

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, зам. директора по научн. работе, зав. отделом, e-mail: vam@ptima.kiev.ua

А. А. Щерецкий, д-р техн. наук, ведущ. науч. сотр., e-mail: shch@ptima.kiev.ua

Е. И. Марукович*, д-р техн. наук, зав. отделом, академик НАН Беларуси

А. М. Брановицкий*, канд. техн. наук, директор института, e-mail: info@itm.by

Р. А. Сергиенко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: ruslan@ptima.kiev.ua

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Институт технологии металлов НАН Беларуси, Могилев

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА МЕЖФАЗНЫЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Представлены данные влияния температуры на поверхностное натяжение и плотность, а также коррозионные свойства некоторых сплавов на основе меди. Предложены образцы материалов, которые можно использовать для производства биметаллических монет.

Ключевые слова: биметалл, медь, поверхностное натяжение, монетные сплавы, коррозия.

Представлено дані впливу температури на поверхневий натяг та густину, а також корозійні властивості деяких сплавів на основі міді. Запропоновано зразки матеріалів, що можна використовувати для виробництва біметалевих монет.

Ключові слова: біметал, мідь, поверхневий натяг, монетні сплави, корозія.

The data of the influence of temperature on the surface tension and density as well as the corrosion properties of some copper-based alloys are presented. The samples of materials that can be used for the production of bimetallic coins are offered.

Keywords: bimetal, copper, surface tension, coin alloys, corrosion.

Сплавы и композиционные материалы на основе меди и ее сплавов широко используются в различных отраслях техники. Как известно, межфазные границы во многих случаях оказывают существенное влияние на формирование физико-химических свойств материалов. Особую роль при этом в металлических сплавах играет поверхностная сегрегация. Эффект поверхностной сегрегации, заключающийся в увеличении концентрации одного из компонентов сплава на межфазной границе вследствие воздействия внутренних и внешних сил, приводит к изменению химического состава межфазных границ, а, следовательно, и к изменениям поверхностных свойств металлических сплавов и композиций на их основе. Поэтому поверхностная сегрегация существенно влияет на свойства биметаллических материалов, особенно на коррозионные свойства. Например, в биметалле медь-алюминий контакт алюминия и его сплавов с другими металлами во многих случаях вызывает интенсивную контактную коррозию, особенно в растворах электролитов или в условиях повышенной влажности. При этом наблюдается существенное повышение скорости коррозии за счет образования гальванической пары. В связи с этим целью данной статьи было изучение влияния химического состава компонентов биметаллической заготовки на межфазные и коррозионные свойства.

В качестве исходных материалов использовали сплавы на основе меди, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов на основе меди

Сплав	Состав, %мас.					
	Cu	Zn	Ni	Al	Sn	Mn
МН 19	80,55	–	19,00	–	–	–
МНЦ 15–20 (новое серебро)	64,05	20,00	15,00	–	–	0,30
ЛНА 75–2–0,5	75,0	22,5	2,0	0,5	–	–
ЛНА 72–2–1	72,0	25,0	2,0	1,0	–	–
Нордик (северное золото)	89,0	5,0	5,0	1,0	–	–

Исследование физико-химических свойств такого типа сплавов имеет двойное значение. Знание этих параметров дает возможность, во-первых, разработать режимы пластической деформации и подобрать необходимое оборудование; во-вторых, построить схему производства таким образом, чтобы обеспечить получение заданных свойств материала на стадии прокатки. Технологическая схема производства плоского проката с медно-никелевых сплавов, как правило, состоит из таких операций: подготовка поверхности слитков; горячая прокатка до толщины 17–18 мм; рекристаллизационный отжиг; механическая или химическая очистка поверхности от окалины; холодная прокатка. Если для получения заданной толщины необходимо несколько циклов холодной прокатки, тогда перед каждым из них проводится отжиг, после чего поверхность чистится от окалины. При необходимости технологический цикл может заканчиваться финишной термообработкой и соответствующей обработкой поверхности.

Диаграмма состояния Cu–Ni представляет систему, в которой медь и никель образуют сплошной ряд твердых растворов (рис. 1) [1]. Видно, что для сплавов с долей никеля до 20 % в широком температурном интервале, вплоть до образования жидкой

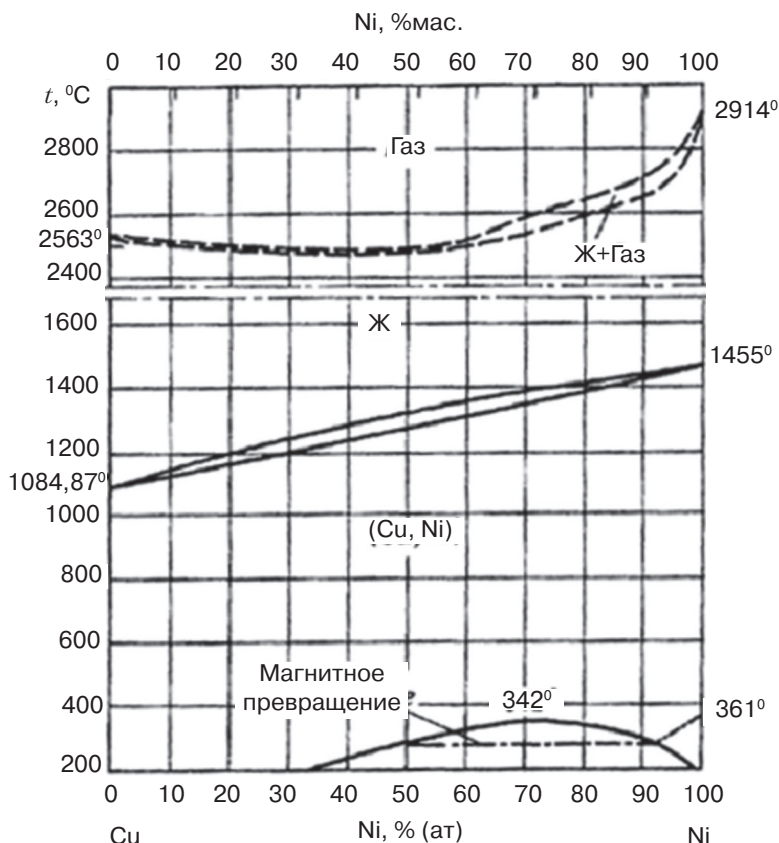


Рис. 1. Диаграмма состояния Cu-Ni

фазы, эти сплавы существуют в однофазном состоянии. Они имеют гранецентрированную кубическую решетку. Добавка в них цинка несколько изменяет свойства. Типичными представителями таких сплавов являются нейзильберы – сплавы на основе системы Cu–Ni–Zn (рис. 2) [2]. Нейзильбер часто дополнительно легируют алюминием, марганцем, железом, цирконием, титаном, кремнием и некоторыми другими химическими элементами. Введение их в сплав приводит к повышению механических свойств (в том числе при высоких температурах), коррозионной стойкости. Они хорошо деформируются при горячей и холодной обработке давлением, что напрямую связано с однофазной структурой сплава. Эквивалентное количество цинка, которое определяет количеством α -фазы в сплаве, можно вычислить по формуле, которая представлена в работе [3].

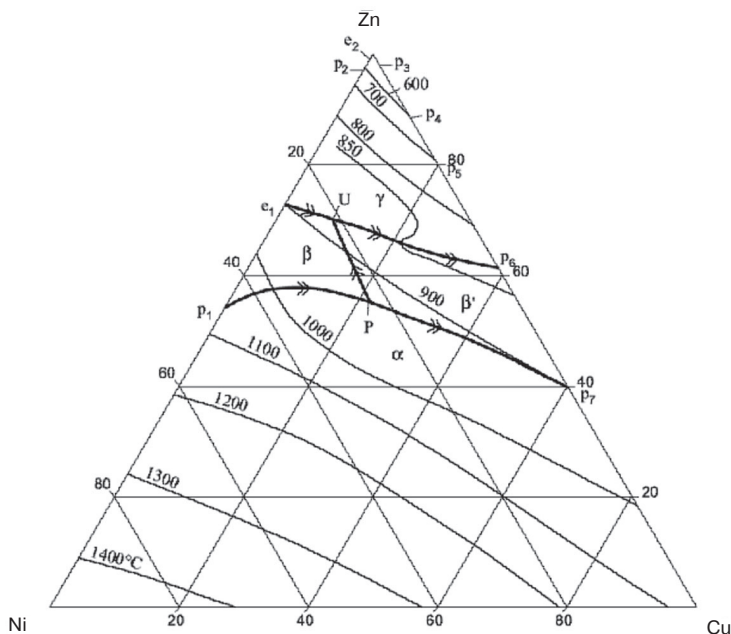


Рис. 2. Поверхность ликвидуса системы Cu–Ni–Zn (% , относительной атомной массы)

В данной работе межфазные свойства изучали методом лежащей капли в атмосфере высокочистого гелия. Методика и установка для исследований представлена в работах [4, 5]. В качестве подложек использовали сапфир и мелкозернистый плотный графит. Измерения проводили в температурном интервале от температур плавления до 1300 °С.

Проведенные исследования выше представленных сплавов позволили получить эмпирические уравнения зависимости их поверхностного натяжения ($\sigma_{жг}$) и плотности ($\rho_{ж}$) от температуры (табл. 2).

В процессе смачивания латунями мельхиора и нейзильбера наблюдается резкое уменьшение контактных углов смачивания при незначительном увеличении температуры. Капли в данной среде начинают растекаться по твердым поверхностям уже при температурах плавления, и в течении приблизительно пяти минут контактные углы становятся близкими к нулю. Проведенные эксперименты подтверждают эффективность получения биметаллических заготовок такого типа жидкофазными методами.

В данное время изготовление биметаллических монет производят методом запрессовки разноцветных заготовок. При этом необходимо учитывать, кроме контактного взаимодействия, и различные условия, которые могут возникнуть в процессе соединения, а также в результате эксплуатации и хранения. В процессе обращения монеты контактируют с различными коррозионными средами. Поэтому для проведения коррозионных испытаний, с учетом условий и характера эксплуа-

Таблица 2

Температурные зависимости поверхностного натяжения и плотности сплавов на основе меди

Сплав	Эмпирические уравнения зависимости	
	$\sigma_{жг} = \sigma_{пл} - \frac{d\sigma}{dt}(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = \rho_{пл} - \frac{d\rho}{dt}(t - t_{пл})$
МН 19	$\sigma_{жг} = 1410 - 0,25(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = 7,99 - 8,24 \cdot 10^{-4}(t - t_{пл})$
МНЦ 15-20	$\sigma_{жг} = 1280 - 0,24(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = 7,67 - 8,48 \cdot 10^{-4}(t - t_{пл})$
ЛНА 72-2-1	$\sigma_{жг} = 1200 - 0,22(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = 7,62 - 8,30 \cdot 10^{-4}(t - t_{пл})$
ЛНА 75-2-0,5	$\sigma_{жг} = 1215 - 0,22(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = 7,69 - 8,28 \cdot 10^{-4}(t - t_{пл})$
Нордик	$\sigma_{жг} = 1320 - 0,22(t - t_{пл})$	$\rho_{жг} = 7,92 - 8,04 \cdot 10^{-4}(t - t_{пл})$

тации изделий, определяется состав агрессивной среды и дополнительные факторы, моделирующие реальные условия эксплуатации. Как известно, максимальное коррозионное влияние на монеты оказывает контакт с кожей и слюной человека. Поэтому, коррозионные свойства биметаллических образцов проводили по методике, описанной в статьях [6, 7]. Были исследованы на коррозионную стойкость в щелочной (имитация слюны, pH9) и кислой (имитация пота, pH3) средах биметаллические пары: МНЦ15-20 – ЛНА75-2-0,5; МН19 – нордик; МН19 – ЛНА75-2-0,5.

Испытание указанных биметаллических пар в щелочной среде существенных различий в их коррозионной стойкости не выявило. Различия наблюдаются только в кислой среде. Как видно из рис. 3, за увеличением потери массы исследованные

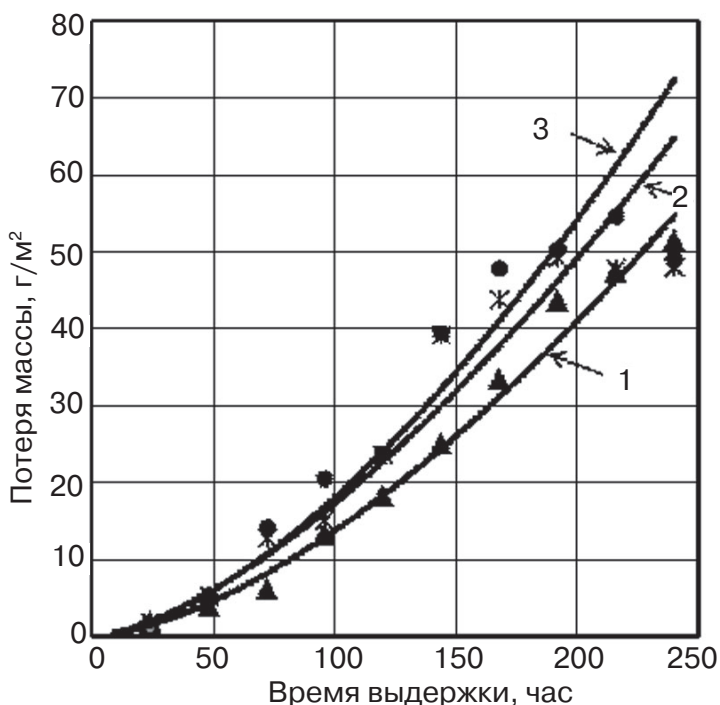


Рис. 3. Потеря массы заготовок для монет типа биколор в зависимости от времени выдержки в среде, которая имитирует пот (pH 3):

- | | |
|------------------|--------------|
| кольцо | вставка |
| 1(▲) – МНЦ15-20; | ЛНА75-2-0,5; |
| 2(*) – МН19; | Нордик |
| 3(●) – МН19; | ЛНА75-2-0,5 |

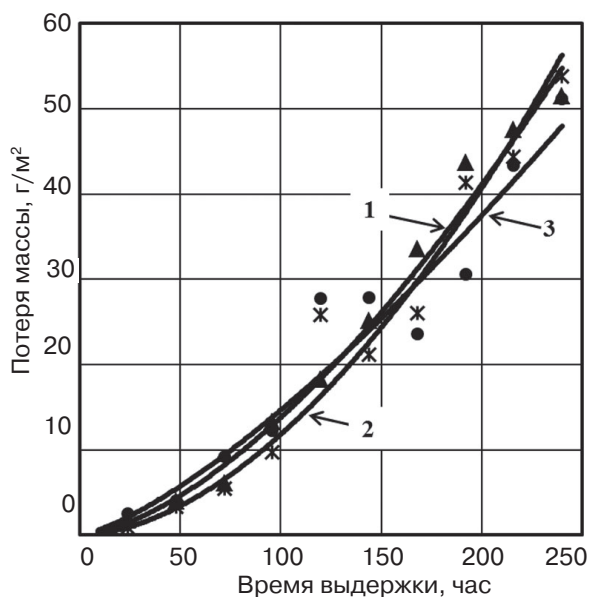


Рис. 4. Потеря массы би-металлических и монометаллических заготовок из сплавов МНЦ15-20 и ЛНА75-2-0,5 в зависимости от времени выдержки в среде, которая имитирует пот (pH 3): 1 (▲) – би-металлическая заготовка из сплавов МНЦ15-20 и ЛНА75-2-0,5; 2 (*) – монометаллическая заготовка из сплава МНЦ15-20; 3 (●) – монометаллическая заготовка из сплава ЛНА75-2-0,5

пары материалов можно расположить в следующий ряд: МНЦ15-20 – ЛНА75-2-0,5; МН19 – нордик; МН19 – ЛНА75-2-0,5. Первая пара имеет самую высокую коррозионную стойкость. Сравнение удельной потери массы этой би-металлической пары с аналогичными показателями монометаллических образцов, изготовленных из сплавов МНЦ15-20 и ЛНА75-2-0,5, показывает, что они ведут себя в кислой среде практически одинаково (рис. 4). Это подтверждает тот факт, что эти сплавы перспективны для получения би-металлических заготовок. В таком соединении отсутствует образование так называемой «гальванической пары», что способствует интенсивной коррозии и в конечном итоге связано с химическим составом компонентов пары и сегрегацией отдельных элементов на межфазной границе.

Заготовки МН19 – нордик и МН19 – ЛНА75-2-0,5 имеют практически одинаковую потерю массы, но при этом продукты коррозии различны. Раствор, в котором находились образцы из нордика, через 96 часов приобрел синеватый цвет, через 140 – помутнел, и на поверхности заготовки из нордика появился белый осадок, а на границе контакта со стороны вставки образовалось кольцо черного цвета (рис. 5). Увеличение времени выдержки привело к увеличению площади пятен на вставках из нордика (цвет пятен изменялся от зеленого до бурого и черного). Раствор, в котором находились образцы МН19 – ЛНА75-2-0,5, стал светло голубым после 140 часов выдержки и оставался прозрачным до конца исследований.

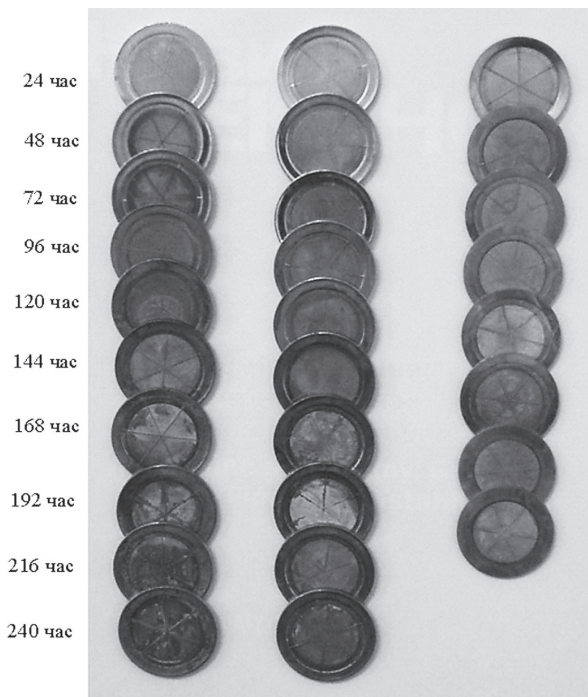


Рис.5. Внешний вид би-металлических заготовок для монет после выдержки в кислой среде (pH 3): 1 – мельхиор (МН19) – нордик (CuAl5Zn5Sn1); 2 – мельхиор (МН19) – CuZn22,5Ni2Al0,5; 3 – нейзильбер – CuZn22,5Ni2Al0,5



Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: 2 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 448 с.
2. Lebrun N., Perrot P. Copper – Nickel – Zinc // Landolt-Bornstein, New Series. – 2007. – V. IV / 11C3. – pp. 338–354.
3. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1972. – 480 с.
4. Верховлюк А. М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах. – К.: Наукова думка, 2014. – 168 с.
5. Каниболотский Д. С., Верховлюк А. М., Железняк А. В. Взаимодействие Cu, Zn, Mn и их сплавов с огнеупорными материалами // Процессы литья. – 2015. – № 1. – С. 7–19.
6. Верховлюк А. М., Науменко М. И., Плитченко В. В., Нога А. П. Особенности получения и коррозионная стойкость многокомпонентных сплавов на основе меди // Процессы литья. – 2009. – № 1. – С. 56–60.
7. Верховлюк А. М., Щерецький О. А., Науменко М. І., Ляхненко В. Л., Апуктін В. В. Корозійні властивості монетних матеріалів // Вісник Національного банку України. – 2014. – № 12. – С. 30–36.



References

1. Lyakishev, N. P. (2000) Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem [Phase diagrams of the binary metallic systems]. Spravochnik, vol. 2. Moscow: Mashinostroenie, 448 p. [in Russian].
2. Lebrun, N., Perrot, P. (2007) Copper – Nickel – Zinc. Landolt-Bornstein, New Series. V. IV/11C3, pp. 338–354. [in English].
3. Kolachev, B. A., Livanov, V. A., Elagin, V. I. (1972) Metallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splovov [Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 480 p. [in Russian].
4. Verkhovliuk, A. M. (2014) Vzaimodeystvie zhidkikh i tverdykh faz v metallurgicheskikh protsesakh [Interaction of liquid and solid phases in metallurgical processes]. K.: Naukova dumka, 168 p. [in Russian].
5. Kanibolotskiy, D. S., Verkhovliuk, A. M., Zheleznyak, A. V. (2015) Vzaimodeystvie Cu, Zn, Mn i ikh splovov s ognepornymi materialami [Interaction of Cu, Zn, Mn and their alloys with refractory materials]. Protsessy litya, no. 1, pp. 7–19. [in Russian].
6. Verkhovliuk, A. M., Naumenko, M. I., Plitchenko, V. V., Noga, A. P. (2009) Osobennosti polucheniya i korrozionnaya stoykost mnogokomponentnykh splovov na osnove medi [Features of production and corrosion resistance of multi-component alloys based on copper]. Protsessy litya, no. 1, pp. 56–60. [in Russian].
7. Verkhovlyuk, A. M., Shcherets'kyi, O. A., Naumenko, M. I., Lakhnenko, V. L., Apukhtin, V. V. (2014) Koroziyini vlastyivosti monetnykh materialiv [Corrosive properties of coin materials]. Visnyk Natsional noho banku Ukrayiny, no. 12, pp. 30–36. [in Ukrainian].

Поступила 18.10.2017