Верховлюк А.М., Нетребко Д.М.
(Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ)

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО ТА ФАЗОВОГО СКЛАДІВ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІДИ НА ЇХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

E-mail: vyshgorodk@ukr.net

Анотація

Досліджено електропровідність та корозійні властивості сплавів системи Cu-Zn, які леговані алюмінієм та марганцем. Встановлено, що добавки четвертих елементів суттєво знижують електропровідність даних систем. Корозійна стійкість цих сплавів набагато вища в лужному середовищі, ніж в кислому.

Ключові слова: *електропровідність, корозійна стійкість, монетний сплав, легування, латунь, штучні «піт» та «слина».*

Основними характеристиками при розробці сплавів для монет різних номіналів являються: задана електропровідність, корозійна стійкість, колір технологічність та вартість нижча за номінал [1].

В промисловості широко використовуються латуні, які є відносно дешевими і мають задовільні технологічні властивості. Однак, подвійні сплави системи міді з цинком мають досить високу електропровідність (на рівні 40% IACS) і низьку корозійну стійкість. Легування таких латуней суттєво змінює їх властивості і це питання на сьогодні є актуальним і не вивченим до кінця [2].

В зв'язку з цим метою даної роботи була розробка нових монетних сплавів на основі міді з заданою питомою електропровідністю (на рівні 18% IACS) і корозійною стійкістю на рівні з еталонним сплавом.

В якості еталонного сплаву було обрано бронзу CuAl6Ni2, яку використовують для виготовлення обігових розмінних монет . В цілому сплав має хороші експлуатаційні властивості, золотавий колір, відносно високу корозійну стійкість, але високий вміст алюмінію вимагає особливих підходів до процесу плавки та розливки в зв'язку з інтенсивним утворенням оксиду Al2O3. Також при карбуванні монет з бронзи має місце зміна питомої електропровідності в залежності від ударного навантаження.

Сукупність вище вказаних характеристик притаманна однофазним сплавам, в окремих випадках – двофазним, з невеликою концентрацією другої фази.

Вибір легуючих елементів для латуней обмежений. З літературних джерел відомо, що легуючими елементи, які знижують електропровідність є: Ni, Fe, Sn, Al, Mn, Pb, Si. Перераховані елементи за їх впливом на електропровідність сплавів на основі міді можна розмістити в наступний ряд: Si → Fe → Mn → Al → Sn [3].

Кремній значно погіршує здатність сплавів до пластичної деформації, тому його використання недоцільне. Залізо в якості домішки присутнє у всіх сплавах на основі міді, його вміст важко контролювати.

Виходячи з вищесказаного, перспективними металами для легування латуней з метою одержання заданої електропровідності є: Sn, Al, Mn, а також Ni, який розширює область α-фази [4]. Проте найбільш прийнятними для сплавів, які добре деформуються є алюміній і марганець.

Вплив легування марганцем на електропровідність вивчали з використанням базових сплавів CuZn10 та CuZn22,5.

Вимірювання електропровідності здійснювали за допомогою атестованого приладу «SMP-1», при частоті струму збудження 240 Гц. Зразки для вимірювань мали діаметр не менше 15 мм, товщину – не менше 1,35 мм, шорсткість поверхні Ra ≤ 0,63 мкм. Слідкували, щоб відхилення товщини зразків в одній серії було не більше 1,5% від заданої.

Для кожної серії сплавів обирали по три зразки і вимірювання проводили в трьох точках з однієї та іншої сторони.

Результати середніх значень питомої електропровідності для литих та термооброблених зразків наведено на рис. 1, 2.

Дослідження показали, що потрійні сплави системи CuZnMe (де Me = Sn, Al), в однофазній області мають питому електропровідність на 7…8% IACS вище заданого рівня, тому потрібно використовувати комплексне легування, дбаючи одночасно про підвищення корозійної стійкості та досягнення яскраво-жовтого кольору.

Для досліджених сплавів був обраний наступний режим термооброблення: нагрів до 800 °C, витримка протягом 2 год. в засипці У2О3 і охолодження з піччю.

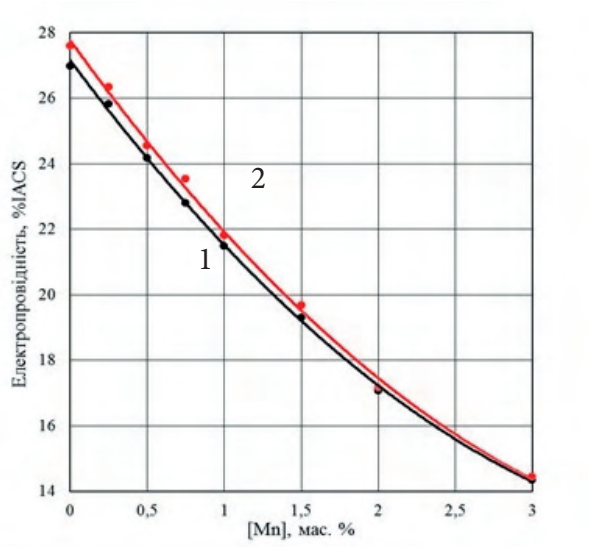


Рис. 1 *Вплив концентрації марганцю на електропровідність сплаву Cu22,5Zn0,5Al у литому (1) та відпаленому (2) станах при частоті електромагнітного потоку 240 Гц*

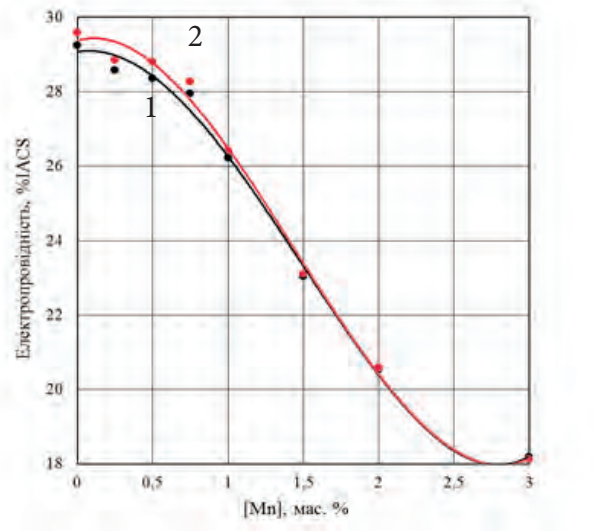


Рис. 2 *Вплив концентрації марганцю на електропровідність сплаву Cu10Zn1Al у литому (1) та відпаленому (2) станах при частоті електромагнітного потоку 240 Гц*

З графіків видно, що заданий рівень електропровідності, а саме 18% IACS, для сплаву Cu22,5Zn0,5Al досягається при вмісті Mn близько 1,5%, для сплаву Cu10Zn1Al – при 3%.

Для подальших корозійних випробувань були обрані сплави Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn та Cu10Zn1Al3Mn.

Для монет однією із характерних умов протікання корозійних процесів, є контакт зі шкірою людини при кімнатній температурі, тому відомо, що основними показниками корозійної стійкості монет є результати досліджень у вологому середовищі, яке імітує піт та слину [5]. В зв'язку з цим корозійні випробування монетних сплавів на основі міді проводили за допомогою стандартних методик (ГОСТ 9.905-82) в середовищах, які близькі за складом до поту та слини людини.

Хімічний склад агресивних середовищ наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – *Хімічний склад агресивних середовищ*

Штучна «слина» (pH 9)	Штучний «піт» (pH 3)
бікарбонат натрію (NaHCO3) – 2,1 г	хлорид натрію (NaCl) – 5,0 г
хлорид натрію (NaCl) – 0,25 г	двузаміщений фосфат натрію – 0,625 г
карбонат калію (K2CO3) – 0,1г	80% молочна кислота CH3CH(OH) COOH – 0,625 мл
вода дистильована – 500 мл	вода дистильована – 500 мл

Для досліджень попередньо підготовлені зразки поміщали в скляні ємності по дві штуки і заливали агресивною рідиною (100 мл). Обов'язково контролювали pH агресивного середовища. Періодичність вимірювань зміни маси зразка становила: у перші 4 год. – через кожну годину, потім через кожні 24 год.

Для наближення умов випробувань до реальних, зразки двічі на добу виймали і витримували на повітрі протягом двох годин.

Після закінчення часу випробувань зразки виймали з агресивного середовища, промивали питною і дистильованою водою для видалення продуктів корозії. На аналітичних вагах фіксували масу зразка.

У тих випадках, коли продукти корозії добре зчеплені з поверхнею металу і у процесі випробування не обсипаються, корозію можна визначати і за збільшенням маси зразків.

Отримані дані по зміні маси в ході випробувань перераховувалися на швидкість корозії за формулою:

$$V_k = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}; \quad \text{г/м2•год}, \qquad (1)$$

де Vk – швидкість корозії, г/м2 · год.;
Δm – зміна маси, г;
S – поверхня зразка, м2;
τ – час випробувань, год.;

Допустима похибка результатів випробувань повинна бути не більше 2•10-4 г.

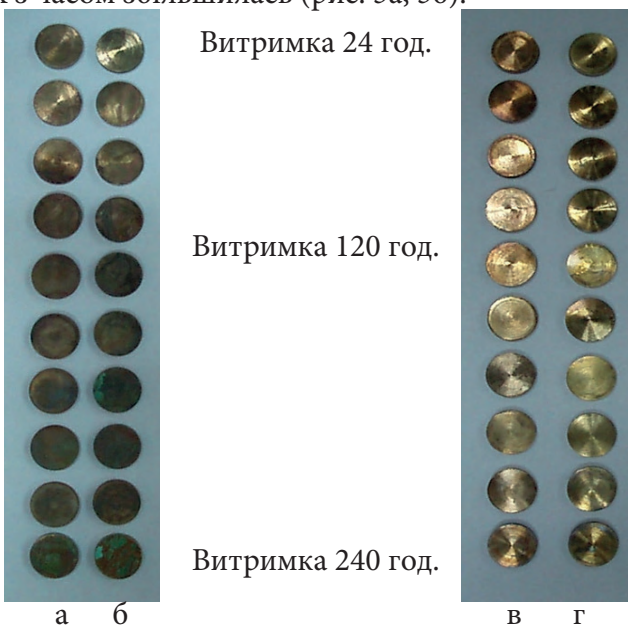
При випробуваннях в рідинах підтримувалася температура + 19 ± 2 °С. Тривалість випробувань становила 240 годин.

Візуальне спостереження за зразками показало, що в лужному середовищі, а саме в розчині, який імітував слину поверхня зразків суттєво не змінилася, залишився початковий металевий блиск (рис. 3в, 3г).

Низьку швидкість корозії в лужному середовищі підтвердили і побудовані графіки (рис. 4). В зв'язку з цим основна увага була направлена на дослідження корозійної стійкості в розчині, який імітував піт людини. Одержані дані представлено на рис. 5. Питома втрата маси для всіх вивчених сплавів близька до лінійного закону, але при цьому вони по різному взаємодіють з модельним потом. Відносно нижча корозійна стійкість в кислому середовищі сплаву системи Cu-Zn-Sn-Al-Mn пов'язана з утворенням хімічних сполук алюмінію з марганцем (Al6Mn, Al11Mn4), які порушують щільність оксидної поверхневої плівки.

З графіків видно, що дещо вищу корозійну стійкість мають термооброблені зразки. Проте візуальний огляд показав потьм`яніння поверхонь всіх зразків (рис. 6). Режим термічного обробленя був таким самим, як і зразків для вимірювання електропровідності.

Візуальні спостереження показали, що через 24 год. витримки в кислому середовищі на поверхні зразків з'явились коричнево-зелені плями площа яких з часом збільшилась (рис. 3а, 3б).



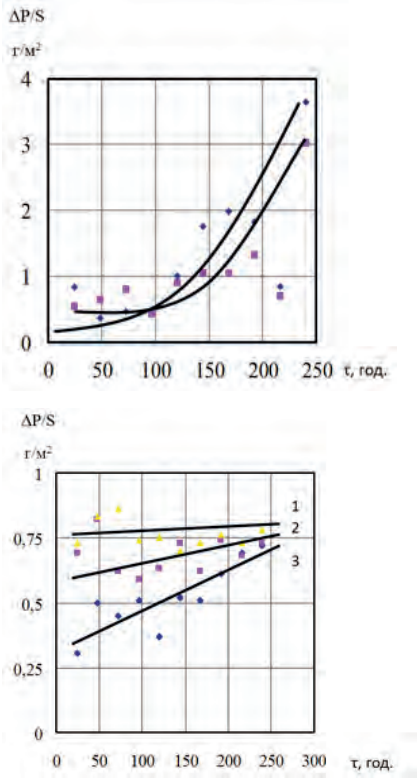
а) Зразки зі сплаву Cu10Zn1Al3Mn витримані у штучному «поті»

б) Зразки зі сплаву Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn витримані у штучному «поті»

в) Зразки зі сплаву Cu10Zn1Al3Mn витримані у штучній «слині»

г) Зразки зі сплаву Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn витримані у штучній «слині»

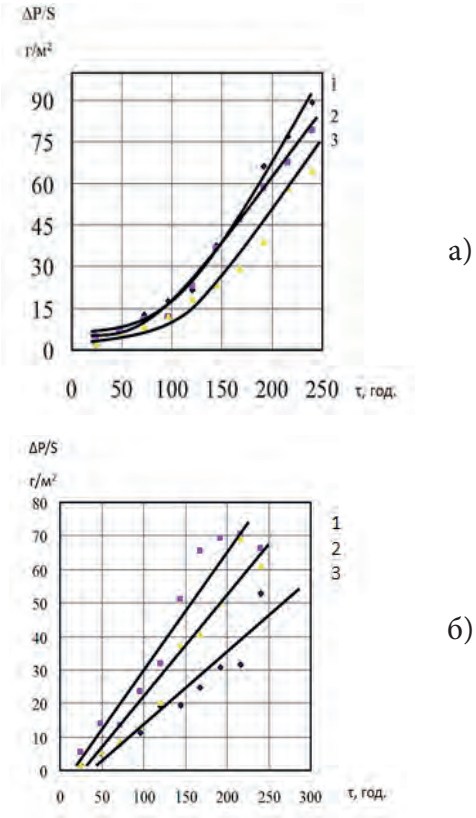
Рис. 3 *Фото литих мідно-цинкових заготовок після витримки в агресивних середовищах*



а) зразки в литому стані

б) зразки після термопластичної обробки

Рис. 4 *Зміна втрати ваги сплавів Cu10Zn1Al3Mn (1), Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn (2) та CuAl6Ni2 (3) в залежності від часу витримки в середовищі, що імітує слину (pH 9)*



а) зразки в литому стані

б) зразки після термопластичної обробки

Рис. 5 *Зміна втрати ваги сплавів Cu10Zn1Al3Mn (1), Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn (2) та CuAl6Ni2 (3) в залежності від часу витримки в середовищі, що імітує піт (pH 3)*

а) Зразки зі сплаву Cu10Zn1Al3Mn витримані у штучному «поті»

б) Зразки зі сплаву Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn витримані у штучному «поті»

в) Зразки зі сплаву Cu10Zn1Al3Mn витримані у штучній «слині»

г) Зразки зі сплаву Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn витримані у штучній «слині»

Рис. 6 *Фото мідно-цинкових заготовок після термопластичної обробки та витримки в агресивних середовищах*

Висновки

1. Розроблено системи сплавів Cu10Zn1Al3Mn та Cu22,5Zn0,5Al1,5Mn, які мають електропровідність рівну 18…19% IACS, що практично задовольняє вимогам до монетних сплавів. В обох випадках введення легуючих елементів в кількості від 0,5…3 мас.% призводить до зменшення електропровідності;

2. Корозійна стійкість розроблених сплавів вища, ніж у порівнянні з БрАН6-2. Кращу корозійну стійкість зразки мають у лужному середовищі.

Література

1. Анатолій Верховлюк, Володимир Лахненко, Олександр Щерецький, Руслан Сергієнко, Марія Науменко, Володимир Апухтін, Олександр Науменко. Основні принципи розробки монетних сплавів з заданою електропровідністю // Вісник Національного банку України. – 2015. – №6. – С. 29-33

2. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Науменко М.И., Апухтин В.В. Влияние Si и Fe на удельную электропроводность латуней в литом состоянии и после термической обработки // Процессы литья. – 2012. - №6. – С. 50-54

3. Шумихин В. С., Плитченко В.В., Апухтин В. В. Влияние примесей железа и марганца на электропроводность литых латунных заготовок // Процессы литья, – 2008. – № 2. – С. 62-64

4. В. В. Плитченко, В. С. Шумихин, Г. В. Петрина Удельная электропроводимость как функциональный параметр монетних сплавов // Металл и литье Украины. – 2007. – № 8. – С. 30-34

5. Анатолій Верховлюк, Володимир Лахненко, Олександр Щерецький, Руслан Сергієнко, Марія Науменко, Володимир Апухтін. Корозійні властивості монетних матеріалів // Вісник Національного банку України. – 2014. – №12. – С. 50-54