



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107858552 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201711110940.6

G22C 1/03(2006.01)

(22)申请日 2017.11.10

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107858552 A

CN 102242292 A, 2011.11.16,
CN 106319277 A, 2017.01.11,
CN 106702205 A, 2017.05.24,
CN 107130127 A, 2017.09.05,
JP 2004225060 A, 2004.08.12,
JP 2000119779 A, 2000.04.25,

(43)申请公布日 2018.03.30

(73)专利权人 广州番禺职业技术学院
地址 511483 广东省广州市番禺区市良路
1342号

审查员 于霞

(72)发明人 袁军平 陈绍兴

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 郝传鑫 宋静娜

(51)Int.Cl.

G22C 9/04(2006.01)

G22C 9/02(2006.01)

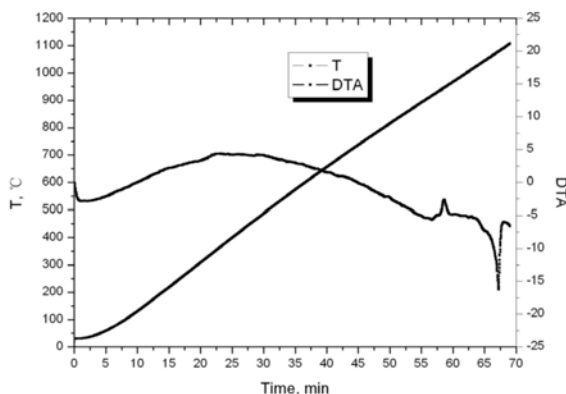
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种铸胎珐琅用高铜合金及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种铸胎珐琅用高铜合金,其含有如下成分:铜96~98.4wt%、锌0.6~1.2wt%、硅0.4~1.0wt%、锡0.5~1.3wt%、铈0.05~0.1wt%、硼0.005~0.01wt%,余量为脱氧残留磷。本发明的高铜合金的熔点范围为1068~1082.5℃,金属液凝固的温度范围小,铸造性能优良,不容易吸气氧化,容易获得优质的铸造珐琅胎坯;与常规的珐琅釉料之间具有良好的热膨胀匹配性,且略高于常规珐琅釉料的热膨胀系数,使烧制后的釉层内部形成一定的压应力,提高了釉层的抗开裂能力,有利于釉层与珐琅胎坯的牢固结合;本高铜合金的耐蚀性能显著优于纯铜的耐蚀性能,有利于改善珐琅器的装饰性能。



1. 一种铸胎珐琅用高铜合金,其特征在于,由以下重量百分比的成分组成:铜96~98.4wt%、锌0.6~1.2wt%、硅0.4~1.0wt%、锡0.5~1.3wt%、铈0.05~0.1wt%、硼0.005~0.01wt%,余量为脱氧残留磷。

2. 如权利要求1所述的铸胎珐琅用高铜合金,其特征在于,由以下重量百分比的成分组成:铜97.4wt%、锌0.9wt%、硅0.7wt%、锡0.9wt%、铈0.07wt%、硼0.007wt%,余量为脱氧残留磷。

3. 如权利要求1所述的铸胎珐琅用高铜合金,其特征在于,由以下重量百分比的成分组成:铜96wt%、锌1.2wt%、硅1.0wt%、锡1.3wt%、铈0.1wt%、硼0.01wt%,余量为脱氧残留磷。

4. 如权利要求1所述的铸胎珐琅用高铜合金,其特征在于,由以下重量百分比的成分组成:铜98.4wt%、锌0.6wt%、硅0.4wt%、锡0.5wt%、铈0.05wt%、硼0.005wt%,余量为脱氧残留磷。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述的铸胎珐琅用高铜合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

①准备原材料:选用纯铜、纯硅、纯锌、纯锡、纯铈、含硼5wt%的硼铜合金、以及含磷14wt%的磷铜为原材料;

②制备中间合金:将感应炉内抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后充入工业纯氩,使炉内气压为 $0.8 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{Pa}$,在氩气保护下感应熔炼含硅10wt%的铜硅合金、含铈5wt%的铜铈合金、以及含锡10wt%的铜锡合金,在大气环境中采用木炭保护的方法感应熔炼含锌30wt%的铜锌合金;熔炼完毕后,将金属液浇注成粒状;

③配料:根据高铜合金的成分要求进行配料,配料的原料为:纯铜、含锌30wt%的铜锌合金、含硅10wt%的铜硅合金、含硼5wt%的硼铜合金、含锡10wt%的铜锡合金、含铈5wt%的铜铈合金和含磷14wt%的磷铜;

④采用分层布料的方法进行熔炼:先将石墨坩埚预热至 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,在石墨坩埚的内底加一层造渣剂,然后放入25~30%的纯铜,接着放入45~55%的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再放入30~35%的纯铜,然后再放入剩余的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再将剩余的纯铜放在最上层,然后用木炭覆盖,启动感应加热,使炉料铸件加热熔化;

⑤将硼铜合金、铜铈合金和磷铜放在炉口边沿预热,待炉料熔清后,先将硼铜合金和铜铈合金压入铜液内,全部熔化后升温到 $1180 \sim 1200^\circ\text{C}$,将熔渣扒除,然后插入磷铜并进行搅拌,出炉浇注,得到所述高铜合金。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述纯铜的纯度为99.99%,纯硅的纯度为99.9%,纯锌的纯度为99.9%,纯锡的纯度为99.9%,纯铈的纯度为99.9%。

7. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述造渣剂层的厚度为10~15mm,所述造渣剂由60~70%的硼砂和30~40%的碎玻璃制成。

8. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述木炭的覆盖厚度为20~30mm。

一种铸胎珐琅用高铜合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合金,尤其涉及一种用于铸造珐琅胎坯的高铜合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 珐琅是一种将釉料附着在金属胎坯上的工艺品,而铸造珐琅属于珐琅器的一种。铸造珐琅的胎坯的壁较厚,属于厚胎坯,在铸造时需保证浇注过程中金属液能充型完整,以获得健全的珐琅胎坯。由于铸造珐琅的胎坯较厚,并且胎坯的不同部位的壁厚也有所差别,因此,必须保证熔融后的釉料与胎坯在加热和冷却的过程中保持同步的膨胀与收缩,如此才能使釉料牢固地粘附于胎坯上,且不会崩裂脱落。

[0003] 现有的铸造珐琅生产技术中,一般都是采用纯铜或铸造硅青铜来铸造珐琅胎坯。纯铜作为胎坯材料时,虽然纯铜与大部分釉料之间具有较好的热膨胀匹配性,但由于纯铜在熔铸过程中非常容易吸收氢和氧,且纯铜金属液的流动性不好;如此,会使铸造出来的胎坯质量差,还会使其出现气孔、氧化夹杂、皱皮、冷隔残缺或疏松等铸造缺陷;从而使胎坯上的釉料在烧制时容易发生鼓泡、蹦釉、变色等问题。而铸造硅青铜作为胎坯材料时,虽然在铸造性能方面得以改善,但是铸造硅青铜与釉料之间的热膨胀匹配性较差,容易出现釉层崩裂脱落的问题,而且铸造硅青铜的强度和硬度较高,难以对胎坯表面进行篆刻、铲纹等表面处理。

[0004] 现有技术的高铜合金都是用于工业领域的,不适用于珐琅器的制作。因此,亟需开发一种适用于铸造珐琅胎坯的高铜合金,以利于我国传统文化的传承与发展。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对上述现有技术的缺点,提供一种铸胎珐琅用高铜合金及其制备方法。本发明的高铜合金在铸造性能、耐蚀性能、表面处理性能以及与釉料之间的热膨胀匹配性和力学性能等方面都比纯铜和铸造硅青铜好,综合性能高,用本发明的高铜合金作为胎坯材料的珐琅器具有很好的效果。

[0006] 为达到其目的,本发明所采用的技术方案为:一种铸胎珐琅用高铜合金,其含有如下成分:铜、锌、硅、锡、铈及硼。

[0007] 进一步地,所述的铸胎珐琅用高铜合金由以下重量百分比的成分组成:铜96~98.4wt%、锌0.6~1.2wt%、硅0.4~1.0wt%、锡0.5~1.3wt%、铈0.05~0.1wt%、硼0.005~0.01wt%,余量为脱氧残留磷。

[0008] 本发明的高铜合金中,铜是基础元素,其含量高时有利于高铜合金与釉料之间的热膨胀匹配,也有利于高铜合金保持良好的导热性能、较低的硬度和良好的塑性。但是,当铜的含量高于99wt%时,高铜合金的铸造性能会恶化,容易出现气孔、氧化夹杂和冷隔残缺等铸造缺陷,影响胎坯与釉层的结合强度和珐琅器的外观效果。而当铜的含量低于95.5wt%时,高铜合金的硬度会增加,不利于对胎坯进行篆刻、铲纹等表面处理,也不利于

胎坯与釉料之间的热膨胀匹配,容易出现釉层崩裂脱落的问题。当铜含量在96~98.4wt%时,高铜合金的综合性能较好,使铸造出来的胎坯可满足珐琅器的制作要求,使珐琅器具有较好的品质。

[0009] 本发明的高铜合金中,锌的存在可进一步改善高铜合金的熔炼和铸造性能。锌的沸点较低,在熔炼过程中会产生较大的蒸气压,如此,有利于去除铜液中的气体,降低铸件出现气孔、氧化夹杂等缺陷的可能性。而且,锌还可以降低高铜合金的熔点,缩小其凝固的温度范围,提高高铜合金液的流动性和充填性能,有利于获得外形轮廓健全、内在组织致密的铸件。但是,当锌的含量高于1.5wt%时,高铜合金的热膨胀系数会明显增加,使其与釉料的热膨胀系数相差较大,不利于胎坯与釉层的结合;同时也会使高铜合金的耐蚀性能下降,因为锌的电极电位比铜的电极电位要低很多,而高铜合金在中性盐类溶液中容易产生电化学腐蚀,使得电位低的锌被溶解,电位高的铜则呈多孔薄膜残留在铸件表面,并与在铸件表面下的铜锌合金组成微电池,使其成为阳极而加速铸件腐蚀。当锌的含量低于0.4wt%时,高铜合金液的流动性下降,也会容易吸气氧化,使铸件表面容易产生气孔、氧化夹杂、冷隔等缺陷,这些缺陷会降低釉层的光学效果。当锌的含量在0.6~1.2wt%时,锌在高铜合金中的有益作用可得到充分发挥,且不会对釉层造成影响。

[0010] 本发明的高铜合金中,硅的添加可降低合金的熔点,改善合金液的流动性、铸造性和耐蚀性。但是,当硅的含量高于1.2wt%时,高铜合金的硬度会增加、塑性也会降低,不利于对其进行塑性加工;在烧制釉层后,胎坯表面会形成致密的二氧化硅薄膜,不利于胎坯表面着色,影响珐琅器的品质。当硅的含量低于0.3wt%时,高铜合金的铸造性能又会受到显著的影响,使铸件表面很容易出现严重的氧化发黑及气孔、砂眼、冷隔皱皮等铸造缺陷,影响釉层的外观效果和结合效果。当硅的含量在0.4~1.0wt%时,硅在高铜合金中的有益作用可得到充分发挥,且不会对釉层造成影响。

[0011] 本发明的高铜合金中,锡的添加可降低铜合金的熔铸温度,有利于铜合金的铸造成型。在大气中,含锡的高铜合金铸件的表面会覆盖形成一层致密的 SnO_2 薄膜,从而使得铸件具备良好的耐蚀性能。锡的含量越高,铸件表面的 SnO_2 薄膜就越厚、越致密,铸件的耐蚀性能就越强。同时,锡还能抑制高铜合金发生脱锌腐蚀,进一步提高其耐蚀性。此外,锡能溶入铜基固溶体中,对其起到固溶强化的作用,从而提高了高铜合金的强度和承载能力。但是,当锡的含量高于1.5wt%时,高铜合金的塑性会降低;当锡的含量低于0.4wt%时,高铜合金的铸造性能和耐蚀性能较差。当锡的含量在0.5~1.3wt%时,高铜合金的综合性能最好。

[0012] 铈可去除高铜合金中的杂质元素,净化金属液,提高铸件的质量,细化晶粒,改善高铜合金的力学性能、耐蚀性能和抗高温氧化性能。但是,当铈的含量高于0.12wt%时,在熔炼时会容易形成熔渣,也会恶化金属液的质量、降低金属液的流动性,还会降低铸件的塑性和加工性能。当铈的含量低于0.03wt%时,铈在高铜合金中的有益作用会受到局限。当铈的含量在0.05~0.1wt%时,铈在高铜合金中的有益作用可得到充分发挥,且不会对铸件的品质造成影响。

[0013] 硼加入到铜中,能填充到晶界和双空位处,阻碍晶界和双空位,减缓锌的选择性溶解,从而提高铜合金的耐蚀性。硼具有细化晶粒的作用,并能改善铜合金的力学性能。但是,当硼的含量高于0.015wt%时,会在高铜合金中形成硼化物夹杂,降低高铜合金的塑性和耐

蚀性。当硼的含量低于0.003wt%时,硼在高铜合金中的有益作用会受到局限。当硼的含量在0.005~0.01wt%时,硼在高铜合金中的有益作用可得到充分发挥,且不会对铸件的品质造成影响。

[0014] 优选地,所述的铸胎珐琅用高铜合金由以下重量百分比的成分组成:铜97.4wt%、锌0.9wt%、硅0.7wt%、锡0.9wt%、铈0.07wt%、硼0.007wt%,余量为脱氧残留磷。

[0015] 优选地,所述的铸胎珐琅用高铜合金由以下重量百分比的成分组成:铜96wt%、锌1.2wt%、硅1.0wt%、锡1.3wt%、铈0.1wt%、硼0.01wt%,余量为脱氧残留磷。

[0016] 优选地,所述的铸胎珐琅用高铜合金由以下重量百分比的成分组成:铜98.4wt%、锌0.6wt%、硅0.4wt%、锡0.5wt%、铈0.05wt%、硼0.005wt%,余量为脱氧残留磷。

[0017] 本发明所述的铸胎珐琅用高铜合金的制备方法,包括以下步骤:

[0018] ①准备原材料:选用纯铜、纯硅、纯锌、纯锡、纯铈、含硼5wt%的硼铜合金、以及含磷14wt%的磷铜为原材料;

[0019] ②制备中间合金:将感应炉内抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后充入工业纯氩,使炉内气压为 $0.8 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{Pa}$,在氩气保护下感应熔炼含硅10wt%的铜硅合金、含铈5wt%的铜铈合金、以及含锡10wt%的铜锡合金,在大气环境中采用木炭保护的方法感应熔炼含锌30wt%的铜锌合金;熔炼完毕后,将金属液浇注成粒状;

[0020] ③配料:根据高铜合金的成分要求进行配料,配料的原料为:纯铜、含锌30wt%的铜锌合金、含硅10wt%的铜硅合金、含硼5wt%的硼铜合金、含锡10wt%的铜锡合金、含铈5wt%的铜铈合金和含磷14wt%的磷铜;

[0021] ④采用分层布料的方法进行熔炼:先将石墨坩埚预热至 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,在石墨坩埚的内底加一层造渣剂,然后放入25~30%的纯铜,接着放入45~55%的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再放入30~35%的纯铜,然后再放入剩余的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再将剩余的纯铜放在最上层,然后用木炭覆盖,启动感应加热,使炉料铸件加热熔化;

[0022] ⑤将硼铜合金、铜铈合金和磷铜放在炉口边沿预热,待炉料熔清后,先将硼铜合金和铜铈合金压入铜液内,全部熔化后升温到 $1180 \sim 1200^\circ\text{C}$,将熔渣扒除,然后插入磷铜并进行搅拌,出炉浇注,得到所述高铜合金。

[0023] 本发明采用的含硼5wt%的硼铜合金和含磷14wt%的磷铜均为市售购买,本发明对其不作限制,其实施皆在本发明的保护范围之内。

[0024] 优选地,所述纯铜的纯度为99.99%,纯硅的纯度为99.9%,纯锌的纯度为99.9%,纯锡的纯度为99.9%,纯铈的纯度为99.9%。

[0025] 优选地,所述造渣剂层的厚度为10~15mm,所述造渣剂由60~70%的硼砂和30~40%的碎玻璃制成。

[0026] 优选地,所述木炭的覆盖厚度为20~30mm。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0028] (1)本发明的高铜合金的熔点范围为 $1068 \sim 1082.5^\circ\text{C}$,金属液凝固的温度范围小,铸造性能优良,不容易吸气氧化,容易获得优质的铸造珐琅胎坯;

[0029] (2)本发明的高铜合金与常规的珐琅釉料之间具有良好的热膨胀匹配性,且高铜合金的热膨胀系数略高于常规珐琅釉料的热膨胀系数,如此,可使烧制后的釉层内部形成

一定的压应力,从而提高了釉层的抗开裂能力,有利于釉层与珐琅胎坯的牢固结合;

[0030] (3) 本发明的高铜合金的颜色指数与纯铜的颜色指数接近,且具有纯铜的良好延展加工性能的优点;

[0031] (4) 本发明的高铜合金的退火态硬度为HV71-74,用其铸造而成的胎坯很适合进行篆刻、批花、镶嵌宝石等表面处理;

[0032] (5) 本发明的高铜合金的耐蚀性能显著优于纯铜的耐蚀性能,有利于改善珐琅器的装饰性能。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1的高铜合金的差热分析曲线图;

[0034] 图2为本发明实施例1的高铜合金的热膨胀曲线图;

[0035] 图3为本发明实施例1的高铜合金的塔菲尔曲线图;

[0036] 图4为纯铜的塔菲尔曲线图;

[0037] 图5为本发明实施例2的高铜合金的差热分析曲线图;

[0038] 图6为本发明实施例2的高铜合金的热膨胀曲线图;

[0039] 图7为本发明实施例2的高铜合金的塔菲尔曲线图;

[0040] 图8为本发明实施例3的高铜合金的差热分析曲线图;

[0041] 图9为本发明实施例3的高铜合金的热膨胀曲线图;

[0042] 图10为本发明实施例3的高铜合金的塔菲尔曲线图。

具体实施方式

[0043] 为更清楚地表述本发明的技术方案,下面结合具体实施例进一步说明,但不能用于限制本发明,此仅是本发明的部分实施例而已。

[0044] 实施例1

[0045] 本实施例1提供一种铸胎珐琅用高铜合金,其由以下重量百分比的成分组成:铜97.4wt%、锌0.9wt%、硅0.7wt%、锡0.9wt%、铈0.07wt%、硼0.007wt%,余量为脱氧残留磷。

[0046] 本实施例的高铜合金的制备方法,包括以下步骤:

[0047] ①准备原材料:选用纯度分别为99.99%的纯铜、99.9%的纯硅、99.9%的纯锌、99.9%的纯锡、99.9%的纯铈、市售含硼5wt%的硼铜合金、以及市售含磷14wt%的磷铜为原材料。

[0048] ②制备中间合金:将感应炉内抽真空至 2.5×10^{-3} Pa,然后充入工业纯氩,使炉内气压为 0.9×10^5 Pa,在氩气保护下感应熔炼含硅10wt%的铜硅合金、含铈5wt%的铜铈合金、以及含锡10wt%的铜锡合金。另外,在大气环境中采用木炭保护的方法感应熔炼含锌30wt%的铜锌合金。熔炼完毕后,将金属液浇注成粒状。

[0049] ③配料:根据高铜合金的成分要求进行配料,配料的原料为:纯铜、含锌30wt%的铜锌合金、含硅10wt%的铜硅合金、含硼5wt%的硼铜合金、含锡10wt%的铜锡合金、含铈5wt%的铜铈合金和含磷14wt%的磷铜。

[0050] ④采用分层布料的方法进行熔炼:先将石墨坩埚预热至350℃,在石墨坩埚的内底

加一层13mm厚的造渣剂(该造渣剂由65%的硼砂和35%的碎玻璃制成),然后放入27%纯铜块,接着放入50%铜锌合金、50%铜硅合金和50%铜锡合金,然后再放入33%的纯铜块,然后再放入剩余的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再将剩余的纯铜块放在最上层,然后用25mm厚的木炭层覆盖,启动感应加热,使炉料铸件加热熔化。

[0051] ⑤将硼铜合金、铜铈合金和磷铜放在炉口边沿预热,待炉料熔清后,先将硼铜合金和铜铈合金压入铜液内,全部熔化后升温到1190℃,将熔渣扒除,然后插入磷铜并进行搅拌,出炉浇注,得到所述高铜合金。

[0052] 经检测,本实施例的高铜合金的差热分析结果如图1所示,该高铜合金的始熔温度为1071.1℃、熔毕温度为1082.5℃,金属液的结晶间隔小,铸造性能优良,吸气氧化倾向小,有利于获得优质的铸造坯件。

[0053] 本领域技术人员应当知道,用于铜胎珐琅器的釉料一般为中低温釉料,在烧制完成并出炉冷却到500℃左右时,珐琅釉料层会开始玻璃化而产生收缩。本实施例的高铜合金的热膨胀系数变化曲线如图2所示,在室温至500℃之间,该高铜合金的平均热膨胀系数为 $22.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,比常用的珐琅釉料的热膨胀系数略高,如此,可使釉层内产生少量的压应力,从而避免釉层开裂,使釉层与高铜合金胎坯牢固结合。

[0054] 本实施例的高铜合金的颜色指数为 $L^*=85.85, a^*=12.43, b^*=19.58$,而纯铜的颜色指数为 $L^*=83.29, a^*=14.83, b^*=17.74$;由此可见,本实施例的高铜合金与纯铜的颜色接近,且高铜合金的亮度比纯铜的亮度更高。

[0055] 本实施例的高铜合金的退火态硬度为HV73,用其铸造而成的胎坯很适合进行篆刻、批花、镶嵌宝石等表面处理。

[0056] 本实施例的高铜合金在人工汗液中的极化曲线如图3所示,该高铜合金的自腐蚀电位为-0.27V、点蚀电位为-0.04V。而纯铜在人工汗液中的极化曲线如图4所示,纯铜的自腐蚀电位为-0.32V、点蚀电位为-0.23V,明显低于本实施例的高铜合金,说明本实施例的高铜合金的耐蚀性能明显优于纯铜的耐蚀性能。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例2提供一种铸胎珐琅用高铜合金,其由以下重量百分比的成分组成:铜96wt%、锌1.2wt%、硅1.0wt%、锡1.3wt%、铈0.1wt%、硼0.01wt%,余量为脱氧残留磷。

[0059] 本实施例的高铜合金的制备方法,包括以下步骤:

[0060] ①准备原材料:选用纯度分别为99.99%的纯铜、99.9%的纯硅、99.9%的纯锌、99.9%的纯锡、99.9%的纯铈、市售含硼5wt%的硼铜合金、以及市售含磷14wt%的磷铜为原材料。

[0061] ②制备中间合金:将感应炉内抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,然后充入工业纯氩,使炉内气压为 $0.8 \times 10^5\text{Pa}$,在氩气保护下感应熔炼含硅10wt%的铜硅合金、含铈5wt%的铜铈合金、以及含锡10wt%的铜锡合金。另外,在大气环境中采用木炭保护的方法感应熔炼含锌30wt%的铜锌合金。熔炼完毕后,将金属液浇注成粒状。

[0062] ③配料:根据高铜合金的成分要求进行配料,配料的原料为:纯铜、含锌30wt%的铜锌合金、含硅10wt%的铜硅合金、含硼5wt%的硼铜合金、含锡10wt%的铜锡合金、含铈5wt%的铜铈合金和含磷14wt%的磷铜。

[0063] ④采用分层布料的方法进行熔炼:先将石墨坩埚预热至400℃,在石墨坩埚的内底

加一层10mm厚的造渣剂(该造渣剂由60%的硼砂和40%的碎玻璃制成),然后放入25%纯铜块,接着放入45%铜锌合金、45%铜硅合金和45%铜锡合金,然后再放入35%的纯铜块,然后再放入剩余的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再将剩余的纯铜块放在最上层,然后用20mm厚的木炭层覆盖,启动感应加热,使炉料铸件加热熔化。

[0064] ⑤将硼铜合金、铜铈合金和磷铜放在炉口边沿预热,待炉料熔清后,先将硼铜合金和铜铈合金压入铜液内,全部熔化后升温到1180℃,将熔渣扒除,然后插入磷铜并进行搅拌,出炉浇注,得到所述高铜合金。

[0065] 经检测,本实施例的高铜合金的差热分析结果如图5所示,该高铜合金的始熔温度为1068.4℃、熔毕温度为1080.2℃,金属液的结晶间隔小,铸造性能优良,吸气氧化倾向小,有利于获得优质的铸造坯件。

[0066] 本领域技术人员应当知道,用于铜胎珐琅器的釉料一般为中低温釉料,在烧制完成并出炉冷却到500℃左右时,珐琅釉料层会开始玻璃化而产生收缩。本实施例的高铜合金的热膨胀系数变化曲线如图6所示,在室温至500℃之间,该高铜合金的平均热膨胀系数为 $23.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,比常用的珐琅釉料的热膨胀系数略高,如此,可使釉层内产生少量的压应力,从而避免釉层开裂,使釉层与高铜合金胎坯牢固结合。

[0067] 本实施例的高铜合金的颜色指数为 $L^*=83.02, a^*=10.41, b^*=18.46$,而纯铜的颜色指数为 $L^*=83.29, a^*=14.83, b^*=17.74$;由此可见,本实施例的高铜合金与纯铜的颜色接近。

[0068] 本实施例的高铜合金的退火态硬度为HV74,用其铸造而成的胎坯很适合进行篆刻、批花、镶嵌宝石等表面处理。

[0069] 本实施例的高铜合金在人工汗液中的极化曲线如图7所示,该高铜合金的自腐蚀电位为-0.26V、点蚀电位为-0.04V。而纯铜在人工汗液中的极化曲线如图4所示,纯铜的自腐蚀电位为-0.32V、点蚀电位为-0.23V,明显低于本实施例的高铜合金,说明本实施例的高铜合金的耐蚀性能明显优于纯铜的耐蚀性能。

[0070] 实施例3

[0071] 本实施例3提供一种铸胎珐琅用高铜合金,其由以下重量百分比的成分组成:铜98.4wt%、锌0.6wt%、硅0.4wt%、锡0.5wt%、铈0.05wt%、硼0.005wt%,余量为脱氧残留磷。

[0072] 本实施例的高铜合金的制备方法,包括以下步骤:

[0073] ①准备原材料:选用纯度分别为99.99%的纯铜、99.9%的纯硅、99.9%的纯锌、99.9%的纯锡、99.9%的纯铈、市售含硼5wt%的硼铜合金、以及市售含磷14wt%的磷铜为原材料。

[0074] ②制备中间合金:将感应炉内抽真空至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,然后充入工业纯氩,使炉内气压为 $1 \times 10^5\text{Pa}$,在氩气保护下感应熔炼含硅10wt%的铜硅合金、含铈5wt%的铜铈合金、以及含锡10wt%的铜锡合金。另外,在大气环境中采用木炭保护的方法感应熔炼含锌30wt%的铜锌合金。熔炼完毕后,将金属液浇注成粒状。

[0075] ③配料:根据高铜合金的成分要求进行配料,配料的原料为:纯铜、含锌30wt%的铜锌合金、含硅10wt%的铜硅合金、含硼5wt%的硼铜合金、含锡10wt%的铜锡合金、含铈5wt%的铜铈合金和含磷14wt%的磷铜。

[0076] ④采用分层布料的方法进行熔炼:先将石墨坩埚预热至300℃,在石墨坩埚的内底加一层15mm厚的造渣剂(该造渣剂由70%的硼砂和30%的碎玻璃制成),然后放入30%纯铜块,接着放入55%铜锌合金、55%铜硅合金和55%铜锡合金,然后再放入30%的纯铜块,然后再放入剩余的铜锌合金、铜硅合金和铜锡合金,然后再将剩余的纯铜块放在最上层,然后用30mm厚的木炭层覆盖,启动感应加热,使炉料铸件加热熔化。

[0077] ⑤将硼铜合金、铜铈合金和磷铜放在炉口边沿预热,待炉料熔清后,先将硼铜合金和铜铈合金压入铜液内,全部熔化后升温到1200℃,将熔渣扒除,然后插入磷铜并进行搅拌,出炉浇注,得到所述高铜合金。

[0078] 经检测,本实施例的高铜合金的差热分析结果如图8所示,该高铜合金的始熔温度为1072.1℃、熔毕温度为1082.4℃,金属液的结晶间隔小,铸造性能优良,吸气氧化倾向小,有利于获得优质的铸造坯件。

[0079] 本实施例的高铜合金的热膨胀系数变化曲线如图9所示,在室温至800℃之间,该高铜合金的平均热膨胀系数为 $23.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,与常用的珐琅釉料的热膨胀系数接近,具有较好的热膨胀匹配性,有利于釉层与高铜合金胎坯的牢固结合。

[0080] 本实施例的高铜合金的颜色指数为 $L^*=84.47, a^*=12.66, b^*=16.78$,而纯铜的颜色指数为 $L^*=83.29, a^*=14.83, b^*=17.74$;由此可见,本实施例的高铜合金与纯铜的颜色接近,且高铜合金的亮度比纯铜的亮度更高。

[0081] 本实施例的高铜合金的退火态硬度为HV71,用其铸造而成的胎坯很适合进行篆刻、批花、镶嵌宝石等表面处理。

[0082] 本实施例的高铜合金在人工汗液中的极化曲线如图10所示,该高铜合金的自腐蚀电位为-0.30V、点蚀电位为-0.08V。而纯铜在人工汗液中的极化曲线如图4所示,纯铜的自腐蚀电位为-0.32V、点蚀电位为-0.23V,明显低于本实施例的高铜合金,说明本实施例的高铜合金的耐蚀性能明显优于纯铜的耐蚀性能。

[0083] 综上所述,本发明的高铜合金的耐蚀性能显著优于纯铜的耐蚀性能,颜色指数与纯铜的颜色指数接近,热膨胀系数略高于常规珐琅釉料的热膨胀系数,与常规的珐琅釉料之间具有良好的热膨胀匹配性,可提高釉层的抗开裂能力,有利于釉层与珐琅胎坯的牢固结合。本发明的高铜合金的退火态硬度为HV71-74,用其铸造而成的胎坯很适合进行篆刻、批花、镶嵌宝石等表面处理。

[0084] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制。尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换,而未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

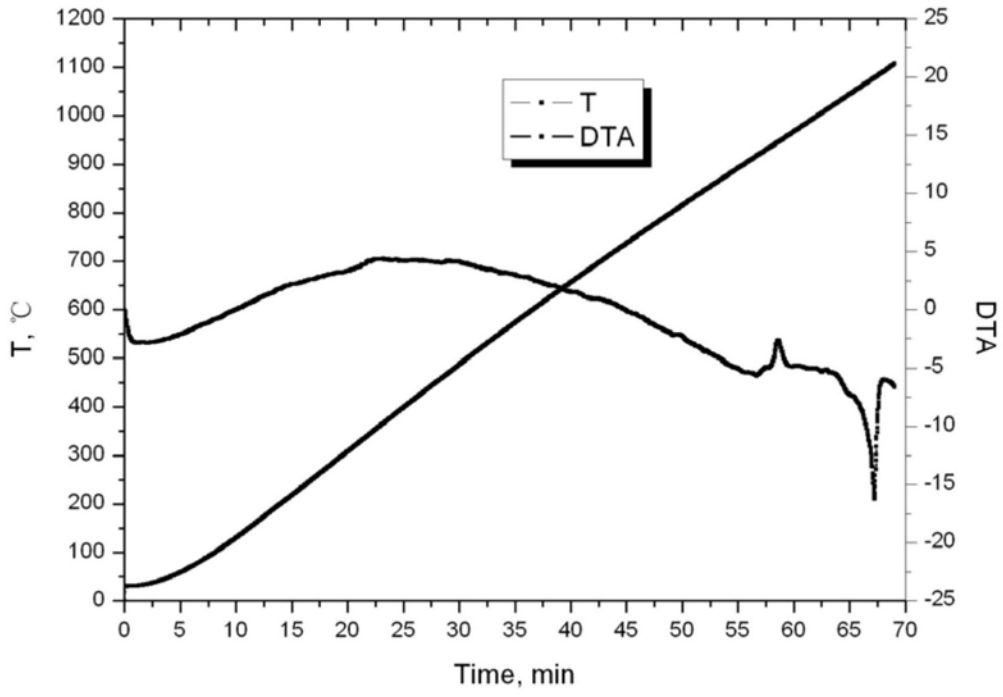


图1

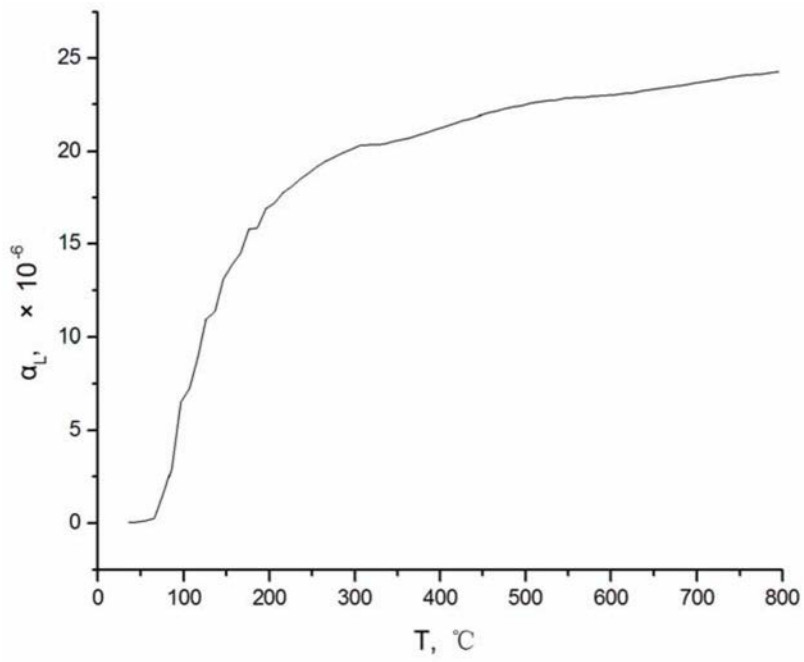


图2

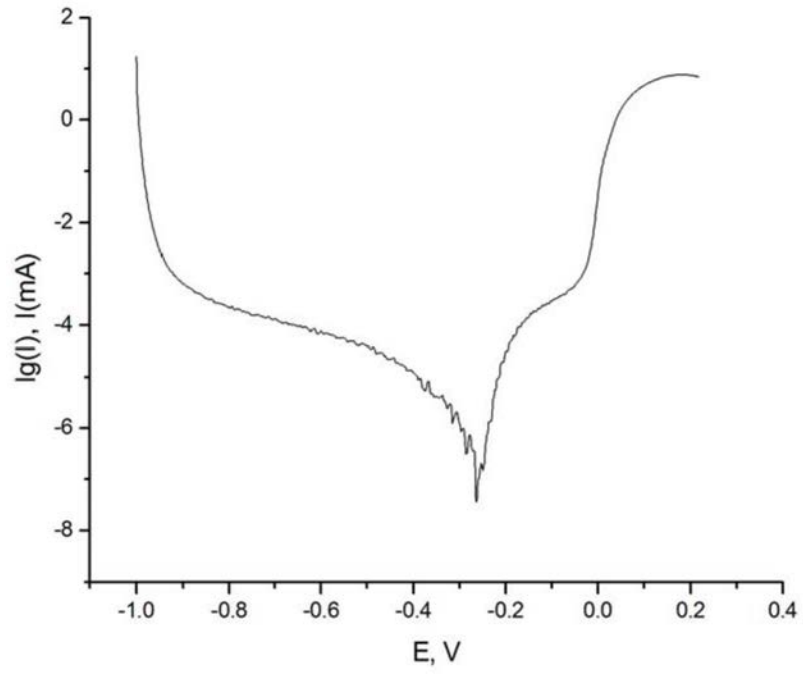


图3

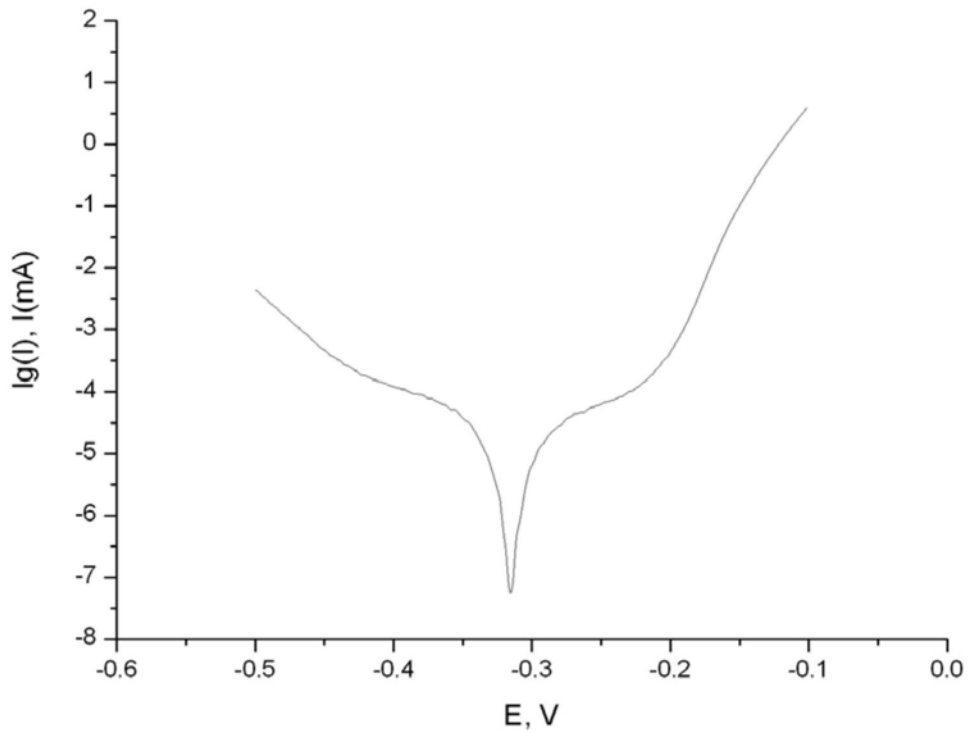


图4

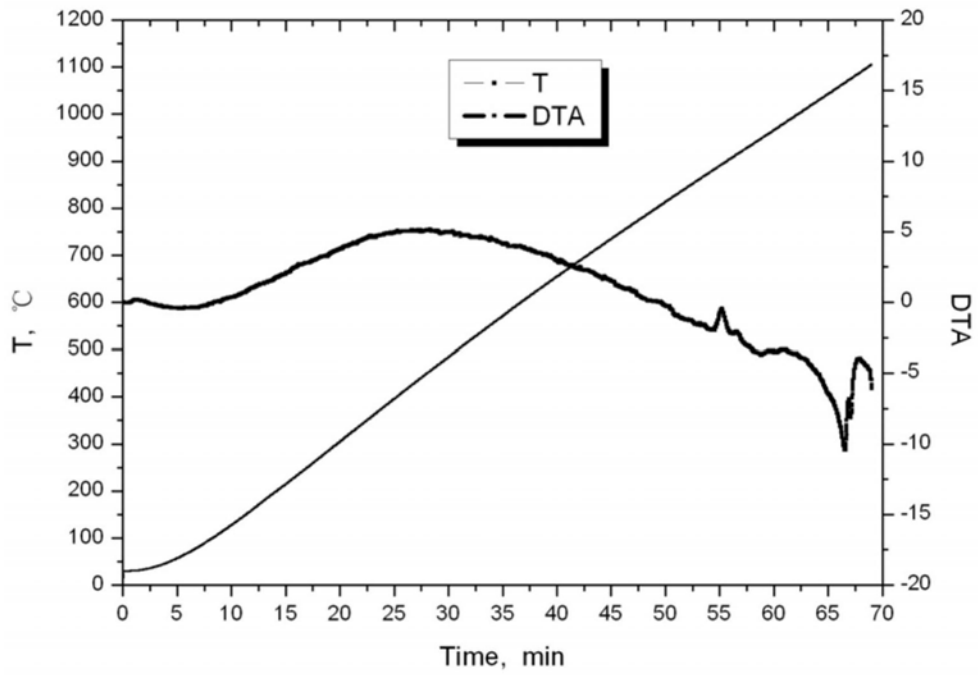


图5

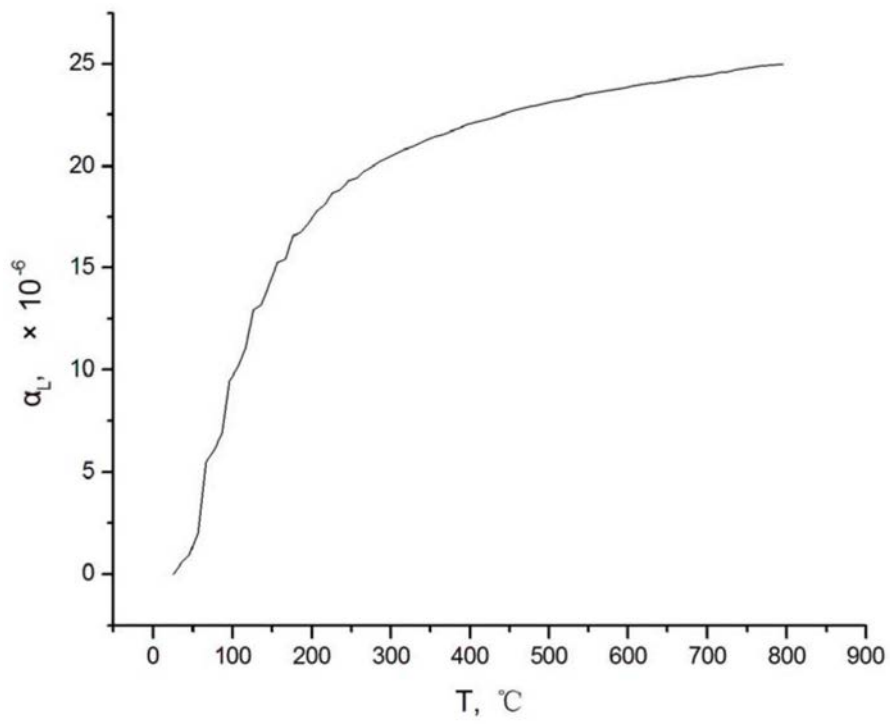


图6

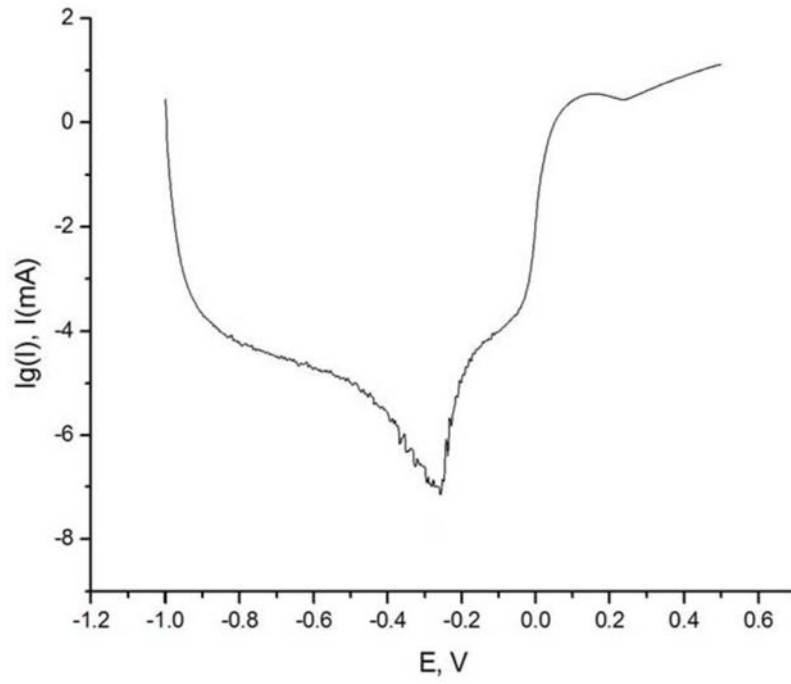


图7

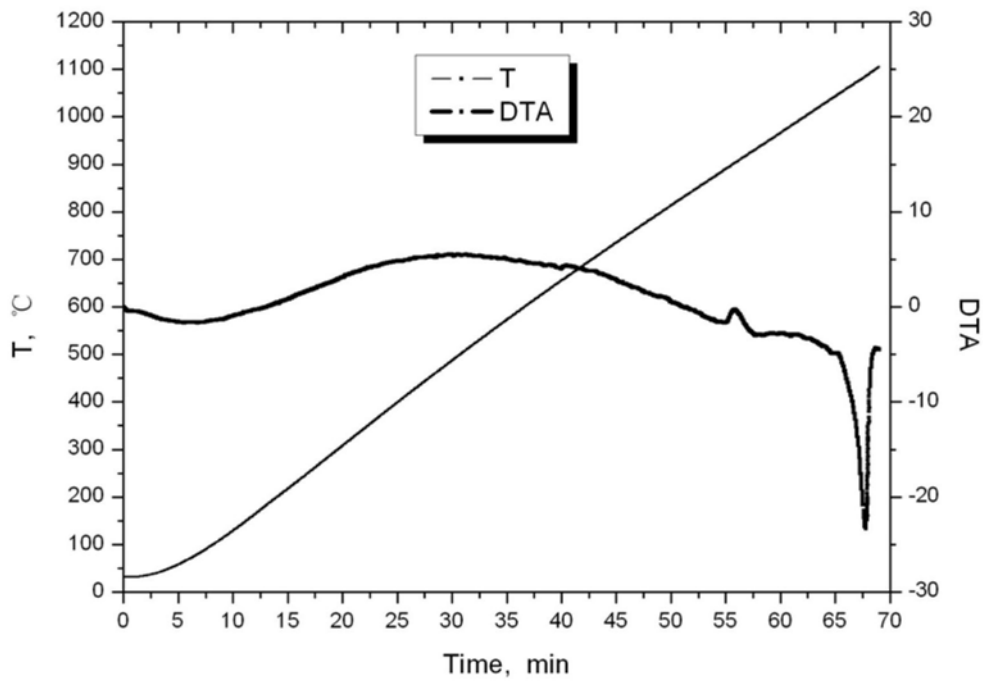


图8

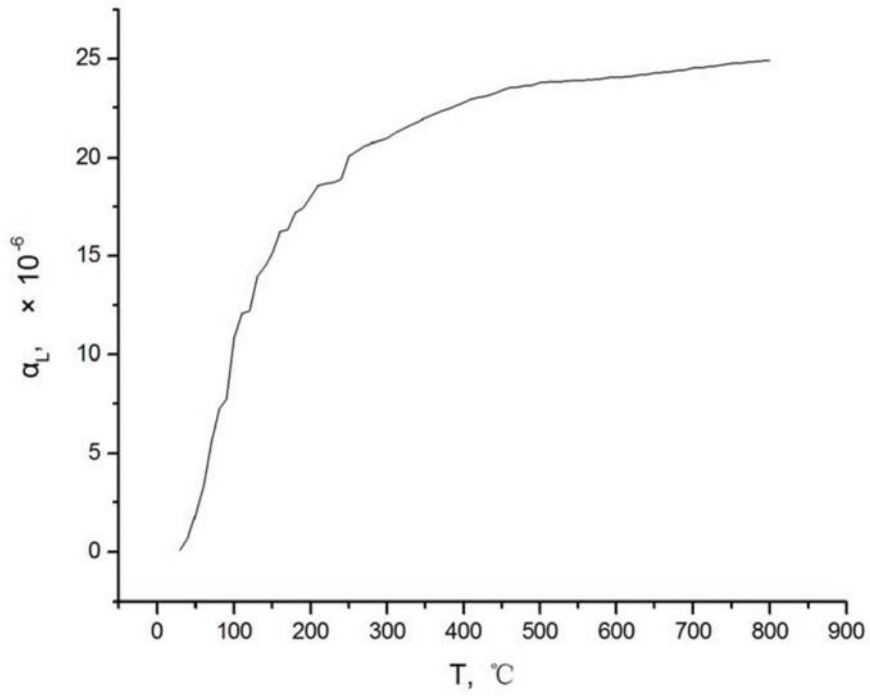


图9

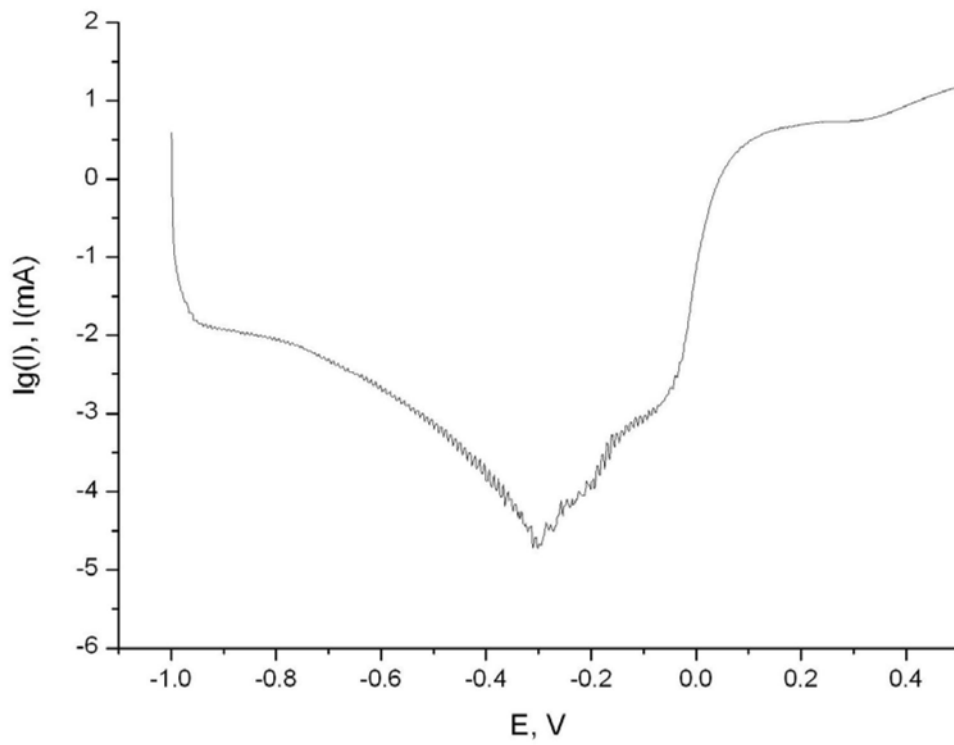


图10