

**А. М. Верховлюк, В. С. Шумихин, М. И. Науменко,
М. П. Стародуб*, А. П. Нога***

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

* Монетный двор Национального банка Украины, Киев

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag-Cu-Ge

Представлены данные по коррозионной стойкости и физико-механические свойства сплавов системы серебро-медь-германий. Предложен сплав, который можно использовать при производстве ювелирных изделий и монет.

Ключевые слова: коррозия, сплавы, серебро, медь, германий, ювелирные изделия, монеты.

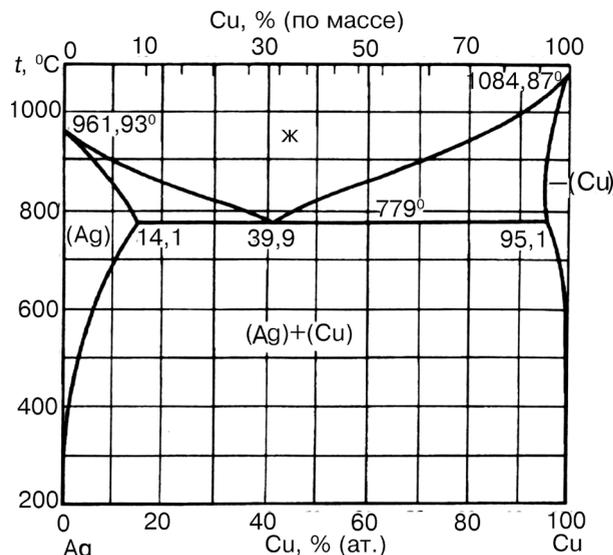
Представлено дані з корозійної стійкості та фізико-механічні властивості сплавів системи срібло-мідь-германій. Рекомендовано сплав, який можна використовувати для виробництва ювелірних виробів та монет.

Ключові слова: корозія, сплави, срібло, мідь, германій, ювелірні вироби, монети.

The data on corrosion, physical and mechanical properties of alloys of system silver-copper-germanium are presented. The alloy that can be used to produce jeweler wares is offered.

Keywords: corrosion, alloys, silver, copper, germanium, jeweler wares, coin.

В ювелирной промышленности и при производстве монет и медалей в основном используются сплавы на основе системы серебро-медь. Диаграмма состояния этой системы относится к эвтектической с непрерывной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом (рис. 1) [1]. Максимальная растворимость меди в серебре составляет 8,8 %, а серебра в меди – 8 %. Растворимость меди в α -твердом растворе на основе серебра и серебра в β -твердом растворе на основе меди при понижении температуры уменьшается. Обработка



сплавов Ag-Cu давлением с последующим отжигом приводит к изменению литой структуры, после этого сплав состоит из серебряной матрицы (α -твердый раствор) и частиц меди, содержащих небольшое количество серебра. Механические свойства некоторых сплавов на основе серебра после деформации, деформации и отжига представлены в табл. 1 [2].

Добавки третьих элементов в систему Ag-Cu по-разному влияют на ее свойства. Например, для увеличения жидкотекучести в расплав перед разливкой добавляются от 0,2 до 0,3 % Zn. Кремний

Рис. 1. Диаграмма состояния системы серебро-медь с серебром образуют эвтектику с

Таблица 1. Механические свойства сплавов системы серебро-медь

Свойства	Марка сплава				
	СрМ950	СрМ925	СрМ900	СрМ875	СрМ800
после деформации					
σ_v , МПа	450	470	450	–	500
HV	119	118	125	127	134
δ , %	5	4	4	4	4
после деформации и последующего отжига					
σ_v , МПа	240	260	270	260	310
HV	50	57	64	70	79
δ , %	43	41	35	38	35

точкой плавления 830 °С при его содержании в сплаве 4,5 %. При этом появившиеся эвтектические образования располагаются по границам зерен, что в конечном итоге существенно снижает пластические свойства сплава.

Сера образует с серебром и медью твердые соединения Ag_2S и Cu_2S , которые располагаются как по границам зерен, так и внутри них. Сплав становится достаточно хрупким при концентрации в нем 0,05 % S. Кроме того, присутствие серы или сернистых соединений приводит к потемнению поверхности изделий вследствие образования сульфида серебра.

С целью увеличения коррозионной стойкости и эксплуатационных свойств были выплавлены четыре сплава на основе серебра, содержащие различное количество меди и германия. Химический состав уточнен после коррозионных испытаний и представлен в табл. 2. Чтобы избежать влияния субъективного фактора, коррозионные исследования проводили на беспорядочно перемешанных образцах. Нумерация была восстановлена после проведения исследований. Заготовки для исследований имели характеристики, приведенные в табл. 3.

Диаграммы состояния систем Ag-Ge и Cu-Ge также эвтектического типа. Температура эвтектической реакции $P \leftrightarrow (Ag) + (Ge)$ составляет 651 °С и соответствует следующему химическому составу: 82,1 % Ag + 17,9 % Ge [1, 3]. В системе Cu-Ge кристаллизуются следующие фазы: (Cu), (Cu_5Ge) , (Cu_3Ge) , (Ge). Фаза ϵ_1 (смесь соединений Cu_5Ge и Cu_3Ge) плавится конгруэнтно при температуре 747 °С и

Таблица 2. Химический состав сплавов системы серебро-медь-германий

Номер сплава	Компоненты, %			Примеси, %					
	[Ag]	[Ge]	[Cu]	[Pb]	[Fe]	[Sb]	[Bi]	Всего	
AgCu7,5	92,34	-	7,55	0,004	0,10	0,002	0,002	0,108	
I	1	92,39	0,32	7,28	0,0014	0,006	0,0024	0,0013	0,012
	2	92,29	0,47	7,23	0,0014	0,008	0,0020	0,0014	0,013
	3	92,13	0,29	7,57	0,0013	0,007	0,0021	0,0014	0,012
II	4	93,02	6,57	0,39	0,0015	0,009	0,0020	0,0012	0,014
	5	92,91	6,70	0,37	0,0012	0,008	0,0022	0,0015	0,014
	6	92,60	6,96	0,42	0,0013	0,010	0,0020	0,0013	0,015
III	7	92,69	2,75	4,55	0,0014	0,008	0,0022	0,0013	0,013
	8	92,28	2,86	4,85	0,0015	0,011	0,0023	0,0013	0,016
IV	9	92,62	7,37	0,02	0,0013	0,008	0,0021	0,0013	0,013
	10	92,83	7,09	0,06	0,0014	0,016	0,0021	0,0013	0,021

Таблица 3. Физические свойства образцов сплавов для исследования коррозионной стойкости

Номер сплав	Марка сплава	Диаметр образца, мм	Толщина образца, мм	Твердость HV	Удельная электропроводность, % IACS
0	AgCu7,5	32,7-32,8	1,89-1,92	63	85
I	AgCu7,8Ge0,5	43,3-45,5	2,2-2,3	88	67
II	AgCu0,4Ge6,9	43,3-45,5	2,2-2,3	120	8,8
III	AgCu3,3Ge2,8	43,3-45,5	2,2-2,3	114	14,3
IV	AgCu0,03Ge7,2	43,3-45,5	2,2-2,3	120	9,5

содержании 23,5 %ат. Ge. Она стабильна в области концентраций 23,0-23,8 %ат. Ge и в интервале температур 747,0-749,5 °С. Фазы ζ (P+(Cu)) и η (Cu₃Ge+(Ge)) образуются согласно перитектическим реакциям, фаза ε (Cu₃Ge) – в результате перитектоидной реакции [3].

Известно, что коррозионная стойкость металлических материалов существенно зависит от химического состава и структуры. Для сплавов системы Ag-Cu установлено, чем больше в нем меди, тем больше его твердость, тем ниже коррозионная стойкость, интенсивнее и быстрее тускнеет и покрывается темной пленкой поверхность таких сплавов. Оксиды меди существенно снижают технологичность сплавов как при горячей, так и холодной обработках [2, 4-5].

Для исследования кинетики потемнения поверхности заготовок сплавов системы Ag-Cu-Ge готовили водный раствор, содержащий 0,01 %мас. сульфид-иона. Жидкость помещали в эксикаторе в количестве 500 мл. Над ее поверхностью размещали заготовки, которые не касались раствора, а контактировали только с парогазовой средой. Эксикатор герметично закрывали [6]. Физические свойства образцов представлены в табл. 3.

Коррозионные исследования проводили в течение 194 ч по следующей схеме: контакт образцов с сульфид-ионом, фотографирование поверхности образцов, выдержка образцов на воздухе и визуальная оценка. Выдержка их в данной среде

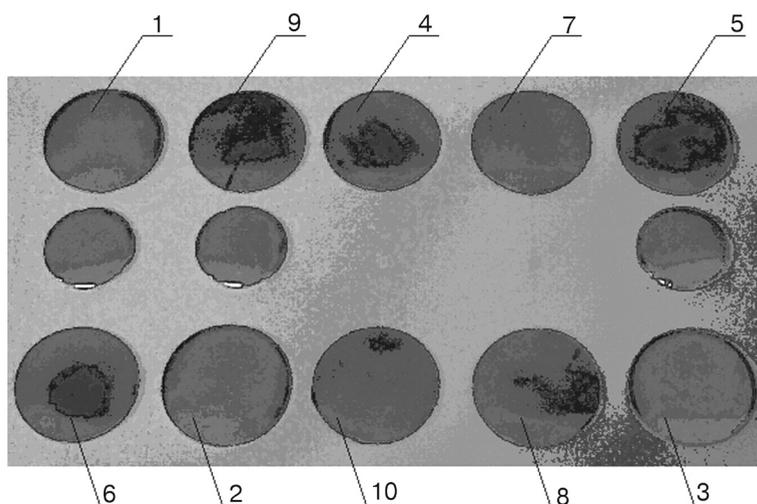


Рис. 2. Фото образцов сплавов системы серебро-медь-германий после выдержки в парогазовой среде сульфид-иона в течение 7 ч (химический состав образцов - в табл. 2), средний ряд – сплав AgCu7,5

Новые литые материалы

в течение 15 мин не изменила качества как опытных образцов, так и образца, служившего эталоном (сплав $\text{AgCu}_{7,5}$ (СрМ925)). Поверхность всех образцов через 3 ч контакта с парогазовой средой незначительно потемнела, а через 7 ч на ней образовалась пленка светло-желтого и коричневого цветов (рис. 2). Фото образцов через 25 и 30 ч свидетельствуют о том, что они изменили цвет по-разному, а именно, поверхность сплава $\text{AgCu}_{7,5}$ стала одного цвета с образцом № 8, на некоторых заготовках возникли коричнево-черные пятна (образцы № 4-6) и коричневые полосы (образец № 9), рис. 3. Выдержка изучаемых материалов в течение 143 ч в атмосфере сульфид-иона показала, что существенно потемнели образцы с повышенным содержанием германия и низким – меди (образцы № 4-6, 9, 10) (рис. 4). Наряду с этим заготовки № 1-3 (низкое содержание германия и высокое – меди) цвет не изменили, желто-коричневая пленка, образовавшаяся через 30 ч, осталась такого же цвета при их контакте с агрессивной средой в течение 194 ч.

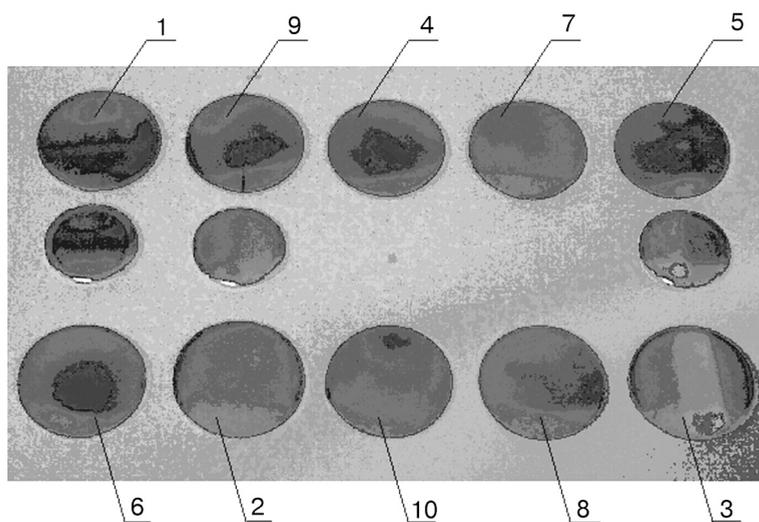


Рис. 3. Фото образцов сплавов системы серебро-медь-германий после выдержки в парогазовой среде сульфид-иона в течение 25 ч (химический состав образцов – в табл. 2), средний ряд – сплав $\text{AgCu}_{7,5}$

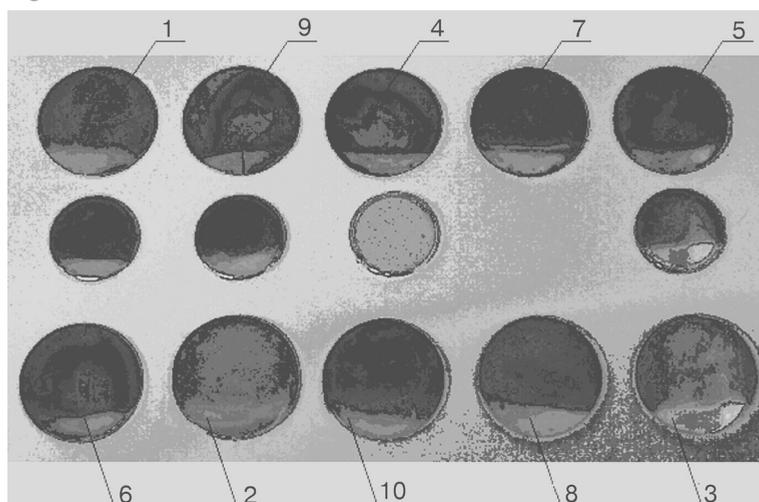


Рис. 4. Фото образцов сплавов системы серебро-медь-германий после выдержки в парогазовой среде сульфид-иона в течение 143 ч (химический состав образцов – в табл. 2), средний ряд – сплав $\text{AgCu}_{7,5}$

Новые литые материалы

Проведенные исследования позволили разместить образцы в следующем порядке уменьшения коррозионной стойкости: I (1-3), II (4-6), III (7, 8), IV (9, 10). Микрофотографии структуры сплавов подтверждают представленные результаты (рис. 5). Видно, что все опытные сплавы состоят из нескольких фаз, количество интерметаллидов при этом существенно возрастает при увеличении концентрации германия в сплаве. Образование соединений такого типа способствует не только поверхностной, но и межзеренной коррозии.

Таким образом, наличие в сплавах Ag-Cu германия в количестве до 0,5 % несколько повышает коррозионную стойкость материала. Дальнейшее увеличение концентрации германия приводит к уменьшению коррозионной стойкости вследствие образования интерметаллидов. С практической точки зрения можно рекомендовать сплав CrM925 с добавкой германия до 0,5 % (сплавы 1-3).

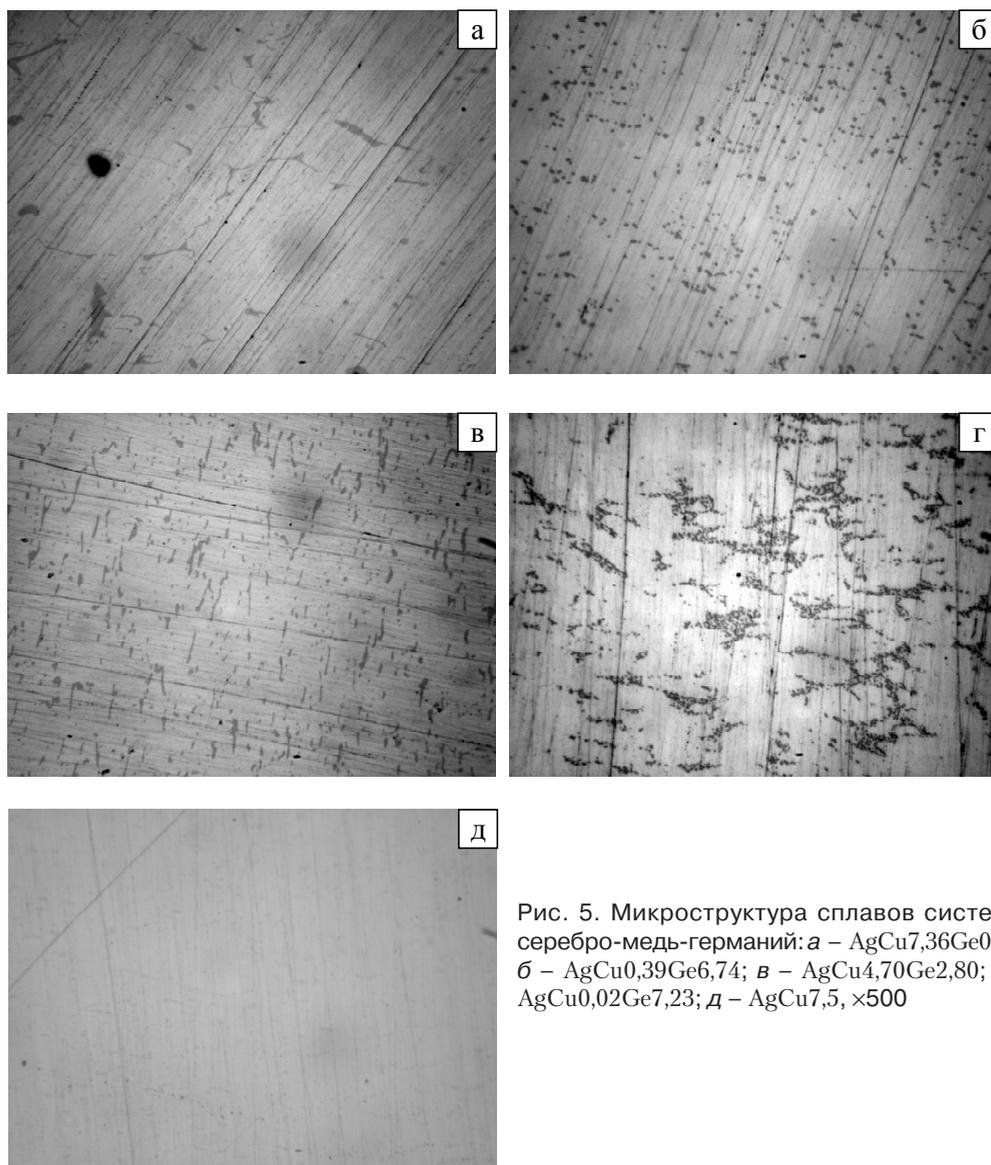


Рис. 5. Микроструктура сплавов системы серебро-медь-германий: а – $\text{AgCu}_{7,36}\text{Ge}_{0,36}$; б – $\text{AgCu}_{0,39}\text{Ge}_{6,74}$; в – $\text{AgCu}_{4,70}\text{Ge}_{2,80}$; г – $\text{AgCu}_{0,02}\text{Ge}_{7,23}$; д – $\text{AgCu}_{7,5}$, $\times 500$



Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Том 1. – 991 с.
2. Мутылина И. Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы: Учебное пособие. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2005. – 236 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т 2. – 1023 с.
4. Малышев В. М., Румянцев Д. В. Серебро. – М.: Metallurgy, 1976. – 311 с.
5. Малахов А. И., Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высш. шк., 1978. – 192 с.
6. Поверхневі дефекти виробів із срібла / А. М. Верховлюк, А. А. Безпалій, М. І. Науменко, та інш. // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 93-96.

Поступила 05.07.2010

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

Расценки на размещение рекламы
(цены приведены в гривнях)

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 34/1**
 Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
телефоны: (044) 424-12-50, 424-04-10, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua