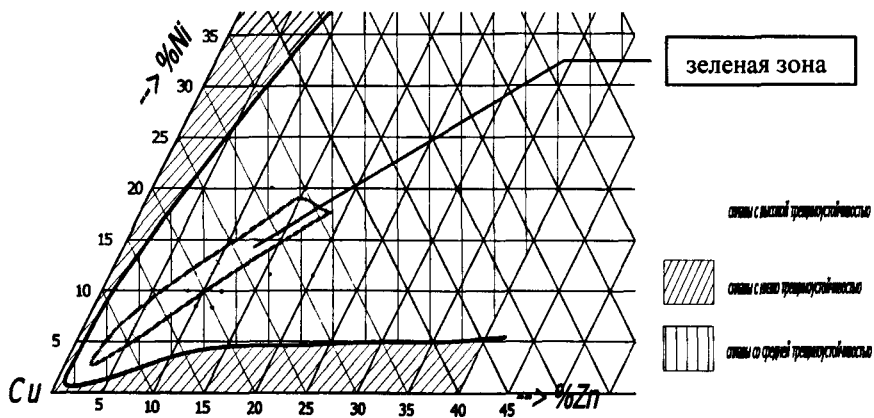


Рис. 8. Области сплавов системы Cu-Ni-Zn с различной трещиностойкостью

На основании экспериментальных и графических результатов построили диаграмму состояния с зонами составов сплавов с равной горячеломкостью (рис.9). Она даёт возможность сравнить между собой сплавы по их склонности к горячим трещинам, что важно при разработке новых составов сплавов.

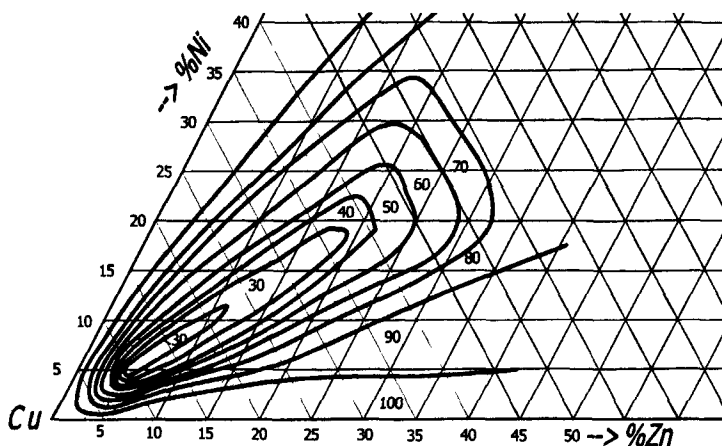


Рис. 9. Диаграмма состояния Cu-Ni-Zn с зонами составов с равной горячеломкостью.

Числа соответствуют ПГ сум(Тл+50; 300; 4,8; 6,4; 8,0)

Полученные по равновесным диаграммам состояния результаты по влиянию состава сплава на горячеломкость могут быть применены при ЛВМ, так как этот способ характеризуется медленной скоростью охлаждения отливки (5-10°С/мин). В таких условиях кристаллизация сплавов проходит в условиях, близких к равновесным, что подтвердили результаты анализа микроструктуры, показавшие что образцы сплавов с содержанием Ni до 35% и Zn до 30%, полученные по технологии ЛВМ (Тзал=Тл+50÷70°С, Тф=500°С), являются однофазными с дендритной структурой, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа состава твёрдого раствора  $\alpha$  (рис.10а), показавшие, что распределение Zn в дендритной ячейке практически равномерно (рис.10б). В неравновесных условиях (при увеличении скорости охлаждения) следу-

ет ожидать снижения показателя горячеломкости сплава вследствие смещения  $T_c$  и расширения вниз его  $\Delta T_{кр}$ .

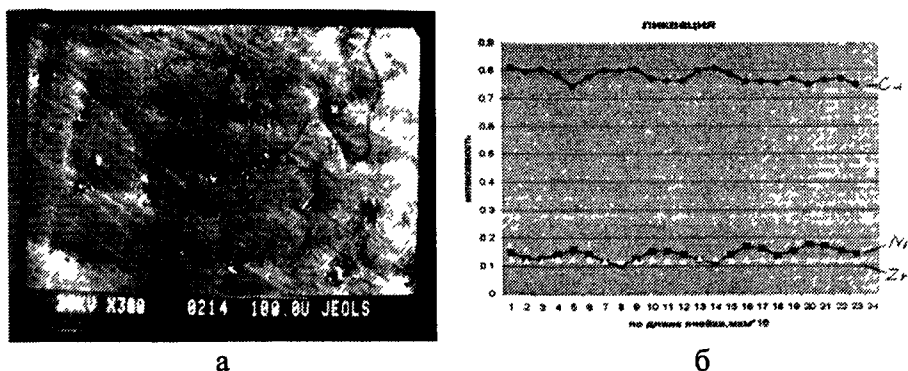


Рис.10. а - микроструктура сплава МНЦ-12-10 ( х 300), б - распределение компонентов сплава по длине дендритной ячейки.

Для сплавов, применяемых в художественном литье, кроме литейных свойств, очень важны их цветовые характеристики, поэтому изучили зависимость цвета и блеска сплавов типа “нейзильбер” от соотношения Ni и Zn. Установили, что для обеспечения сходства по цвету с серебром сплав должен содержать в сумме не менее 25-30% Ni и Zn, при этом массовая доля Zn должна превышать массовую долю Ni в сплаве в 1,2÷1,4 раза.

Нарастающая и экономически обоснованная тенденция к использованию низкосортной шихты и лома при плавке цветных сплавов приводит к попаданию в их состав легкоплавких примесей, влияющих на горячеломкость. Поэтому, используя разработанную пробу, изучили влияние примесей Bi, Sb, Pb и P на горячеломкость сплава МНЦ-15-20. Установили (см. рис.11), что введение примесей Bi, Sb, Pb в состав нейзильбера МНЦ-15-20 выше допуска по ГОСТ 492-73 приводит к повышению показателя горячеломкости сплава. Примесь фосфора, при её введении с трёхкратным превышением допуска по ГОСТ 492-73 не приводит к увеличению показателя горячеломкости сплава. Это даёт возможность без опасения использовать фосфор для раскисления Cu и Ni при плавке нейзильбера на чистых металлах.

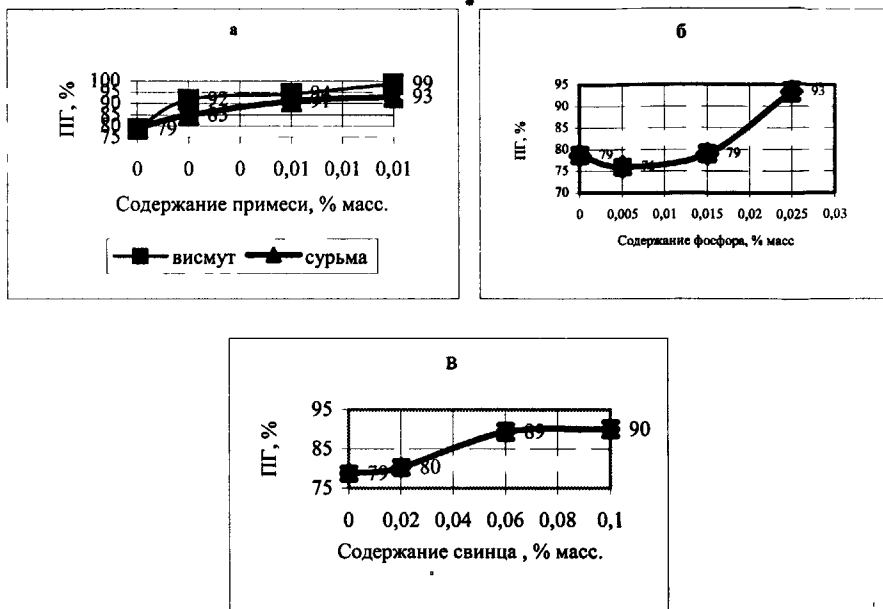


Рис. 11. Зависимость ПГ от содержания висмута и сурьмы (а), фосфора (б) и свинца (в) в сплаве МНЦ-15-20 по разработанной пробе.

При использовании окисленной шихты при плавке нейзильбера в графитовом тигле в отливках выявили пористость газового характера, проявляющуюся в виде крупных пор в теле отливки (рис.12а) и мелких разрывов на её поверхности (рис.12б).

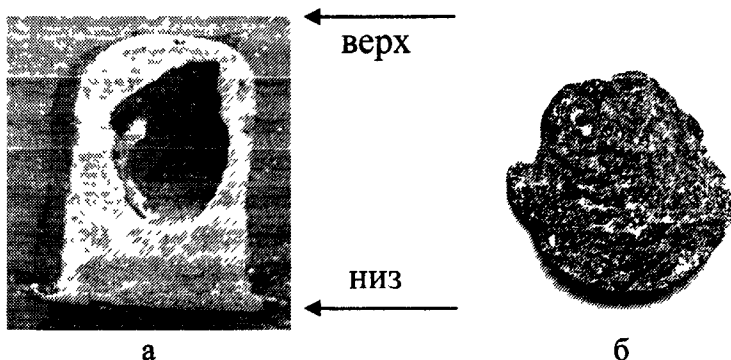


Рис.12. Пористость в образцах сплава МНЦ-15-20 в виде: внутренних пор (а) и разрывов на поверхности отливки (б)

Это связали с образованием окиси углерода (СО) как в результате прямого окисления углерода остаточным кислородом, так и результате восстановления цинка углеродом из ZnO. Растворение СО в расплаве в виде атомарных С и О и последующее выделение СО при кристаллизации сплава за счёт снижения растворимости, по нашему мнению, стало причиной образования пористости. Установили, что заметная растворимость С в нейзильбере появляется при содержании  $Ni \geq 10$  % масс.

Поэтому для плавки нейзильбера в тиглях с повышенным содержанием графита можно рекомендовать раскисление Си перед введением Ni для предотвращения образования СО, для этого можно эффективно использовать фосфористую медь. В случае если загрузка Си и Ni в печь производится совместно, тогда после их расплавления необходима обработка расплава раскислителем, имеющим большее, чем углерод, сродство к кислороду, например, марганцем, алюминием, кремнием, литием.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана и реализована технология плавки при изготовлении художественных отливок способом литья по выплавляемым моделям из сплавов системы медь-никель-цинк (Cu-Ni-Zn). Показано, что заливка расплава в форму с перегревом свыше  $100^{\circ}\text{C}$  над ликвидусом приводит к значительному укрупнению зерна в отливках. Такая крупнозернистая структура сохраняется и при дальнейшем снижении перегрева расплава под заливку, что повышает вероятность образования в отливках горячих трещин.

Установлено, что заполняемость оболочковой формы при литье этих сплавов по выплавляемым моделям в большей степени зависит от температуры подогрева формы, чем от температуры заливки расплава.

На основании сказанного для получения мелкозернистой структуры отливки и высокой заполняемости литейной формы можно рекомендовать проводить заливку, не перегревая расплав более  $80^{\circ}\text{C}$  над ликвидусом, в формы с максимально возможной температурой.

2. Разработана компактная технологическая проба на горячеломкость, сконструирована форма для её получения и предложена методика расчёта показателя горячеломкости (ПГ).

Испытания на сплавах системы Cu-Ni-Zn показали высокую чувствительность пробы и стабильность получаемых результатов. Конструкция формы позволяет менять толщину сечения каждого из трёх участков образца, на которых образуются трещины, и замедлять скорость охлаждения сплава на этих участках. Методика расчета ПГ позволяет усреднять величину трёх одновременно полученных результатов с погрешностью  $\pm 4\%$ .

Проба даёт возможность определять горячеломкость сплава в зависимости от температуры заливки металла, температуры подогрева формы, толщины сечения образца, времени выдержки металла в печи перед заливкой, состава сплава, содержания легкоплавких примесей, размера зерна.

3. Методом построения, опираясь на равновесные диаграммы состояния соответствующих двойных систем, были определены температуры ликвидуса ( $T_L$ ) и солидуса ( $T_S$ ) гаммы сплавов медного угла тройной системы Cu-Ni-Zn с содержанием никеля от 5 до 40% по массе и цинка – от 5 до 35% по массе. Рассчитаны их равновесные температурные интервалы кристаллизации ( $\Delta T_{кр}$ ) и оценены темпы кристаллизации при температуре  $T_{ср} = (T_L - T_S)/2$ .

Анализом микроструктуры отливок из сплавов этой системы установлено, что их кристаллизация при литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) в горячие формы проходит в условиях, достаточно близких к равновесным, поэтому теоретические (полученные графическим построением) и экспериментальные (полученные по разработанной пробе) результаты практически совпадают.

На тройной диаграмме состояния Cu-Ni-Zn определена область составов сплавов с высокой трещиностойкостью, что позволяет на практике выбирать состав сплава без риска появления горячих трещин в художественных отливках.

4. Экспериментально на ряде сплавов системы Cu-Ni-Zn установлено, что температурная зависимость темпа кристаллизации оказывает более сильное влияние на склонность сплава к горячим трещинам, чем температурный интервал кристаллизации.



5. Исследования показали, что в сплавах системы Cu-Ni-Zn содержание примесей висмута, сурьмы, свинца вышнее допуска по ГОСТ 492-73 приводит к повышению показателя горячеломкости сплавов. Увеличение содержания примеси фосфора в 3 раза по сравнению допуском по ГОСТ 492-73 не приводит к повышению показателя горячеломкости. Поэтому фосфор можно применять для раскисления меди и никеля, не опасаясь появления горячих трещин в отливках.

6. При плавке сплавов системы Cu-Ni-Zn установлено, что использование окисленной шихты в присутствии углерода приводит к образованию в отливках пористости газового характера.

Исследования показали, что пористость появляется, начиная с содержания никеля 10% по массе, так как в расплаве начинается растворение углерода, который, восстанавливая цинк из его окиси, образует оксид углерода, который при кристаллизации выделяется с образованием пористости.

Поэтому для плавки сплавов этой системы желательно применять графитошамотные тигли после длительного отжига (для удаления углерода с рабочей поверхности тигля), или использовать глазурированные тигли.

7. Разработанная технология литья по выплавляемым моделям художественных отливок из сплавов системы Cu-Ni-Zn прошла опробование в литейной лаборатории кафедры ТЛП МИСиС. Полученные данные подтверждают целесообразность её дальнейшего применения для повышения качества литья и снижения брака при получении сложных художественных отливок.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. С.П.Герасимов, П.А.Неверов. Проба для оценки склонности сплава к появлению трещин//Прогрессивные литейные технологии: Тез. докл. Вторая междунар. научно-практ. конф. – М.:МИСИС, 2002. – С.54-57
2. П.А.Неверов, С.П.Герасимов, И.А.Колчанов. Влияние перегрева на формирование структуры и механические свойства сплавов типа “нейзильбер”// Прогрессивные литейные технологии: Тез. докл. Вторая междунар. научно-практ. конф. – М.:МИСИС, 2002. – С.92-94
3. Герасимов С.П., Неверов П.А. Проба для оценки склонности сплавов к появлению трещин//Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. - №1. – С. 61-63
4. П.А.Неверов, С.П.Герасимов. О связи горячеломкости нейзильбера с его положением на тройной диаграмме состояния Cu-Ni-Zn//Прогрессивные литейные технологии: Труды конф. Третья междунар. научно-практ. конф. – М.:МИСИС, 2005. – С.210-211
5. П.А.Неверов, С.П.Герасимов, В.А.Палачёв О пористости в отливках из нейзильбера//Прогрессивные литейные технологии: Труды конф. Третья междунар. научно-практ. конф. – М.:МИСИС, 2005. – С.211-215
6. П.А.Неверов, С.П.Герасимов, В.А.Палачёв Влияние температуры заливки нейзильбера на величину зерна и склонность к горячим трещинам//Прогрессивные литейные технологии: Труды конф. Третья междунар. научно-практ. конф. – М.:МИСИС, 2005. – С.211-219
7. П.А.Неверов, С.П.Герасимов, В.А.Палачёв О пористости в отливках из нейзильбера//Литейщик России. – 2005. - №12. - С. 57-59
8. П.А.Неверов, С.П.Герасимов, В.А.Палачёв Влияние температуры заливки нейзильбера на величину зерна и склонность к горячим трещинам//Литейщик России. – 2005. – №12. – С.59-61



---

Формат 60 × 90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Тираж 100 экз.

Объем 1,69 п.л.

Заказ 1060

---

Отпечатано с готовых оригинал-макетов в типографии  
Издательства «Учеба» МИСиС,  
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9  
ЛР №01151 от 11.07.01

2006 A  
12004

№ 12004