

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 вискита 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 марша лита 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°C. 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°C. 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°C. 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°С. Прокаливание опок осуществляют в прокалочных печах при 850 °С, 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, прокатка, 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

Облой в отливках возникает из-за образования в формах трещин, которые заполняются металлом во время литья. Нарушение технологии при форхмовке опок, несоблюдение режима прокаливании 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 суспензии превышает 30 мин. В большей мере это относится к формомассе "Ювелирная".

Использование для формовки опок различных размеров требует дифференцированного подхода к выбору программ для прокаливании 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 объемные 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 ею 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

плавков 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 заливов. 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", "Сатин-каст") 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°C) 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. Коррозионная 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 удаётся удалить последующей гидropескоструйной 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 см²/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 виксинта. 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 восковок, 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 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. 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].

Параметр	Промыш- ленная	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
рН	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 хло- ридов, мг/дм ²	—	2	—

Таблица 36. Характеристика атмосферы

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].

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*

Таблица 37. Скорость коррозии медных сплавов в различных средах, мкм/год

* (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, 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 возникнуть 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).

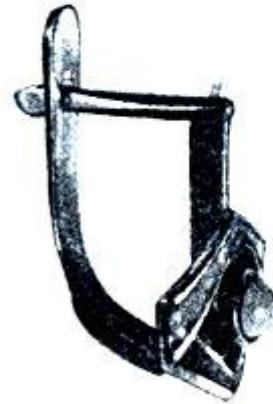


Рис. 90. Виды ювелирных (нейзильбер) и художественных (бронза) изделий, изготовленных методом точного литья по выплавляемым моделям

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.

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

Таблица 38. Состав растворов, г/л, для химического обезжиривания сплавов меди

*1(Мыло хозяйственное.)

*2(Метилсиликат натрия.)

*3(Триполифосфат натрия.)

Для химического обезжиривания в табл. 38 приведены варианты электролитов (растворов), а также режимы обработки сплавов меди различного состава [71].

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 патина" 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].

Номер раствора	NaOH, г/л	K ₂ S ₂ O ₈ , г/л	KMnO ₄ , г/л	t, °C	τ, мин	Материал основы
1	50	—	10	100	5...10	Медь или ее сплавы
2	50	5...8	—	60...65	10	Латунь

Таблица 39. Состав щелочных растворов и режимы окрашивания сплавов меди в черный цвет

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.

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 °C; 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 °C, 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 CuCO₃ (200...250 г/л) и NH₄OH (10... 15 г/л) при температуре 20...25 С; продолжительность процесса 3...5 мин. После окрашивания и

Номер раствора	CuCO_3 , г/л	$\text{CaCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$, г/л	25%-ный раствор NH_3 , мл/л	t , °C	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

Таблица 40. Состав растворов на основе карбоната меди и режимы окрашивания сплавов меди в черный цвет

* (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 °C. Светло-коричневый оттенок бронзовых изделий можно получить погружением их на 3...5 мин при температуре 93... 100 °C в раствор, содержащий 7,5 г/л $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [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 °C; в серый цвет - в электролите, г/л: As_2O_3 100...110, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 115...125. HCl 40...45. Температура процесса 20...30 °C, 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 $i_a = 0,5...1,5 \text{ А/дм}^2$, $U = 2...6 \text{ В}$, $t = 15...20 \text{ мин}$. 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 $i = 0,1...0,5 \text{ А/дм}^2$ 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,

Na_2SO_3 10...12, препарат ОП-7 в количестве 0,8...1,0. Режим обезжиривания: $t = 70...80$ °С, $i_k = 3,5$ 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 °С. 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 °С, 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 платина" медь электрохимически окрашивают в следующем электролите, г/л: сульфат магния 100, гидроксид магния 20, бромид калия 20; $t=18...25$ °С, $i_a = 0,04$ 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, $t = 20...25$ °С [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 °С, продолжительность 30...60 с. Добавка тартрата калия или лимонной кислоты позволяет вести процесс при 20 °С в течение 5...10 мин.

Для любого сплава меди может быть произведена корректировка электролита (раствора) с тем, чтобы получать 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: $t = 18...25$ °С, $i_k =$ до 1 А/дм² без перемешивания и 4 А/дм² 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°С 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, триполифосфат натрия 180...200; температура 18...25 °С, $i_k = 0,5...1,0$ А/дм². Электролит нетоксичен, его компоненты не дефицитны.

Покрyтия 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.-S. 9-15.

2. Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. -М.: Metallургия. -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.: Metallургиздат. -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. Я.//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. fP.//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. Hehenkamp T., Kossan R./jZ. 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.: Metallurgy. - 1982. -152 с.
24. Колачев Б. А., Габидулин Р. М., Лигузов Ю. В. Технология термической обработки цветных металлов. -М.: Metallurgy. -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.: Metallurgizdat.-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. Lauerma n JSauerwald 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. et phis - 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. Свешников 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. - Оборон- гиз.-1952.-276 с.

37. Jones W., Bart let A.//У 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. Курдюмов А. В. Пику нов 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., Мещеряков 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. П., Можаяев В. М и др. Исследования цветовых свойств некоторых сплавов на основе меди//Сб. тр./ВНИИювелирпром.-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./ВНИИювелир-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. Я., Можяев 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 Я. А., Кесарев О. В., Клочков В. И. Пресс-формы для изготовления восковых 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. Я., 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. Я. 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. Я., 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.: Metallurgia.-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.: Metallurgia. -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-ио-на/Чайкин П. И., Ермолаев М. Я., Ликунова А. И.