

В. И. Куманин, В. Б. Лившиц



МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ



Владимир Игоревич Куманин

Виктор Борисович Лившиц

Материалы для ювелирных изделий

Аннотация

Рассмотрены основные металлические материалы, которые применяются в ювелирной технике, их структура и свойства. Подробно изложены литейные свойства сплавов и приведены особенности плавки драгоценных металлов и сплавов. Описаны драгоценные, полудрагоценные и поделочные камни, используемые в ювелирном деле. Приведены примеры уникальных ювелирных изделий, изготовленных мастерами XVI—XVII веков и изделия современных российских мастеров.

Книга будет полезна преподавателям, бакалаврам, магистрам и аспирантам, а так же учащимся колледжей и читателям, которые желают выбрать материал для изготовления ювелирных изделий в небольших частных мастерских.

Введение

Стремление к красоте, внутренней и внешней, всегда считалось неотъемлемой частью человеческой индивидуальности. В случае гармонии внутреннего мира и внешнего облика человека его индивидуальность становится особенно выразительной и притягательной.

Не последнюю роль в создании впечатляющего внешнего облика играют ювелирные украшения, чья история исчисляется уже несколькими тысячелетиями. Изготовление подлинного ювелирного украшения – это сложное искусство. Оно требует от мастера не только досконального знания материалов и технологий их обработки, но и в первую очередь самобытности, вкуса, чувства меры и такта. Особенно хочется обратить внимание читателя на два последних качества, ведь ювелирные изделия, как правило, дорогие. Но слова «богатство» и «красота» никогда не были синонимами. Мужчины, увешанные массивными золотыми цепями, и женщины, нанизывающие на каждый палец кольца с драгоценными камнями, редко в состоянии оценить истинную красоту тонкой работы ювелира. Они демонстрируют богатство. А о вкусе, чувстве меры и такта помнят едва ли.

Отечественные и зарубежные мастера-ювелиры IV–XX вв. создали подлинные шедевры искусства, полные великолепия и изящества. Лучшие из лучших получали право клеймить золотые и серебряные изделия. По клейму можно было узнать пробу металла, место и дату производства изделия, имя мастера. Во Франции и Германии изделия начали клеймить с XIII века, в Англии и Италии – с XIV, в России – с XV. Постепенно во всех крупных городах России появились ювелирные мастерские, каждая – со своим профессиональным почерком. Работы наших мастеров были уникальны, ими восхищались в Париже, Лондоне, Риме, Брюсселе и других городах мира.

В учебном пособии авторы, во-первых, рассказывают о металлах и камнях, используемых при изготовлении ювелирных изделий, – как и мастера-ювелиры, они начинают с выбора исходных материалов.

Во-вторых, авторы не только описывают, но и показывают большое количество прекрасных ювелирных и орнаментных изделий, созданных мастерами XVI–XVII вв., а также лучшие экземпляры современных ювелирных и орнаментных украшений из драгоценных металлов и камней, уже получившие признание как в России, так и за рубежом.

В-третьих, рассматривая процессы, протекающие в материалах в ходе изготовления ювелирных изделий, книга дает технические рекомендации, необходимые при их производстве и тиражировании.

В-четвертых, книга дополнена описанием литейных цветных и драгоценных сплавов, так как, анализируя ассортимент выпускаемых ювелирных украшений, авторы пришли к выводу, что большое количество изделий выполняется методами точного литья.

1. История развития ювелирного дела

Человек любил украшать себя и свое жилище исстари. В каменном веке для изготовления различных украшений служили такие материалы, как камень, дерево, кость, глина, раковины. Но уже тогда человек собирал и использовал природные самоцветные камни: горный хрусталь, сердолик, сапфиры, рубины и др.

Знакомство наших предков с металлами произошло несколько тысячелетий назад. Многие металлы встречаются в природе в виде крупных самородков. В некоторых случаях они имеют достаточно большие размеры. Так, в Северной Америке в прошлом веке нашли сросток медных самородков, вес которого превышал 400 т. Известны и крупные самородки золота (о них будет сказано ниже) и таких металлов, как олово, свинец и некоторые другие.

Все эти металлы применялись для изготовления украшений. В отличие от камней металлы легко деформируются, принимают любые формы; в отличие от глины – долговечны. А медь и золото, кроме того, красиво окрашены.

В Древнем мире наиболее широко применяли медь и впоследствии бронзу – сплав меди с оловом. Об этом говорят многочисленные ювелирные изделия, найденные в раскопках. В наиболее древних захоронениях кольца, подвески, браслеты выполнены из меди. По мере

развития техники изменяются и способы изготовления украшений. Если кольца, браслеты в самых ранних захоронениях сделаны непосредственно из самородков и несут следы грубой пластической деформации, то в дальнейшем человек научился их отливать. Древнейшая известная историкам отливка – медный топор – насчитывает шесть тысячелетий.

Литье – один из основных технологических способов получения изделий любой формы и размеров. Кроме того, в процессе плавки можно получать сплавы, т. е. металлы определенного состава. Период развития человечества, который называют медным веком, сменился веком бронзовым.

Чистая медь – пластичный мягкий металл. Она хорошо обрабатывается холодной пластической деформацией. Однако изделия из чистой меди также легко деформируются, покрываются окисной пленкой, царапинами, тем самым теряя свою привлекательность как украшения.

Сплав медь – олово (бронза) имеет ряд явных преимуществ. У него более высокие твердость и прочность, он меньше окисляется. Он прекрасно полируется, и зеркальная полировка сохраняется дольше.

Химический состав бронз различен. Наиболее старые бронзы содержали 1–1,5 % олова. Бронзовые предметы более позднего происхождения содержат уже от 4–5 до 15–16 % олова. Благодаря своим великолепным литейным свойствам бронза нашла широкое применение как самый распространенный сплав. Предметы из бронзы встречаются в раскопках повсеместно: в Европе, Африке, Азии, Америке.

В зависимости от назначения изделия и условий эксплуатации применяли сплавы разного состава. Так, для изготовления оружия применяли бронзу с 13–16 % олова. Эти сплавы имеют высокое сопротивление износу. Кроме того, у бронзы красивый цвет: с 8 % олова – красновато-желтый; с 10 % – оранжево-желтый; с 14 % олова – желтый. Поэтому она, а в дальнейшем латунь – сплав меди с цинком – использовались для имитации золота.

Примерно пять тысячелетий бронзу используют как наиболее удобный литейный сплав для создания художественных изделий (статуй, барельефов, перил, капителей колонн, орнаментов, люстр и др.). Бронза обладает высокой жидкотекучестью, невысокой усадкой, имеет невысокую температуру плавления, выдерживает разные виды обработки (ковку, чеканку, резание, гравировку), хорошо сопротивляется изнашиванию и истиранию.

Однако красивый натуральный цвет бронзы со временем изменяется. Естественное агрессивное влияние окружающей среды в течение столетий создает на ее поверхности плотную корочку продуктов химического воздействия, так называемую патину разных цветов – от светло-голубого и зеленого до коричневого и даже черного. Чаще всего благородная патина имеет малахитово-зеленые и зеленовато-голубые оттенки. Патина образуется в основном окислами (оксидами) и углекислотными солями металлов, входящих в бронзу. В промышленных городах сернистые соединения придают патине черный цвет.

Среди древнейших памятников из Египта, Междуречья и других стран Древнего Востока, хранящихся в музеях европейских стран, много художественных литых предметов из бронзы. Так, в одном из парижских музеев экспонируется бронзовая женская фигура канефоры (кариатиды) – произведение, созданное в Шумере за 2 тыс. лет до новой эры.

Художники Месопотамии уже в начале III тысячелетия до н. э. изготавливали литые бронзовые фигуры животных. В государстве Урарту (на территории Армянского нагорья) в этот же период древние мастера готовили художественные бронзовые отливки по восковым выплавляемым моделям. Древние греки при изготовлении художественных бронзовых изделий применяли ковку, штамповку, чеканку, волочение, тиснение, полировку, гравировку, инкрустацию, пайку, золочение, серебрение. В эпоху высшего расцвета греческой культуры, в середине I тысячелетия до н. э., созданы бронзовые статуи, красота которых поражает до сих пор. С древних времен бронзу применяли для изготовления денег.

Более двух тысячелетий (с конца IV тысячелетия до н. э. до начала I тысячелетия до н. э.) бронза была важнейшим материалом для изготовления оружия, инструмента, художественных изделий, украшений. Бронзовый век внес весомый вклад в развитие материальной культуры.

Несколько тысячелетий назад человек познакомился с золотом. Очевидно, это произошло в тот период, когда он открыл для себя и другие самородные металлы – медь, серебро, олово. Однако золото очень быстро заняло особое место в жизни людей.

Особые свойства золота: привлекательный цвет, устойчивость к коррозии, способность сохранять долгое время блеск – сразу выделили его из ряда металлов, известных человеку в то время. Золото повсеместно ценилось как драгоценный, благородный металл. Оно превратилось во всеобщий денежный эквивалент и остается им по сию пору. Во всех странах древней цивилизации золото скапливалось в сокровищницах царей, фараонов, императоров и богатых вельмож. Постепенно оно стало мерилем богатства и власти.

Первоначально добыча золота сводилась к поискам более или менее крупных самородков. В дальнейшем стали проводить промывку золотосодержащих песков и отделенные от пустой породы крупницы золота сплавлять в слитки.

Самой богатой страной считался Египет. Не случайно при раскопках захоронений египетской знати археологи находят много украшений и других золотых предметов. «Отблески золота вспыхнули всюду, чуть только брызнул первый луч... Золото на полу, золото на стенах, золото там, в самом отдаленном углу, где рядом со стеной стоит гроб, золото яркое и светлое, как будто бы оно только что вышло совсем новое из рук золотых дел мастера...» – писал один из участников первого проникновения в могилу неизвестного фараона, найденную в 1907 г. в Долине царей близ Фив, на левом берегу Нила.

Спустя 15 лет английский археолог Говард Картер обнаружил там же гробницу фараона Тутанхамона, правившего в XIV в. до н. э. Здесь сохранились бесценные произведения древнего искусства, многие из

которых сделаны из чистого золота. Мумия юного фараона покоилась в золотом гробу, весившем 110 килограммов. Необычайно красива маска Тутанхамона, выполненная из золота и разноцветных поделочных камней.

Но в могилы и склепы попадала лишь малая толика тех поистине неисчислимых богатств, которыми были окружены властители Древнего мира при жизни. Так, согласно легендам, царица Ассирии Семирамида, чтобы снискать себе милость богов, отлила из чистого золота их гигантские изображения. Одна такая статуя высотой около 12 метров весила 1800 талантов (около 30 т). Еще более грандиозной была статуя богини Реи: на нее ушло 8000 талантов чистого золота (почти 250 т). Богиня восседала на троне, по сторонам которого стояла «стража»: два больших золотых льва.

Примерно два с половиной тысячелетия назад появились первые золотые монеты. Родиной их стала Лидия – могущественное рабовладельческое государство, располагавшееся в западной части Малой Азии. Лидия вела обширную торговлю с Грецией и своими восточными соседями. Для удобства расчетов при торговых сделках лидийцы ввели в обращение золотую чеканную монету – статер, на котором была изображена бегущая лисица – символ главного лидийского бога Бассарея.

После завоевания Лидии персидским царем Киром монеты начали чеканить и в других странах Ближнего и Среднего Востока. Широкое распространение получили, например, дарики – монеты царя Персии Дария I, на которых он изображен стреляющим из лука.

Первые русские золотые монеты – гривенники и пятаки – появились в начале XVII в., выпущенные в обращение Василием Шуйским.

При императрице Елизавете Петровне появилась крупная золотая монета достоинством 10 рублей, получившая название «империал» в честь правительницы России, которая была явно равнодушна к золоту: после ее кончины во дворце осталось солидное наследство – множество больших и малых сундуков, набитых золотыми червонцами.

В природе золото находится в рассеянном состоянии в горных породах – рудах или россыпях в виде вкраплений порядка 100 мкм и мельче. Встречаются самородки массой до нескольких килограммов.

Самые большие самородки были найдены в Австралии в прошлом веке. В 1869 г. произошла встреча с «желанным незнакомцем», весившим 71 кг. А спустя три года обнаружили «плиту Холтермана», которая вместе с включениями породы весила 225 кг, примерно 100 кг из них приходилось на долю золота. Эти уникальные подарки природы не сохранились: оба самородка были переплавлены в слитки. Самый большой самородок золота в России весом 36 кг нашел в 1842 г. на Урале в бассейне реки Миасс, мастером Никифор Сюткин.

Самородное золото почти всегда содержит серебро (в массовой доле от 5 % до 30 %) и почти всегда – медь (в массовой доле до 20 %), изредка – металлы платиновой группы.

К золотосодержащим минералам относятся: самородное золото, электрум, медистое золото, теллурид золота – кор-нерит, калаверит, сильвинит и др. Различают коренные месторождения, где золото находится в виде включений в рудные тела, и россыпи. Последние образуются в результате разрушения коренных месторождений, выноса золота вместе с породой природными водами и отложения его в долинах рек и ручьев.

У древних народов, населявших Латинскую Америку, золото считалось священным металлом, металлом бога Солнца. Их властелины и жрецы придумали немало ритуалов, которые должны были свидетельствовать о нерушимой связи между властью сильных мира сего и богатством, дарованным им богами в виде золота. Один из таких ритуалов у ацтеков заключался в следующем. В предрассветный час вождя покрывали благовонным маслом, а затем по сигналу верховного жреца натирали золотой пудрой. Позолоченный вождь, восседая в окружении свиты на камышовом плоту, отправлялся в плавание по глади озера навстречу восходящему солнцу. Когда раскаленный диск поднимался из-за гор, начиналось торжественное омовение вождя, во время которого жрецы осыпали его из золотых кубков и чаш кольцами,

браслетами, кулонами и другими украшениями из золота. После этой процедуры ни у кого не должно было остаться сомнений в том, что их властелин – сын Солнца.

Документы сохранили сведения о шедевре вековой культуры инков – городе Куско, одном из богатейших городов Перу. Его украшением служил покрытый золотом храм Солнца. Стены и потолок центрального зала храма были отделаны золотыми листами, а на восточной его стороне сиял золотой диск – лик бога с глазами, выложенными из самоцветов. Когда первые лучи восходящего солнца падали на этот диск, загадочные глаза бога загорались разноцветными огнями. Потолок храма был весь усыпан ажурными золотыми звездами, стрекозами, бабочками, птицами, которые, словно невесомые, парили над людьми и были так великолепны, что их красота вызывала трепетное восхищение у всех, кто попадал туда. К храму примыкал золотой сад. Деревья, кустарники, птицы – все было искусно сделано из золота. В саду стояли золотые троны, на которых восседали изваяния сынов Солнца – Великих Инков.

Однако священный город Куско был варварски разграблен и полностью уничтожен испанскими конкистадорами под предводительством Франсиско Писарро. Ценнейшие творения древнейших инков переплавлялись в золотые слитки, удобные для транспортировки через океан.

Накопленное за много веков ацтеками, инками, майя и другими народами Нового Света золото широким потоком хлынуло в Европу. На протяжении двух столетий флотилии груженых золотом галионов ежечасно отходили от берегов Америки, держа курс на Тринидадский полуостров. Но, словно мстя завоевателям, океан не раз вырывал у них из рук награбленное золото и надежно скрывал его в своих пучинах.

По подсчетам историков, в Карибском море, например, покоятся останки примерно 100 галионов. Приблизительно столько же кораблей затонуло у юго-восточной оконечности Флориды. Багамские и Бермудские острова – кладбище более 60 испанских судов. Около 70 лежат на дне Мексиканского залива. И все они без преувеличения могут

быть названы золотыми. Так, галион «Санта-Роза» увлек за собой на морское дно груды золота и другие сокровища из дворца знаменитого Монтесумы. Всего, по мнению некоторых зарубежных специалистов, океан «позаимствовал» у человечества золота, серебра и прочих ценностей на несколько сотен миллиардов долларов.

Золото!.. Ни один другой металл не играл столь зловещей роли в истории. За право владеть им велись кровопролитные войны, уничтожались целые государства и народы, свершались тяжкие преступления.

Благодаря хитрости, проявленной золотых дел мастерами прошлого, все же малая часть уникального наследия мировой культуры сохранилась до наших дней в своем первоизданном виде. Так, близ Бангкока – столицы Таиланда – стояла неизвестно кем и когда привезенная огромная статуя Будды, выполненная, как казалось, из камня. Полвека назад на том месте решили построить завод по переработке древесины, в связи с чем изваяние необходимо было перенести. Когда его снимали с пьедестала, несмотря на принятые меры предосторожности, повредили, и в глубине образовавшейся трещины что-то заблестело. Руководители работ решили снять со статуи облицовку. Перед присутствующими предстал Будда, выполненный из чистого золота и весящий 5,5 т. Специалисты установили, что памятник насчитывает не менее семи столетий. Сейчас статуя хранится в знаменитом храме Золотого Будды.

Золото – один из самых тяжелых металлов. Именно это свойство позволило Архимеду уличить в мошенничестве ювелиров сиракузского царя Гиерона, изготовивших по его заказу золотую корону. Царь попросил ученого выяснить, из чистого ли золота сделана корона, или часть его заменена другим металлом. Архимед взвесил корону, а затем погрузил ее в воду и определил объем вытесненной воды. Разделив массу на этот объем, он получил плотность материала не 19,3 кг/см³, а меньшую. Это означало, что ювелиры присвоили часть золота, заменив его более легким металлом.

Чистое золото – очень мягкий и пластичный металл. Кусочек его со спичечную головку можно вытянуть в длину на несколько километров или раскатать в прозрачный голубовато-зеленый лист площадью 50 м². Если царапнуть ногтем по чистому золоту, на нем останется след. Поэтому золото, идущее на ювелирные украшения, обычно содержит так называемые лигатуры – добавки меди, серебра, никеля, кадмия, палладия и других металлов, придающих ему прочность и твердость.

Однако одно из самых важных свойств золота – его исключительно высокая химическая стойкость. На него не действуют кислоты и щелочи. Лишь царская водка (смесь концентрированных азотной и соляной кислот) способна растворить золото. Этим обстоятельством воспользовался однажды известный датский физик Нильс Бор. В 1943 году, спасаясь от гитлеровских оккупантов, он вынужден был покинуть Копенгаген. Но у него хранились две золотые Нобелевские медали его коллег – немецких физиков-антифашистов Джеймса Франка и Макса фон Лауэ (медаль самого Бора была вывезена из Дании раньше). Не рискуя взять медали с собой, ученый растворил их в царской водке и поставил ничем не примечательную бутылку подальше на полку, где пылилось много таких же бутылок и пузырьков с различными жидкостями. Вернувшись после войны в свою лабораторию, Бор нашел драгоценную бутылку. По его просьбе сотрудники выделили золото из раствора и заново отлили обе медали.

В настоящее время большая доля добываемого золота идет на изготовление ювелирных изделий, украшений, сувениров и зубных протезов.

«Второй высокий металл называется серебро, – писал М. В. Ломоносов, – цвет его столь бел, что, ежели серебро совсем чисто и только после плавления вымыто, а не полировано, то кажется издали бело как мел».

У многих народов серебро ассоциировалось с благополучием и радостью. Так, серебряная ложка символизировала успех. Украшения с изображением Луны – лунницы – считались священными и, по мнению их владельцев, обладали волшебной силой. Чаще всего их делали из

серебра. Лунницы, украшенные зернью, найденные археологами на Смоленщине в конце прошлого века, были выполнены русскими мастерами в X в.

Зернь – это мелкие серебряные или золотые шарики диаметром от 0,5 до 4 мм. Ими выкладывают плоский или рельефный узор, который иногда сочетают со сканью – узором из тонкой проволоки.

Еще с давних времен люди знают о волшебной очистительной силе серебра. На Руси был обычай «серебрить» новорожденного: при крещении или при первом купании малыша в воду опускали предмет или монету из серебра. Серебряной монетой освящались вновь вырытые колодцы. Научно доказано, что ионы серебра обеззараживают воду.

Из истории известно, что в 327 г. до н. э. Александр Македонский вторгся в Индию, но в его войске вспыхнула эпидемия желудочно-кишечных заболеваний. Это заставило полководца отказаться от дальнейших военных действий. Однако эпидемия не коснулась военачальников и самого Александра, которые в походе пользовались серебряной, а не оловянной посудой.

Раньше у состоятельных людей было такое понятие, как «фамильное серебро». За ним тщательно ухаживали и использовали исключительно в торжественных случаях. Так, более 3 тыс. предметов, выполненных в едином стиле, входило в сервиз графа Орлова. Общий вес серебряной посуды составлял около 2 т. Причем стоимость готового изделия во много раз превышала стоимость самого драгоценного металла, так как изготавливали его талантливые мастера и оно представляло собой ценное произведение декоративно-прикладного искусства.

Серебро хорошо обрабатывается резанием: гравировается, рубится, отпиливается. Пластичность чистого серебра настолько высока, что из 1 г металла можно с помощью волочения вытянуть проволоку длиной около 2 км. Тончайшая проволока из серебра – бить – применяется для серебряного шитья. Высокая пластичность серебра позволяет изготавливать из него листы толщиной в четверть микрометра. Это свойство используют для производства сусального серебра.

Серебро обладает самой высокой отражательной способностью. Поэтому с древнейших времен зеркала делали из металла, в том числе из серебра, отполированного до блеска. В современных зеркалах драгоценный металл наносится на стекло с обратной стороны очень тонким слоем по специальной технологии.

В X–XI вв. в художественной обработке серебра больших успехов достигли мастера Киевской Руси, о чем в своем трактате о технике ювелирного дела писал древний автор Теофил. Древнерусские мастера искусно применяли технику перегородчатой эмали, скани и зерни, чеканки и басмы, гравирования. Ими были созданы бесценные изделия из серебра с «припуском» черни.

Начиная с XII в. центром производства серебряных изделий стала Москва. В мастерских изготавливали серебряную посуду: братины, чарки, ковши, на которых гравировали надписи, узоры, орнаменты. Черневыми узорами украшали тарелки, стопы, чары, табакерки, оклады икон. Особенно славилось искусство серебряных дел мастеров древнего города Великого Устюга.

Начиная с 1840-х годов в русском декоративно-прикладном искусстве шел процесс создания национальной школы. Все чаще взгляд мастеров обращался к орнаментальному богатству и многокрасочности древнерусского прикладного искусства, что привело к формированию неорусского стиля.

В этой связи любопытно сравнить опыт двух российских центров по художественной обработке серебра – Санкт-Петербурга и Москвы. В Петербурге придерживались в основном западного направления, поскольку там работало немало европейских мастеров-серебряников и ювелиров. Петербургские мастера отличались высокой квалификацией, но не предложили принципиально новых художественно-стилевых решений. В Москве же яркое выражение получила национальная школа художественного серебра, и, кроме того, она способствовала развитию системы его производства. Так, если в XVIII – первой половине XIX в. серебряное дело в России было сосредоточено в руках отдельных мастеров-ювелиров или в небольших мастерских, работавших на заказ,

то вторая половина XIX – начало XX в. – время появления новых технологий, позволявших удовлетворять растущий спрос российского покупателя на вещи, созданные в неорусском стиле.

Все это способствовало возникновению и быстрому развитию отечественных ювелирных фирм. Как и российские художественно-промышленные выставки, которые регулярно проводились с 1829 г. Постоянная конкуренция и широкий рынок сбыта стимулировали поиск новых технологий и технических приемов работы с серебром, сохранение высокого художественного уровня продукции, чистоты отделки. Поэтому к сотрудничеству с ювелирными фирмами привлекали известных художников, скульпторов, на их предприятиях организовывали профессиональные учебные центры. Так, например, в фирме Сазанова (основанной в 1793 г. купцом Павлом Федоровичем Сазановым, владельцем мастерской по изготовлению серебряных изделий) работали Быковский, Витали, Клодт. В фирме Губкина (основанной в 1841 г. купцом и фабрикантом Иваном Семеновичем Губкиным) работал академик Бортников.

При фабрике золотых и серебряных изделий Павла Акимовича Овчинникова, основанной в 1853 г., была организована одна из крупнейших школ по подготовке художников и мастеров – исполнителей работ по серебру. Это позволило организовать выпуск сравнительно недорогих и качественных изделий, доступных широким слоям общества.

Многочисленность русских ювелирных фирм обеспечивала разнообразие художественных украшений и технологий обработки серебра. При этом каждая из фирм имела свое лицо. Так, фирма Постникова специализировалась на изделиях, выполненных в технике скани; фирма Овчинникова – на изделиях с эмалью; фирма Хлебникова – на имитациях в серебре других материалов; фирма Семенова – на изготовлении изделий, украшенных чернью; фирма Губкина – на чеканных работах по серебру; фирма Фаберже – на эмали по гильоширу.

Во второй половине XIX в. большую популярность приобрела мелкая пластика (скульптура малых форм), посвященная охотничьей тематике: сцены русской псовой и соколиной охоты, образ медведя –

символика России. Популярной стала и крестьянская тема: изображения пахарей, крестьян на празднике, отдыхающих и т. д. Народная тема нашла отражение в изделиях из серебра. Распространение получили пепельницы-лапти, солонки в форме берестяных туесков, подстаканники в форме деревенских рубленых изб, сухарницы, стаканчики в виде кадушек и т. д. Особый интерес вызывали изделия из серебра в сочетании с эмалью.

К началу XX в. русская художественная культура находилась в поиске новой эстетики, упрочнения стиля модерн. Ассортимент изделий из серебра в целом сохранил узнаваемость форм и декора вещей второй половины XIX в. Использовалось сочетание полудрагоценных или поделочных камней с горячими эмалями по скани. Новым приемом для украшения серебра в начале в. стала техника витражных (прозрачных) эмалей, придававшая изделиям изысканность.

Русское художественное серебро благодаря деятельности отечественных ювелирных фирм приобрело общеевропейскую известность, а школа русского художественного серебра стала явлением в европейском декоративно-прикладном искусстве.

Таким образом, хотя серебро и считалось вторым после золота благородным металлом, но по универсальности и разнообразию применения золото уступает ему первенство.

Развитие ювелирного художественного литья

История украшений, в частности литейных, уходит корнями в глубокую древность.

Наряду с эстетической функцией ювелирные украшения выполняли и другие задачи: служили амулетами и талисманами; были отличительными знаками власти и богатства; ими скрепляли или застегивали одежду, обувь, пояса; поддерживали прическу и т. д.

На территории России и Украины (Киевская Русь X–XI вв.) были найдены бронзовые и золотые украшения, свидетельствующие о том, что нашим предкам были известны процессы литья по выплавляемым моделям.

При Петре I появились ювелирные изделия из драгоценных металлов с драгоценными камнями, предназначавшиеся для украшения одежды знати. Появились небольшие портреты на эмали Екатерины I, Меншикова и др. Изделия выполнялись литьем и чеканкой, а затем украшались эмалью и драгоценными камнями.

В период правления Александра II (1870-е гг.) ювелирное дело претерпевает новый подъем. Появляются фирмы Фаберже, Овчинникова, Хлебникова. Они украшают предметы для церквей литьем, чеканкой, гильошировкой. Применяются глухие, оконные и опалесцирующие эмали. Скульптурные произведения Фаберже, отлитые фирмой Грачевых, пользовались большим успехом.

В производстве ювелирных изделий можно выделить четыре направления: ручное изготовление, литье, обработка металлов давлением и станочное. Ручное индивидуальное изготовление является основой развития как совершенных технологий, так и новых художественных направлений (стилей) ювелирного искусства. Кроме того, ни одна совершенная технология не обходится без образца, выполненного вручную. Следует отметить, что в ювелирной терминологии серийным производством считают выпуск изделий одного образца, в количестве более 200 штук, единичным производством – выпуск до 200 изделий. Индивидуальным (эксклюзивным) считается изготовление единственного экземпляра по рисунку (замыслу) автора.

Классификация и ассортимент ювелирных изделий

Общепринятая классификация ювелирных изделий – это объединение их в группы по назначению: личные украшения, предметы туалета, принадлежности для курения, предметы для сервировки стола, письменные принадлежности, принадлежности для часов (цепочки, браслеты, брелоки), сувениры. Классификация по назначению объединяет группы товаров, выполненных из разных материалов (драгоценных и недорогих) в различной технике (не только ювелирной).

Систематика по материалам.

1. Ювелирные изделия – изделия, изготовленные из драгоценных металлов с применением ювелирных камней и без них.

2. Художественные изделия из мельхиора и нейзильбера, изготовленные вручную с применением ювелирных камней и без них.

3. Ювелирная галантерея – литые и штампованные изделия, изготовленные из недрагоценных металлов с недорогими вставками и без них.

4. Изделия, изготовленные вырезанием из камня, – декоративные и художественные украшения из ювелирно-поделочных и поделочных камней с применением металлов и без них.

2. Литье как основной элемент изготовления сложнопрофильных ювелирных украшений

Способы изготовления художественных изделий из металлов весьма многообразны, а технология их производства может быть как простой, так и достаточно сложной.

Ювелирные украшения (кольца, серьги, броши и пр.) можно получать как методами литья заготовки с последующими штамповкой, отделкой и покрытием, так и только литьем с дальнейшей полировкой и эмалированием. Предметы сервировки стола получают из литой заготовки, прокаткой листа с последующей штамповкой, правкой и гальваническим покрытием. Изделия для украшения интерьера (вазы, шкатулки, фигурки и пр.) получают как точным литьем с последующими отделочными операциями, так и литьем заготовки с дальнейшей термообработкой, ковкой и отделочными операциями, например оксидированием.

Единственно возможным методом изготовления и тиражирования сложнопрофильных ювелирных и орнаментных изделий являются точные способы литья в разовые (разрушающиеся) формы, заполняемые литейными сплавами с принудительной заливкой, потому что при других технологиях, например ковке или штамповке, сложнопрофильные изделия невозможно извлечь из штампов и пресс-форм, применяемых в этих процессах.

К точным способам литья можно отнести литье по выплавляемым или выжигаемым моделям, литье в керамические формы, литье в гипсовые формы и литье в резиновые формы. Последний метод применяется для художественных украшений, изготавливаемых из сплавов, температура плавления которых не превышает 400–450 °С.

Таким образом, мы видим, что любой технологический процесс, как простой, так и сложный, начинается с получения литой заготовки или непосредственно ювелирного изделия. Сложнопрофильные отливки можно получать только литьем. Кроме того, литые изделия могут имитировать любую технику исполнения (монтировку, филигрань и т. д.)

Поэтому в дальнейшем будут рассмотрены деформированные и литейные сплавы на медной, алюминиевой, цинковой основах и сплавы драгоценных металлов, применяемые в ювелирном деле. Будет рассказано об особенностях их выплавки и термической обработки.

Наиболее универсальным способом получения ювелирных изделий служит метод литья по выплавляемым моделям (ЛПВМ). Он является развитием применявшегося с древних времен способа изготовления литых художественных и ювелирных изделий по восковым моделям. Советские археологи установили, что искусством литья бронзы по восковым моделям хорошо владели наши предки скифы, населявшие более 2500 лет тому назад Среднее Приднепровье, берега Черного и Азовского морей, Алтай и другие местности.

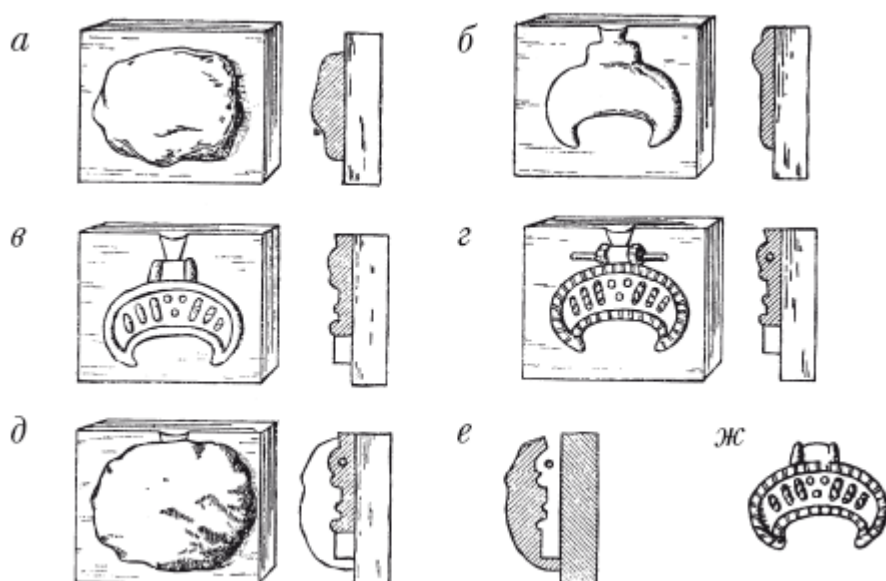


Рис. 2.1. Процесс изготовления украшений по восковой форме: а – на огнеупорную поверхность нанесен слой воска; б – воску придана форма будущей отливки; в – на плоскость восковой модели наложены валики из воска; г – на воск острием инструмента нанесен орнамент, в ушко продевают стержень – восковая модель готова; д – восковая модель залита жидкой глиной; е – воск расплавлен, на его место заливается металл; ж – готовая отливка (застежка-лунница).

Позже, в Древней Руси, медное, бронзовое и серебряное литье по восковым моделям производилось в большом количестве. Например, еще в VI–VII вв. и даже раньше литейщики, жившими в районе Днепра, отливали по восковым моделям различные украшения (подвески, височные кольца, браслеты, пряжки и др.). Ажурные литые изделия были недавно обнаружены при раскопках на Кавказе (в городе Гори и др.).

Процесс отливки украшений, применявшийся в те времена (восстановленный Б. А. Рыбаковым), показан на рис. 2.1. Применение восковых моделей подтверждается сложностью отливок, диктующих необходимость разрушения формы для извлечения отливки, тонким орнаментом на поверхности, как бы вырезанным резцом и, в особенности, отпечатками пальцев мастера, лепившего восковую модель, обнаруженными на некоторых литых изделиях.

В совершенстве технология литья по выплавляемым моделям была разработана в 1950-х гг. Характерно, что этому расцвету литья способствовали новые формовочные массы на основе этилсиликата, кристобалита, гипса, специальных резин и синтетических восков.

Суть технологического процесса литья по выплавляемым моделям

В пресс-формах изготавливают модели из воскоподобных материалов (наиболее распространенный вариант техпроцесса) и их компонуют в блоки моделей с литниковой системой. Затем готовят суспензию, состоящую из кремнийорганического жидкого связующего и пылевидного огнеупора. Суспензия послойно наносится на блок

моделей. Обсыпается зернистым огнеупором и отверждается. Число слоев определяется массой блока и колеблется от 3 до 15. Из полученной формы нагревом удаляют модельный состав, затем ее прокаливают при 800—1000 °С и в горячем состоянии заливают металлом. Отливки отделяют от литниковой системы, очищают в щелочной среде, термически обрабатывают и передают на окончательную отделку, включающую шлифовку, полировку, гальванические покрытия, эмалирование, чернение и пр. (материалы для эмалирования и чернения приведены в Приложении). Приведенный технологический процесс применяется для отливок из металлов и сплавов, температура плавления которых превышает 1100 °С, или для художественных отливок большой массы.

Ювелирные отливки из сплавов на медной, алюминиевой, цинковой основах, а также из серебра и золота выполняются эстрих-процессом, где операции проводят в несколько другой последовательности и применяют другие материалы. Пресс-формы, в которых изготавливают модели из воскоподобных материалов, выполняются из ласила, виксинта или резины. После того как изготовлены модели и получены блоки, их помещают в трубчатые опоки и заливают суспензией, состоящей из огнеупорных материалов (динаса или кристобалита), гипса и воды. После отверждения суспензии опоки помещают в муфельную печь и производят выплавку модельного состава. Затем форму прокаливают при 750–800 °С и заливают расплавленным металлом. Дальнейшие операции выполняются по приведенной выше технологии, за исключением выщелачивания. Удаление формовочной массы производится под струей воды (вспомогательные материалы, используемые при литье по выплавляемым моделям для сплавов с температурой плавления свыше 1100 °С и литье эстрих-процессом, приведены в Приложении).

В нашей стране этот вид литья получил развитие в 1968 г. Тогда были произведены закупки оборудования в ФРГ и Италии. Технология стала высокопроизводительной и экономичной, благодаря чему ювелирные изделия подешевели.

В производстве ювелирных изделий выделяют ручное, точное литье, прокатку в вальцах, штамповку и механическую обработку.

Точное литье по выплавляемым моделям позволяет существенно удешевить производство, копировать и тиражировать ювелирные изделия в любом количестве. Кроме того, механической обработки требуется меньше, и себестоимость изделия в целом оказывается значительно ниже, чем при использовании любого другого метода литья. Все это дает возможность быстро реагировать на изменение рыночной ситуации и обеспечивает литейным ювелирным изделиям большую конкурентоспособность. Поэтому возникает потребность механизации ювелирного дела – от ручной сборки до тиража, выполняемого точным литьем. Кроме того, необходимо специализировать технологические процессы изготовления ювелирных изделий и оснастить рабочие места специализированным оборудованием.

В наше время Россия в числе передовых стран – таких, как Италия, Германия, США, Израиль и Турция, – занимает одно из ведущих мест по производству ювелирной продукции.

3. Основы строения материалов

3.1. Структура вещества в твердом состоянии

В твердом состоянии большинство неорганических материалов (более 96 %) имеют кристаллическое строение, т. е. правильное, упорядоченное, периодическое расположение атомов, ионов или молекул в пространстве.

Характер расположения атомов, ионов или молекул в пространстве принято описывать с помощью кристаллической решетки. Если мысленно соединить центры тяжести атомов, ионов или молекул прямыми, то образуется пространственная решетка, в узлах которой находятся те частицы, из которых состоит вещество. Так как положение атомов в пространстве является периодическим, правильным, а следовательно, симметричным, то и кристаллическая решетка также будет обладать определенной симметрией.

Симметрией кристаллов называют их свойство совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах или при комбинации этих операций.

На рис. 3.1 показаны пример правильного, периодического расположения атомов в пространстве и кристаллическая решетка.

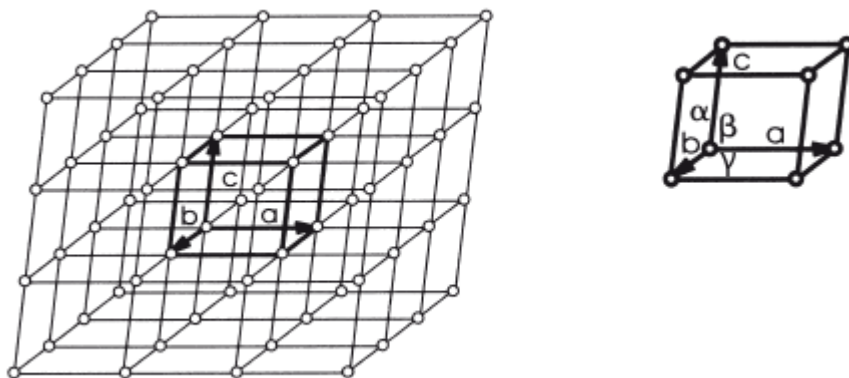


Рис. 3.1. Схема расположения атомов в твердом теле.

В кристаллической решетке можно выделить минимальный объем, с помощью которого описываются положение атомов и симметрия решетки в целом. Этот параллелепипед называется элементарной ячейкой.

Таблица 3.1

Варианты кристаллических решеток

Сингония	Примитивная	Базоцентри- рованная	Объемноцент- рированная	Гранецент- рированная
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклиная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$				
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная (ромбоэдрическая) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Ребро такого параллелепипеда называется периодом или параметром решетки. Величина параметра решетки соизмерима с размерами атома. Для металлов параметры решетки составляют 0,2–0,6 нм, в зависимости от размера атома и типа кристаллической решетки. Элементарные ячейки могут иметь прямые или косые углы, ребра

параллелепипедов могут быть равны друг другу или не равны, а следовательно, у них разная симметрия.

По симметрии формы элементарные ячейки, и соответственно кристаллические решетки, разделены на три категории: низшую, среднюю и высшую. Низшая категория содержит три сингонии: триклинную, моноклинную и ромбическую. Средняя – также три сингонии: тригональную, тетрагональную и гексагональную. Высшая категория включает одну сингонию – кубическую (табл. 3.1).

Свойства вещества зависят от природы тех частиц, из которых оно состоит, типа связи и ее энергии, а также от типа кристаллической решетки. Так, например, углерод в твердом состоянии существует в двух кристаллических формах: в виде графита с гексагональной решеткой и в виде алмаза с кубической решеткой. Возможность существования одного и того же вещества в нескольких кристаллических формах называется аллотропией или полиморфизмом. Этим свойством обладают некоторые металлы (олово, железо, титан, марганец и др.).

Любое вещество в природе может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. В подавляющем большинстве случаев в твердую фазу вещество переходит из жидкой.

Процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое называется кристаллизацией. В расплавленном, жидком состоянии металл не имеет правильного кристаллического строения. Однако расположение атомов не полностью хаотично. В жидкости имеются группы атомов с правильным расположением, характерным для кристаллической решетки данного вещества. Группы эти нестабильны из-за большой подвижности атомов. Они образуются, рассыпаются, распадаются, возникают в новых местах. Такие группы атомов служат зародышами кристаллов в процессе кристаллизации, происходит при температуре ниже температуры плавления. Эта температура является константой для каждого вещества. Так, например, температура плавления меди составляет 1083 °С, серебра – 960 °С и т. д. При температурах ниже указанных эти металлы пребывают в твердом состоянии.

Процесс кристаллизации начинается с зарождения мелких кристалликов – зародышей кристаллизации. Их образование носит случайный характер. Другими словами, возникновение кристалла может произойти в любой части объема жидкости. Одновременно формируется не один, а несколько кристаллов (в некоторых случаях множество). Скорость зарождения – это число кристалликов, появляющихся в единице объема в единицу времени.

Образованные кристаллики растут за счет присоединения атомов из жидкости. При этом грань растущего кристалла перемещается в сторону жидкой фазы. Линейная скорость перемещения грани растущего кристалла называется скоростью роста кристалла.

На рис. 3.2 приведен пример кристаллизации в схематическом виде. Скорость зарождения составляет 4 зародыша в секунду, скорость роста кристалла – 1 мм в секунду. За первую секунду в объеме образовалось 4 кристаллика (обозначены цифрой 1). За вторую еще 4 (обозначены цифрой 2), а ранее возникшие кристаллы выросли на 1 мм с каждой стороны. В следующую секунду образовалось еще 4 кристалла (обозначены цифрой 3), и выросли все, образованные ранее, и т. д.

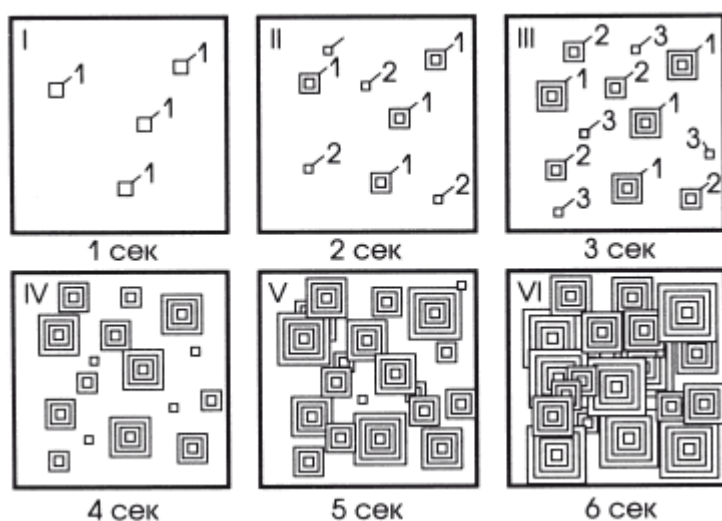


Рис. 3.2. Кинетика процесса кристаллизации.

Скорость зарождения – 4 зародыша в секунду; скорость роста кристалла – 1 мм в секунду. Наименее симметрична триклинная сингония, наиболее симметрична – кубическая.

Как видно из приведенной схемы, форма растущего кристалла остается правильной, пока он окружен жидкостью со всех сторон. Однако в ходе кристаллизации количество жидкой фазы уменьшается, кристаллы сталкиваются и рост их в сторону друг друга, естественно, прекращается. Кристалл продолжает расти в тех направлениях, в которых он соприкасается с жидкостью. В связи с этим кристалл теряет правильность формы.

Таким образом, структура металлов в твердом состоянии состоит из множества кристаллов неправильной формы.

Эти кристаллы называют зерном или кристаллитами, а саму структуру – поликристаллической.

Размер зерна металла зависит от скорости зарождения и скорости роста кристаллитов при кристаллизации. Чем выше скорость зарождения, тем меньше размер получаемого зерна. Чем выше скорость роста, тем оно крупнее.

В зависимости от состава жидкости при переходе ее в твердое состояние кристаллиты-зерна имеют разный состав. В частности, могут состоять из простого вещества – химического элемента, например чистого золота. Если расплав состоит не из одного, а из двух или более компонентов, то в результате кристаллизации возможны следующие виды взаимодействия:

1. Состав сплава таков, что соответствует химическому соединению. Тогда при кристаллизации все зерна однородны по составу, соответствующему этому химическому соединению, одинаковы по структуре. Так же как в случае кристаллизации чистого вещества, структура сплава однофазна.

2. Если в составе расплава присутствуют два или более компонентов, то в определенных случаях после кристаллизации состав всех зерен оказывается однородным и соответствует составу расплава. При этом структура всех зерен также одинакова и их кристаллическая решетка соответствует решетке одного из компонентов. Такое вещество называется твердым раствором. Например, при сплавлении золота и

серебра в любых пропорциях образуется твердый раствор этих компонентов. Твердые растворы наиболее характерны для металлических сплавов. Два металла образуют твердый раствор замещения: атомы одного компонента замещают атомы другого компонента в его кристаллической решетке. На рис. 3.3 а приведен пример такого твердого раствора. В узлах кристаллической решетки находятся не только атомы золота (они показаны светлыми кружками), но и атомы серебра – темные кружки. Количество узлов, занятых атомами серебра, соответствует составу сплава, т. е. концентрации серебра в нем. Так, если сплав содержит 20 % Ag и 80 % Au, то 20 % всех узлов кристаллической решетки заняты атомами серебра, а остальные 80 % – золота.

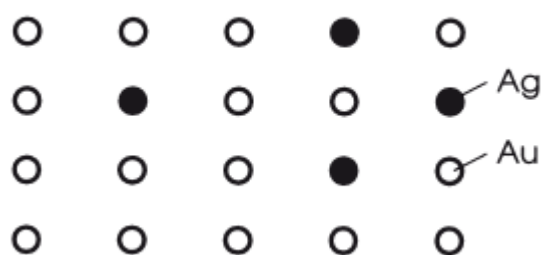


Рис. 3.3 а. Схема кристаллической решетки твердого раствора замещения.

Атомная концентрация Au: Ag = 80: 20.

Если атомы двух металлов мало отличаются по размерам (не более 13 %) и имеют одинаковые кристаллические решетки, то между ними образуются непрерывные твердые растворы. Это означает, что при любой концентрации компонентов структура сплава – твердый раствор. Пример такого взаимодействия – сплавы золота и серебра. Между этими двумя металлами существует неограниченная растворимость в твердом состоянии. Если атомы двух металлов значительно отличаются по размерам и металлы имеют разные кристаллические решетки, то они растворимы друг в друге ограниченно. Это значит, что твердый раствор существует только до определенной концентрации второго компонента.

При увеличении концентрации выше растворимости образуется химическое соединение.

Твердые растворы могут образовываться и на базе химических соединений. Так, например, кристаллы чистого корунда (оксида алюминия Al_2O_3) бесцветны и называются лейкосапфиром. Если часть атомов алюминия замещена хромом, то цвет кристалла становится красным – это рубин, если титаном, то синим – сапфир. Интенсивность окраски зависит от концентрации хрома или титана. Таким образом, рубин – это твердый раствор хрома в кристаллической решетке корунда Al_2O_3 , сапфир – твердый раствор титана в решетке корунда.

3. После кристаллизации состав зерен неоднороден: существуют зерна одного состава, имеющие определенное кристаллическое строение, и зерна другого состава со своим кристаллическим строением.

Такое происходит, например, при сплавлении меди и свинца. Их расплав представляет собой однородную жидкость, состав которой в любой точке одинаков. После кристаллизации часть зерен состоит из чистого свинца (100 % Pb), часть – из чистой меди (100 % Cu). Количество тех и других зерен определяется соотношением компонентов сплава. Так, если расплав состоял из 20 % Pb и 80 % Cu, то количество зерен свинца и меди будет находиться в пропорции 20: 80.

Приведенный пример является крайним случаем, и подобные ситуации, когда при кристаллизации образуются чистые компоненты, довольно редки. Чаще всего расплав кристаллизуется с образованием двух твердых растворов или твердого раствора и химического соединения.

В таком случае говорят, что сплав состоит из двух (если кристаллиты двух сортов) или из нескольких фаз. Под фазой понимается часть системы, имеющая определенный состав, строение и свойства.

Таким образом, структура большинства веществ, в частности металлов, в твердом состоянии образована множеством зерен-кристаллитов. Состав и кристаллическая решетка их могут быть одинаковы (однофазный сплав) или различны (двух- или многофазный

сплав). Размер этих зерен редко превышает доли миллиметра. Для металлов это 10—100 мкм.

Получение единичных кристаллов достаточно крупного размера – десятки миллиметров и более – довольно сложная техническая задача. Она решена для получения синтетических минералов – ювелирных камней.

Чтобы разобраться в материалах ювелирных изделий, полученных ковкой, штамповкой или методами литья, необходимо привести классификацию ювелирных материалов, поскольку в первую очередь от материала зависит общий вид изделия и его способ изготовления. Поэтому раздел 3.2 будет посвящен основам классификации ювелирных материалов.

3.2. Классификация ювелирных материалов

На рис. 3.36 приведен классификатор материалов, из которых изготавливаются ювелирные изделия. Наибольшее их количество выполняется из сплавов на медной основе и благородных металлов. В меньшей степени используются сплавы на алюминиевой основе и сплавы цинка. Однако для бижутерии, пуговиц, зажимов, пряжек, недорогой домашней утвари, накладок на подарочные папки и оружие и т. п. их значение остается доминирующим. Невысокая стоимость и привлекательный внешний вид, особенно после нанесения декоративных покрытий, обуславливают их широкое применение.

Ювелирные материалы

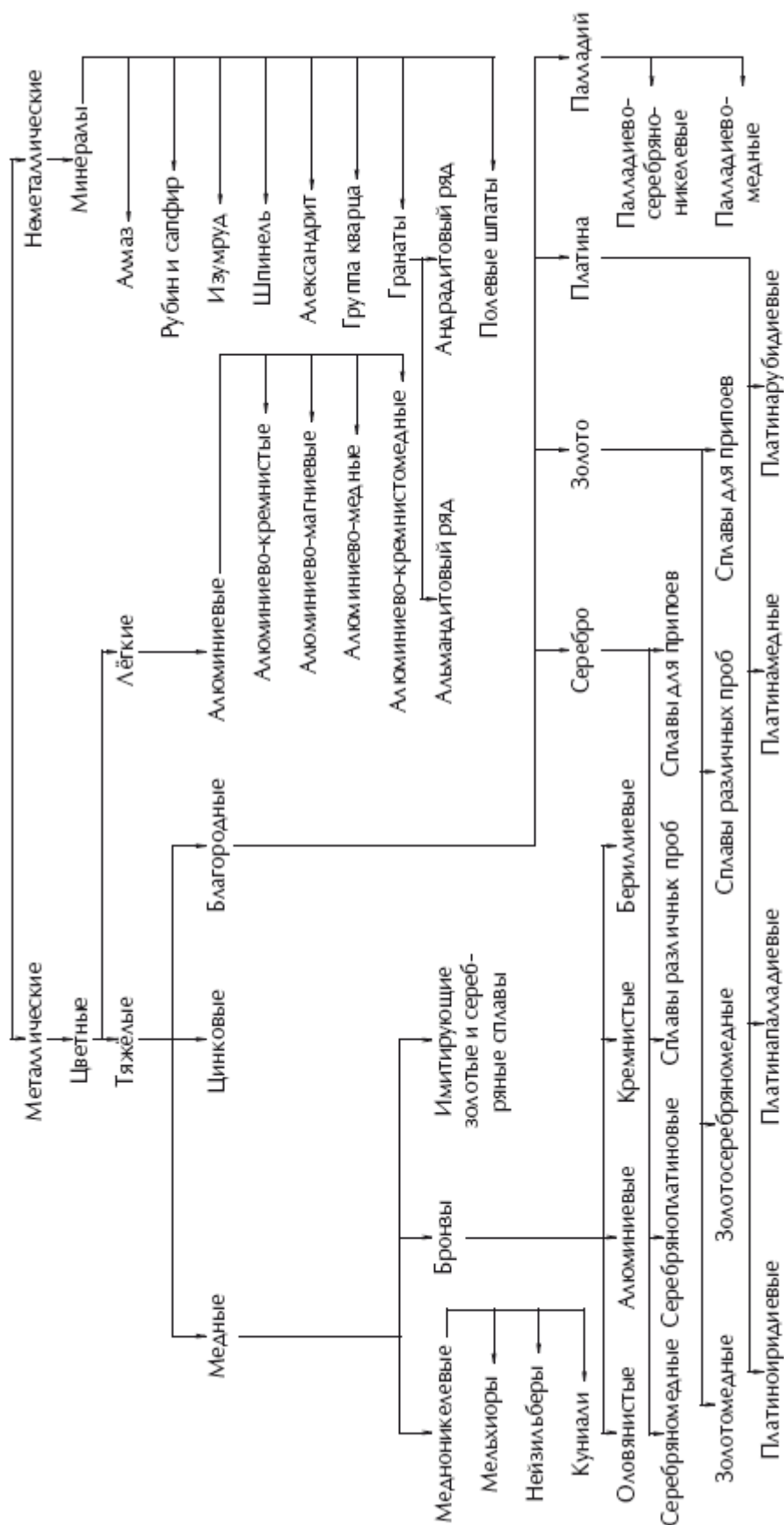


Рис. 3.36. Классификатор ювелирных материалов.

3.3. Диаграммы состояния ювелирных сплавов

В ювелирной технике применяются сплавы на основе благородных металлов: серебра, золота и платины. Это основные металлы. Для имитации золотых и серебряных сплавов используют некоторые сплавы на основе меди и алюминия. Они применяются только для изготовления дешевых изделий – бижутерии.

В зависимости от состава сплав может иметь различную структуру при комнатной температуре. Структурное состояние сплава, превращения при нагреве и охлаждении описываются диаграммами состояния.

Взаимодействие двух компонентов можно изобразить графически. Такое изображение называется диаграммой состояния или диаграммой равновесия. Диаграммы состояния строятся в координатах состав – температура. Они показывают связь между составом, температурой и фазовым состоянием, структурой сплава. Вид диаграммы состояния зависит от характера взаимодействия компонентов в твердом состоянии.

Для построения диаграммы состояния выбирают отрезок на оси абсцисс, который принимается за 100 % компонента (рис. 3.4). Тогда любая точка на этом отрезке соответствует составу сплава, содержащего $x\%$ компонента А и $100\% - x\%$ компонента В. Таким образом, если сплав содержит два компонента, то его состав определяется одной точкой на оси абсцисс. По оси ординат откладывается температура.

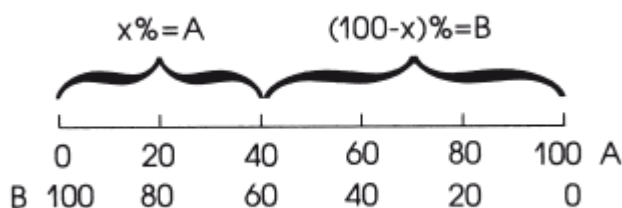


Рис. 3.4.

Графическое изображение состава двухкомпонентного сплава.

Между некоторыми металлами, применяемыми в ювелирной технике, образуется неограниченная растворимость в твердом состоянии. К таким системам относятся золото – серебро, золото – медь, платина – иридий. Диаграмма состояния для случая неограниченной

растворимости в твердом состоянии показана на рис. 3.5. На диаграмме состояния две линии. Верхняя отделяет область, в которой сплавы находятся в жидком состоянии, т. е. в виде расплава. Эта линия называется «линия ликвидуса». Таким образом, при температурах выше линии ликвидуса все сплавы золота и серебра представляют собой расплавленный металл.

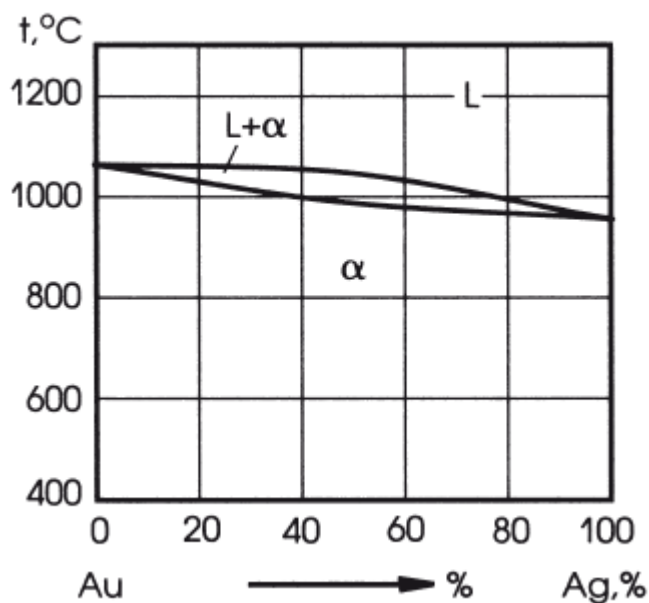


Рис. 3.5. Диаграмма состояния Au – Ag.

Нижняя линия на диаграмме называется «линия солидуса». При температурах ниже линии солидуса все сплавы в этой системе находятся в твердом состоянии. Их структура – твердый раствор золота и серебра. Между линиями ликвидуса и солидуса в сплавах в равновесии находятся две фазы – жидкость и кристаллы твердого раствора.

Кристаллизация сплава любого состава начинается при охлаждении его немного ниже линии ликвидуса. Разность между теоретической и реальной температурой начала кристаллизации называется степенью переохлаждения. В жидкой фазе зарождаются и растут кристаллы твердого раствора. Кристаллизация сплава происходит при понижении температуры и заканчивается при достижении температуры линии солидуса или несколько ниже.

Если скорость охлаждения сплава невелика, то в результате кристаллизации структура сплава представляет собой однородный твердый раствор, состав которого точно отвечает составу сплава.

Если скорость охлаждения достаточно высокая, то твердый раствор оказывается неоднородным. Это связано с особенностью кристаллизации твердых растворов при температурах, лежащих в интервале между линиями ликвидуса и солидуса. Например, при температуре 1000 °С (рис. 3.6) состав образовавшихся кристаллов твердого раствора определяется точкой А.

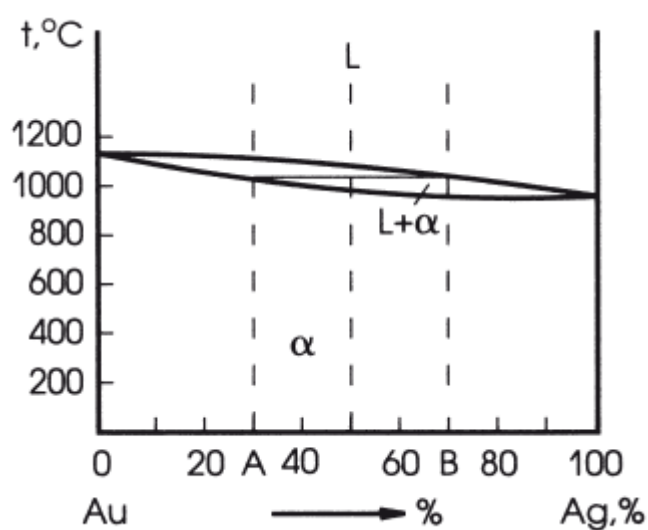


Рис. 3.6. Определение состава фаз по диаграмме состояния Au – Ag.

И при содержании в сплаве 50 % Au и 50 % Ag, в твердом растворе будет 70 % Ag и 30 % Au. В то же время в жидкой фазе находятся 70 % Au и 30 % Ag (точка В). При изменении температуры состав твердой фазы изменяется по линии солидуса, жидкой – по линии ликвидуса. Таким образом, при охлаждении, т. е. при изменении температуры, состав твердой фазы непрерывно изменяется.

Изменение состава происходит за счет перемещения атомов, т. е. за счет диффузии. В твердых телах подвижность атомов невелика, диффузия происходит значительно медленней, чем в жидкости. Если скорость охлаждения при кристаллизации достаточно велика, то выравняющая диффузия не успевает произойти и состав твердого

раствора оказывается неоднородным. В центральной части зерен, которая образовалась при более высоких температурах, повышенное содержание Ag, в периферийной части – повышенное содержание Au по сравнению с составом сплава. Это явление называется дендритной ликвацией. Чем шире интервал кристаллизации сплава, т. е. чем больше разница между температурами ликвидуса и солидуса, тем больше вероятность такого явления.

Неоднородность зерен сплава по составу – нежелательное явление для ювелирных сплавов. Такие сплавы сильнее корродируют, имеют неоднородные механические свойства и т. д.

Дендритную ликвацию можно устранить, если отжечь сплав при температурах на 50—100 °С ниже линии солидуса.

Диаграмму состояния, характерную для системы золото – серебро, имеют также сплавы системы золото – медь и платина – иридий. Кристаллизация сплавов в этих системах происходит аналогично сплавам золото – серебро.

Если два металла ограниченно растворимы в твердом состоянии, то вид диаграммы состояния изменяется. На рис. 3.7 показана диаграмма состояния медь – серебро. Эти два металла ограниченно растворимы в твердом состоянии. Твердый раствор меди в серебре обозначен α . Растворимость меди в серебре изменяется от 0,2 % при 200 °С до 8,8 % при 779 °С. Это максимальная растворимость. Растворимость серебра в меди (область β -раствора) изменяется от 0 % при 200 °С до 8,0 % при 779 °С.

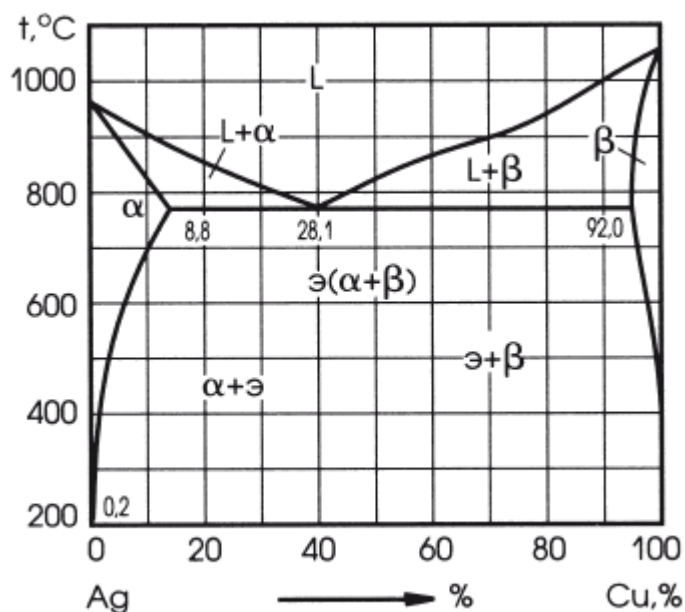


Рис. 3.7. Диаграмма состояния Ag – Cu.

Сплав, содержащий 28 % серебра, называется эвтектическим. Его кристаллизация происходит при постоянной температуре 779 °С. При этом из жидкой фазы кристаллизуются сразу два твердых раствора α и β . Процесс кристаллизации начинается с образования зародышей α -твердого раствора. Состав этих зародышей в равновесных условиях кристаллизации соответствует предельной растворимости серебра в меди, т. е. образующиеся кристаллы содержат всего 8,0 % серебра и 92,0 % меди. Иными словами, из жидкой фазы, которая содержала 28 % меди, образуется твердый объем, содержащий 92 % меди, т. е. медь выходит из жидкой фазы состав которой изменяется в сторону увеличения содержания в ней серебра. Обогащение жидкости серебром стимулирует зарождение кристаллов α -твердого раствора. Они зарождаются на уже имеющихся кристалликах β -фазы, и в дальнейшем оба кристалла α - и β -твердых растворов растут совместно. В результате такой кристаллизации структура сплава состоит из зерен двух видов, двух фаз: α -твердого раствора, содержащего 8,8 % меди и 91,2 % серебра, и β -твердого раствора, содержащего 8,0 % серебра и 92 % меди. Такая механическая смесь двух фаз, образующаяся из жидкости

при постоянной температуре и имеющая постоянный состав, называется эвтектикой.

Сплавы, содержащие от 8,8 до 28 % меди, называются доэвтектическими. Их кристаллизация начинается при температурах ниже линии ликвидуса с образования кристаллов α -твердого раствора. Так как эти кристаллы содержат больше серебра, чем жидкость, в жидком расплаве содержание серебра уменьшается, а следовательно, увеличивается содержание меди. Состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса, и при температуре 779 °С жидкая фаза имеет эвтектический состав, т. е. содержит 28,0 % меди. Таким образом, при температуре 779 °С все доэвтектические сплавы состоят из двух фаз: жидкого расплава, содержащего 28 % меди и 72 % серебра, и кристаллов α -твердого раствора меди в серебре. При этой температуре происходит кристаллизация жидкости с образованием эвтектики. Процесс эвтектической кристаллизации рассмотрен выше. В твердом состоянии все эти сплавы имеют следующую структуру: первичные кристаллы α -твердого раствора и окружающая их смесь кристаллов α - и β -твердых растворов – эвтектика.

Сплавы, содержащие более 28 % меди (от 28 до 92 %), называются заэвтектическими. Их кристаллизация происходит аналогично кристаллизации доэвтектических сплавов. Различие заключается в том, что в этих сплавах ниже температуры ликвидуса из жидкости выделяются кристаллы β -твердого раствора. Структура этих сплавов в твердом состоянии такова: первичные кристаллы β -фазы, окруженные эвтектикой.

При нагревании всех сплавов, содержащих от 8 до 92 % меди, плавление начинается при температуре 779 °С. Первой плавится эвтектика. При дальнейшем повышении температуры происходит плавление кристаллов α -фазы в доэвтектических сплавах или β -фазы в заэвтектических сплавах. Окончательный переход сплава в жидкое состояние соответствует нагреву до температуры линии ликвидуса. Как показывает опыт, при плавлении перегрев сплава выше линии ликвидуса не наблюдается.

4. Механические свойства сплавов

4.1. Основные механические свойства материалов

Изготовление ювелирных изделий – процесс многоступенчатый и начинается всегда с литья, т. е. получения сплава в жидком состоянии, заливки его в форму, кристаллизации. В отдельных случаях сплав используют в виде полуфабриката, например в виде проволоки. Тогда литье было проведено на заводе-изготовителе.

В процессе изготовления ювелирных изделий, например сканных, возникает задача пластической деформации сплава.

Пластическая деформация – это изменение размера и формы под влиянием внешних напряжений, которое сохраняется после снятия внешней нагрузки.

Под влиянием внешних усилий любое изделие может деформироваться. Если величина приложенных напряжений невелика, то после снятия нагрузки размер и форма изделия возвращаются к исходному состоянию. Такая деформация считается упругой. С увеличением нагрузки происходит пластическая деформация. Последняя стадия деформации – разрушение изделия.

Величина напряжений, которые может выдержать данное изделие без деформации и разрушения, зависит от механических свойств материала, из которого оно изготовлено. Стандартный способ определения механических характеристик (ГОСТ 1497-73) – испытание на растяжение цилиндрических образцов. Кривая растяжения, т. е. зависимость удлинения образца от приложенной силы, показана на рис. 4.1. До величины $R_{упр}$ образец деформируется упруго и после снятия нагрузки возвращается к исходной длине. Величина $R_{пц}$ называется пределом пропорциональности, т. е. характеризует максимальную нагрузку, до которой Δl пропорционально P . Различие $R_{пц}$ и $R_{упр}$ невелико, и им обычно пренебрегают.

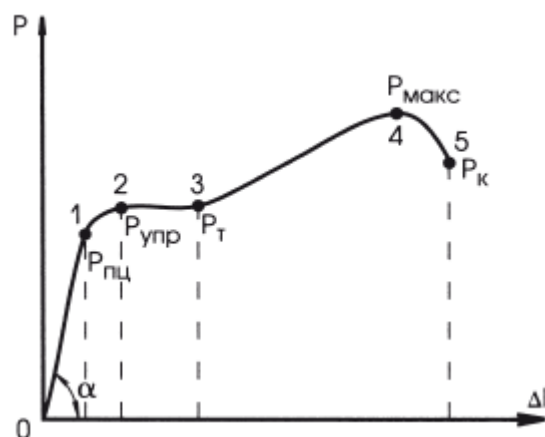


Рис. 4.1. Диаграмма растяжения металла.

P – растягивающая сила (нагрузка),

Δl – удлинение образца (деформация).

Нагрузка больше $R_{упр}$ вызывает необратимое изменение длины – происходит пластическая деформация. Величина $\sigma_{0,2}$ называется пределом текучести. Предел текучести – это условная характеристика. Это такое напряжение, которое вызывает в образце пластическую деформацию в 0,2 %. При достижении предела текучести пластическая деформация развивается без увеличения нагрузки. Однако для создания последующей пластической деформации необходим рост внешней нагрузки. После достижения $R_{макс}$ нагрузка на образец уменьшается, так как уменьшается площадь поперечного сечения образца. Образуется «шейка». В то же время напряжение (отношение силы, приложенной к образцу, к площади поперечного сечения) продолжает расти. Таким образом, можно отметить несколько стадий деформации материала под действием внешнего напряжения: упругая деформация (участок 0–2), текучесть (участок 2–3), упрочнение (участок 3–4) и разрушение (точка 5, соответствующая нагрузке P_k).

Основные характеристики прочности материала – предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел упругости $\sigma_{упр}$, предел прочности σ_v .

Предел упругости – максимальное напряжение, при снятии которого величина остаточной деформации не превышает тысячных долей процента. Предел прочности – временное сопротивление разрыву – максимальное напряжение, выдерживаемое образцом.

При выборе материала для изготовления ювелирных изделий эти характеристики играют немаловажную роль.

Высокий предел упругости и текучести обеспечивает неизменность формы и размера изделия при воздействии на него различных нагрузок. Высокий предел прочности препятствует разрушению изделия.

Одним из важных механических свойств материала является его твердость. Твердость – это способность материала сопротивляться пластической деформации при внедрении в него более твердого тела. Чем выше твердость материала, тем он лучше полируется до зеркально гладкой поверхности, меньше царапается в процессе эксплуатации, сохраняя внешний вид неизменным. Высокая твердость обеспечивает обычно и высокую износостойкость.

4.2. Механизм пластической деформации

Пластическая деформация осуществляется посредством сдвига внутри кристалла по определенным кристаллографическим плоскостям, которые называются плоскостями скольжения. Сдвиг в кристалле начинается при достижении внешним напряжением величины предела текучести. Так как зерна в образце ориентированы различно относительно внешнего напряжения, то пластическая деформация развивается в металле неоднородно. В первую очередь деформируются те зерна, которые ориентированы таким образом, что напряжение в их плоскости скольжения достигает величины напряжения сдвига. Форма зерна в результате многочисленных сдвигов изменяется. При этом, так как зерна взаимно связаны, происходит поворот соседних зерен, их ориентация относительно внешнего напряжения изменяется, и пластическая деформация распространяется на другие зерна. Постепенно все зерна металла деформируются, их форма изменяется, зерна вытягиваются в направлении приложенного напряжения. В кристаллической структуре металла возникают дефекты.

В результате пластической деформации изменяются механические свойства металла: прочность увеличивается, пластичность уменьшается. Это явление называется «наклеп».

Упрочнение металла при пластической деформации и уменьшение его пластичности ограничивает возможность дальнейшей деформации. Так, при волочении проволоки с уменьшением сечения при следующих проходах через фильеру возникают обрывы.

На рис. 4.2 показана зависимость прочности и пластичности латуни Л68 от степени пластической деформации. В качестве характеристики пластичности выбрано относительное удлинение, $\delta\%$, т. е. отношение прироста длины разрушенного образца к его первоначальной длине. Степень пластической деформации оценивается по отношению:

$$\text{с. п. д.} = (d_{20} - d_{2д}) / d_{20},$$

где с.п.д. – степень пластической деформации,

d_Q – диаметр проволоки до волочения,

d_d – диаметр проволоки после волочения.

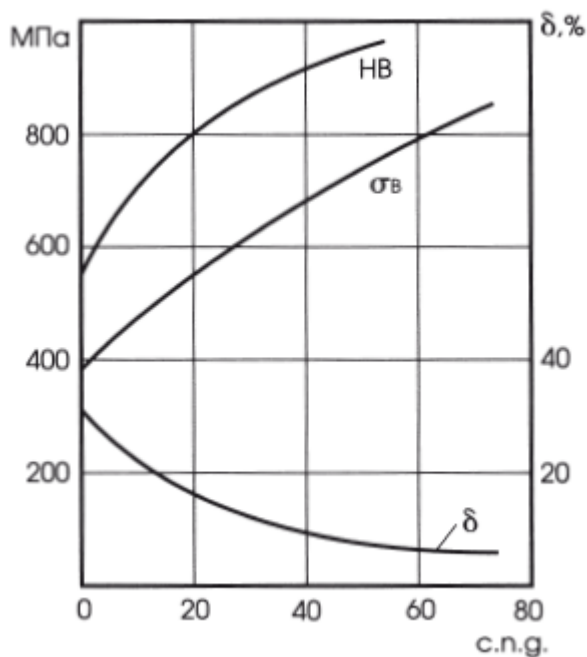


Рис. 4.2. Влияние степени холодной пластической деформации на твердость (НВ), прочность (σ_b) и пластичность ($\delta, \%$) латуни А68.

Упрочнение, вызванное предварительной пластической деформацией, можно снять нагревом деформированного металла. В процессе пластической деформации металл запасает энергию, и поэтому состояние его является неустойчивым. Однако при низких температурах

диффузия в металле не происходит, так как подвижность атомов в твердом теле мала. При нагреве металла подвижность атомов увеличивается и, начиная с определенной температуры, возникают самопроизвольное зарождение новых, недеформированных зерен и их рост.

Этот процесс называется рекристаллизацией обработки или первичной рекристаллизацией. Температуру, при которой начинается этот процесс, называют температурой начала рекристаллизации T_{nr} . С повышением температуры выше температуры начала рекристаллизации образование и рост новых зерен продолжается вплоть до того, как будет достигнута температуры конца рекристаллизации $T_{кр}$. Температура начала рекристаллизации зависит от множества факторов. В первую очередь она связана с природой самого металла, для чистого металла ее можно приближенно оценить по температуре его плавления:

$$T_{nr} = 0,3T_{пл} (K),$$

где $T_{пл}$ – температура плавления металла,

T_{nr} – температура начала рекристаллизации.

Коэффициент 0,3 приближенный и зависит от чистоты металла. Для особо чистых металлов он уменьшается до 0,25—0,15, для сплавов увеличивается до 0,6.

Температура начала рекристаллизации зависит также от степени пластической деформации и уменьшается с увеличением степени пластической деформации.

Образование новых недеформированных зерен и снижение внутренней энергии металла за счет уменьшения концентрации дефектов приводит к изменению механических свойств.

На рис. 4.3 показана зависимость прочности и пластичности холоднодеформированного железа от температуры отжига. Пластичность и вязкость металлов и сплавов существенно зависят от размера зерна. В свою очередь, размер зерна зависит от температуры рекристаллизационного отжига и степени предварительной пластической деформации. В процессе рекристаллизации обработки размер зерна

обычно уменьшается по сравнению с исходным, так как происходит влияние температуры отжига на прочность и пластичность холоднодеформированного металла.

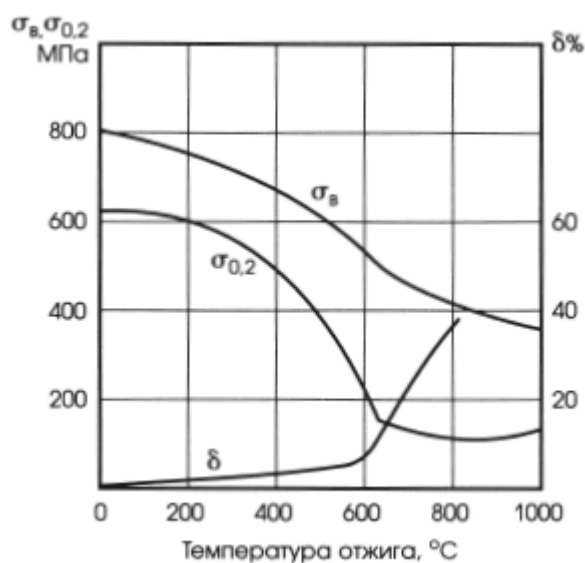


Рис. 4.3. Зарождение новых мелких зерен, которые не успевают вырасти к моменту окончания процесса.

С увеличением температуры выше температуры конца рекристаллизации зерно продолжает расти. Особенно интенсивно это происходит в чистых металлах. На размер зерна оказывает влияние также степень предварительной холодной пластической деформации. Чем выше степень деформации, тем меньше размер рекристаллизованного зерна.

Температура рекристаллизации обработки является физической границей между холодной и горячей пластической деформацией.

Пластическая деформация ниже этой температуры является холодной. При этом возникает упрочнение металла – наклеп. Пластическая деформация при температурах выше температуры рекристаллизации называется горячей. При горячей пластической деформации наклеп непрерывно снимается процессом рекристаллизации. После горячей пластической деформации упрочнения металла не наблюдается.

Выбор температуры рекристаллизационного отжига определяется составом сплава и степенью холодной пластической деформации. Обычно она устанавливается на 50—100 °С выше температуры конца рекристаллизации.

5. Технологические свойства сплавов

Под технологическими свойствами металлов и сплавов понимают способность металла подвергаться различным видам обработки. К технологическим свойствам металлов и сплавов относятся: литейные, ковкость, или деформируемость, в горячем и холодном состоянии, свариваемость, прокаливаемость и обрабатываемость резанием.

5.1. Литейные свойства

Литейные свойства двух- и трехкомпонентных сплавов можно оценить по положению их на диаграмме состояния. Закономерности изменения литейных свойств определяются при построении кривых состав – литейное свойство в совокупности с диаграммой состояния. К литейным свойствам сплавов можно отнести жидкотекучесть, линейную и объемную усадки, трещиностойкость, поверхностное натяжение, вязкость и др.

Жидкотекучесть – свойство, характеризующее способность расплавов заполнять литейные формы.

Влияние различных факторов на жидкотекучесть. Величина жидкотекучести непосредственно не связана с вязкостью и поверхностным натяжением жидкого металла, а определяется интервалом кристаллизации и совокупностью теплофизических свойств металлов: теплотой кристаллизации, теплоемкостью и теплопроводностью, вязкостью, окисляемостью. При этом теплота кристаллизации является основным фактором: чем больше теплота кристаллизации, тем выше жидкотекучесть. Минимумы и максимумы жидкотекучести (X) сплавов в зависимости от состава отвечают определенным участкам и критическим точкам на диаграммах состояния (рис. 5.1). Сплавы с широким интервалом кристаллизации, как правило, обладают минимальной жидкотекучестью, а максимумы на диаграммах

состав – жидкотекучесть соответствуют эвтектическим сплавам и химическим соединениям.

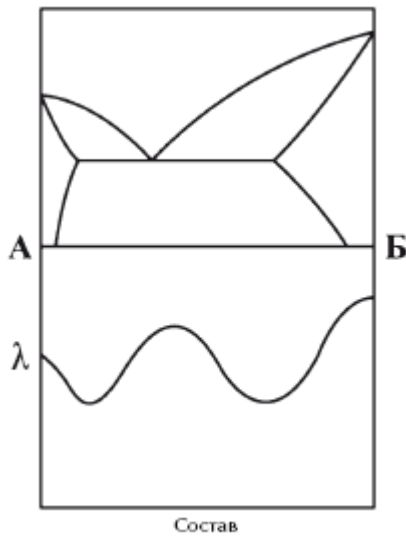


Рис. 5.1. Жидкотекучесть сплавов системы А-Б в зависимости от их состава.

Необходимо также учитывать размеры, форму кристаллов, образующихся в начальной стадии затвердевания сплавов, и теплоту их образования. Прослеживается следующая зависимость. Если первичные кристаллы растут в виде разветвленных дендритов, граница нулевой жидкотекучести, соответствующей температуре, при которой поток перестает течь, находится вблизи линии ликвидуса,

Если первичные кристаллы растут компактно и имеют небольшие размеры, то граница нулевой жидкотекучести тяготеет к линии солидуса, т. е. при выделении значительной части твердой фазы металл продолжает течь, что объясняется несвязанностью между собой выделившихся первичных кристаллов. Таким образом, увеличение размеров первичных кристаллов и образование ими разветвленной структуры снижает жидкотекучесть. Оценивая величину жидкотекучести, для получения более точных результатов необходимо также учитывать формы кристаллов, образующихся в начальной стадии затвердевания сплавов, и теплоту их образования.

На жидкотекучесть влияют также условия плавки и заливки, перегрев металла, насыщение металла посторонними включениями, условия подвода металла к форме.

Пробы для измерения жидкотекучести. Количественные значения жидкотекучести определяют по длине заполнения канала литейной формы с определенной площадью поперечного сечения.

Технологические пробы для определения жидкотекучести можно разделить на три вида:

- пробы, основанные на прекращении течения в сужающемся канале;
- пробы, основанные на прекращении течения вследствие кристаллизации металла в узком выходном канале;
- пробы, основанные на прекращении течения в длинном канале постоянного сечения вследствие охлаждения и кристаллизации.

К пробам первого вида (сужающийся канал) относятся клиновые пробы (рис. 5.2).

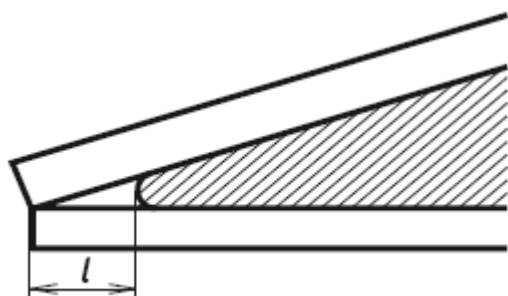


Рис. 5.2. Клиновая проба для определения жидкотекучести.

Показателем жидкотекучести в клиновой пробе является расстояние l между вершиной клина и закругленной вершиной затвердевшего металла.

Пробы второго вида – шариковые – можно использовать для определения жидкотекучести по весу вытекшего металла.

Мерой жидкотекучести в шариковой пробе, предложенной А. Г. Спасским (рис. 5.3), является диаметр отверстия, образующегося в отливке, залитой в металлическую форму 1 с вертикальным разъемом. Металл заливается через воронку 4 , поступает в полость формы через

литниковый канал 5, заполняет полость формы и подтекает в пространство между планкой (клином) 3 и шариком 2 диаметром 20 мм, но не заполняет все пространство, оставляя отверстие.

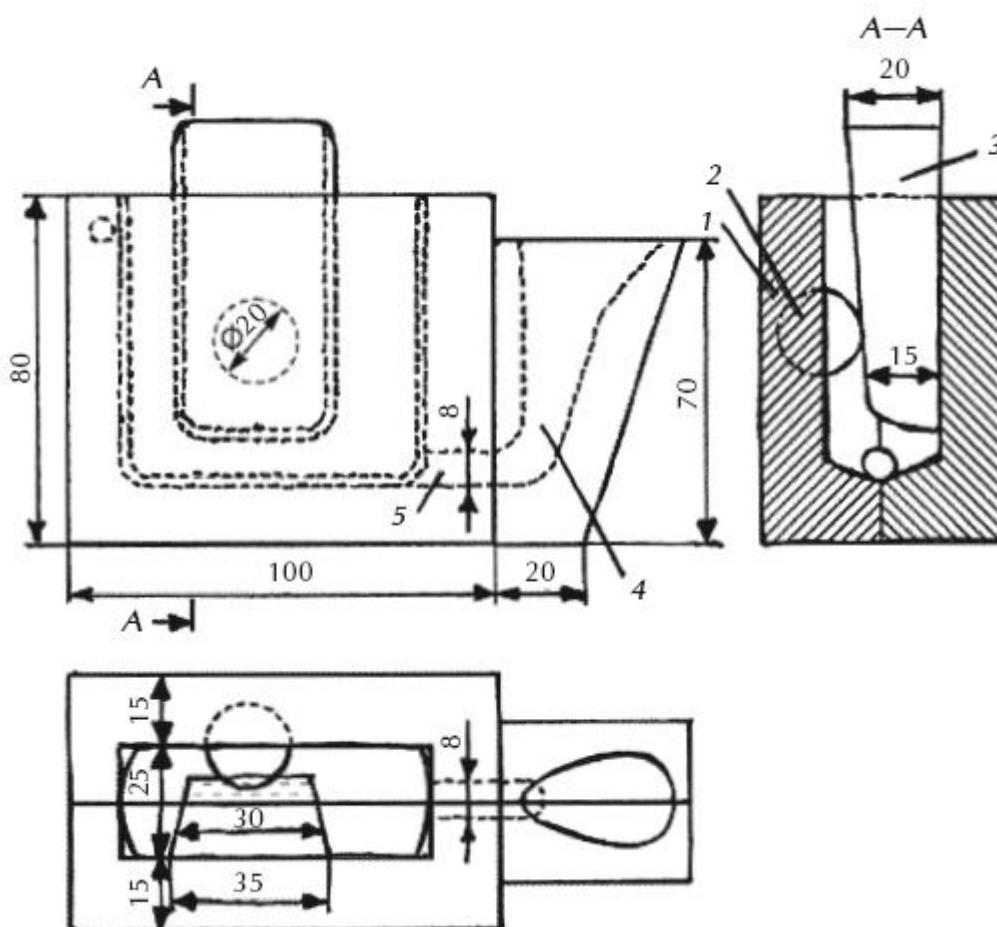


Рис. 5.3. Шариковая проба для определения жидкотекучести (по А. Г. Спасскому):

1 – полуформа; 2 – шарик; 3 – клин; 4 – воронка; 5 – литниковый канал.

Клиновые и шариковые пробы можно использовать для оценки заполнения тонких рельефов.

К пробам третьего вида относятся прямые, спиральные, U-образные, лабиринтные и винтовые.

Пробы этого вида дают более точные результаты с меньшим разбросом параметров. Показателем жидкотекучести является длина пути потока металла до остановки. Пробы третьего вида заливают гравитационным или вакуумным методом. К этому же виду можно

отнести пробы с несколькими каналами разной толщины, заполняемыми из общего центрального стояка.

Наибольшее распространение получили спиральные (рис. 5.4.) и U-образные (рис. 5.5) пробы с гравитационным заполнением. Испытание материала на жидкотекучесть заключается в заполнении спиральной или U-образной формы расплавленным металлом и определении длины полученной спиральной или U-образной пробы. На модели спирали и соответственно в форме имеются отметки через каждые 50 мм. Длина спирали (в спиральной пробе) или длина заполнившейся части вертикального канала диаметром 6 мм (в U-образной пробе), выраженные в миллиметрах, являются характеристикой жидкотекучести сплава в данных условиях.

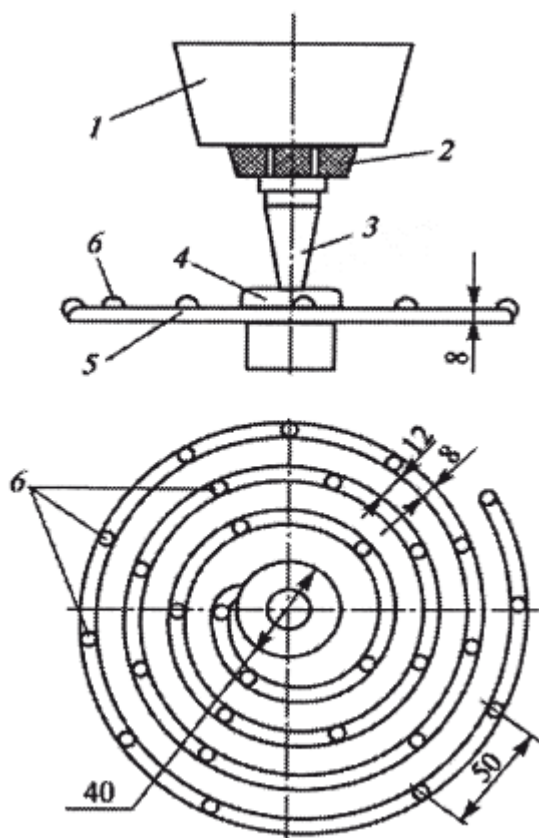


Рис. 5.4. Спиральная проба для определения жидкотекучести по Самарину-Нехендзи:

1 – чаша наросцалка; 2 – сетка, 3 – стояк, 4 – зумпф, 5 – бобышка спираль, 6 – выступы

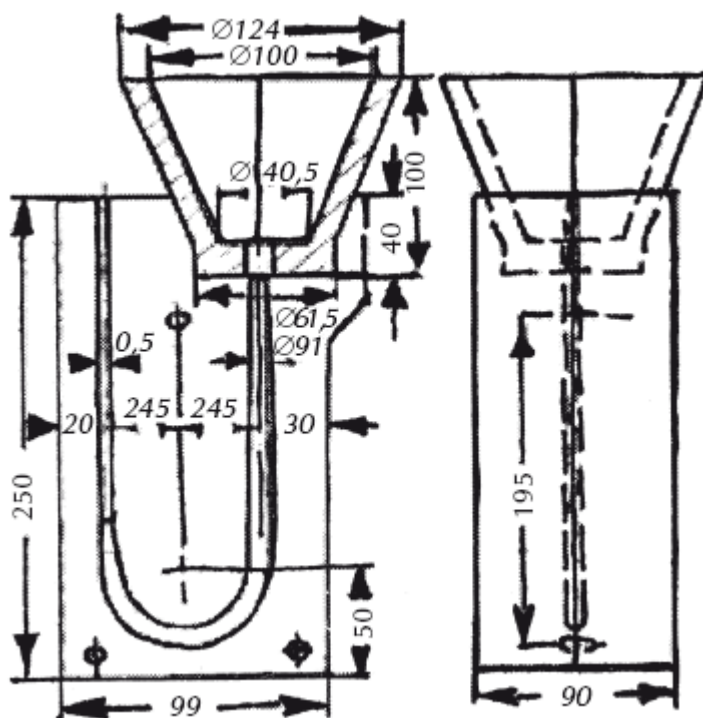


Рис. 5.5.

U-образная проба для определения жидкотекучести литейных сплавов.

Причем спиральная проба проводится для материалов с высокой жидкотекучестью (для чугунов, силуминов и т. д.), U-образная проба – для материалов, обладающих относительно низкой жидкотекучестью (для высоколегированных сталей, жаропрочных и тугоплавких металлов и сплавов).

При этом основным является определение условий остановки движущегося потока: выделение 20 % твердой фазы, образование на конце потока прочной твердой корочки, рост в канале литейной формы дендритов, препятствующих движению потока, накопление твердых кристаллов на конце потока.

Для обеспечения идентичных условий заполнения проб при сравнении жидкотекучести предложено различать два вида жидкотекучести: практическую и условную.

Практическая жидкотекучесть определяется в условиях постоянной температуры заливки (и, следовательно, неодинакового перегрева для всех сплавов данной группы). При этом можно оценивать влияние на

жидкотекучесть изменений химического состава сплава в цеховых условиях, при поддержании постоянной температуры в плавильном агрегате. Условная жидкотекучесть определяется в условиях одинакового перегрева над температурой ликвидуса. Данный вид пробы получил наибольшее распространение.

Заполняемость

Способность расплава не только заполнять форму, как в случае жидкотекучести, но и способность заливать тонкий рельеф поверхности формы, например черты лица, складки одежды, тончайший орнамент украшений, называется **заполняемостью**.

Заполняемость характеризует способность металлов и сплавов давать особо тонкие сечения отливок, где в значительной степени проявляется действие капиллярных сил.

Заполняемость форм металлом зависит от комплекса технологических факторов, характеризующих условия заполнения формы. Составляющими этого комплекса являются жидкотекучесть металла, теплопроводность формы и ее температура, конфигурация будущей отливки и ее расположение в форме, конструкция литниковой системы и др.

Заполняемость формы расплавом обусловлена рядом факторов: 1) поверхностным натяжением сплава и смачиваемостью формы; 2) вязкостью сплава, связанной с его теплофизическими свойствами; 3) температурным интервалом кристаллизации; 4) формой и размерами первичных кристаллов; 5) склонностью сплава к пленообразованию; 6) теплофизическими свойствами формы; 7) способом заливки металла (стационарный или центробежный); 8) конструктивными особенностями литниковой системы; 9) наличием газов в форме и условиями ее вентиляции.

Очевидно влияние смачивания расплавом формы на ее заполняемость, а именно чем больше угол смачивания, тем лучше заполняемость.

Весьма эффективным способом получения тонких элементов отливок является центробежная заливка.

Усадка

Металлы в жидком состоянии занимают больший объем, чем в закристаллизовавшемся. Поэтому при переходе металла из жидкого состояния в твердое и дальнейшем охлаждении занимаемый им объем уменьшается.

Эту особенность необходимо учитывать. Для получения отливки, близкой по конфигурации к готовому изделию, необходимо модель изделия изготавливать больше отливки на величину усадки. Величина усадки у каждого металла различна. Например, усадка олова при литье в песчано-глинистые смеси равна 0,2–0,3 %, серого чугуна 1,1–1,2 %, силумина столько же, фосфористая бронза дает усадку 1,3–1,4 %, алюминиевая бронза 1,4–1,5 %, томпак 2–2,1 %, нейзильбер 2–2,1 %, художественная бронза 1,5 %, сталь от углеродистой до легированной – от 0,8 до 2,5 % и т. д. Таким образом, зная величину усадки (она бывает свободная и затрудненная), можно определить, на сколько больше следует изготовить форму, чтобы получить отливку с определенной точностью размеров.

Объемная усадка металла – изменение объема металла при его охлаждении, которое практически зависит от изменения температуры (если нет агрегатных или аллотропических превращений):

$$V_1 = V_0 [1 - \alpha_v (t_0 - t_1)],$$

где V_1 – объем при данной температуре t_1 ; V_0 – начальный объем при температуре t_0 ; α_v – коэффициент объемной усадки (сжатия), т. е. коэффициент, соответствующий усадке при понижении температуры на 1° в интервале $t_0 - t_1$.

Объемная усадка определяется различием плотности сплава в жидком и твердом состояниях, величиной интервала кристаллизации и характером кристаллизации внутри интервала.

Полная объемная усадка металлов и сплавов происходит в несколько этапов: усадка в жидком состоянии при охлаждении, усадка при затвердевании и усадка в твердом состоянии – и, соответственно,

является их суммой. Это одно из основных литейных свойств, определяющих качество отливки.

Усадка металла в жидком состоянии — изменение объема жидкого металла при его охлаждении до температуры ликвидуса (t_l), в результате чего уровень жидкого металла понижается, а сечение остается неизменным и рассматривается как объемная усадка. Для сплава данного состава усадка в жидком состоянии ($\epsilon V_{ж}$) является переменной величиной, зависящей от коэффициента объемной усадки жидкого металла ($\alpha V_{ж}$) и от температуры заливки ($t_{ж}$):

$$\epsilon V_{ж} = \alpha V_{ж} (t_{ж} - t_l).$$

Усадка металла при затвердевании — это изменение объема металла при переходе из жидкого состояния в твердое, реализующееся в основном в интервале температур между линиями ликвидуса и солидуса. Объем может уменьшаться (например, при затвердевании стали) или увеличиваться — предусадочное расширение (например, при затвердевании чугуна).

Чем шире температурный интервал затвердевания сплава и меньше скорость охлаждения, тем шире область одновременной кристаллизации и усадки, когда идет усадка каркаса, уже закристаллизовавшихся дендритов, вокруг которого остается еще не закристаллизовавшийся жидкий расплав. Объемные изменения (понижение уровня жидкого металла относительно затвердевающей наружной оболочки отливки), связанные с охлаждением сплава от температуры заливки до температуры полной кристаллизации, приводят к образованию в отливке *усадочной раковины*, т. е. дефекта в виде скрытой или открытой полости с грубой шероховатостью. Дальнейшее охлаждение и затвердевание оставшегося расплава приводит к образованию рассеянной *усадочной пористости*.

Существует зависимость усадки и склонности к растрескиванию при кристаллизации от положения сплавов на диаграмме состояния (рис. 5.6).

Усадка металла в твердом состоянии – изменение объема и линейных размеров закристаллизовавшейся отливки во время ее остывания.

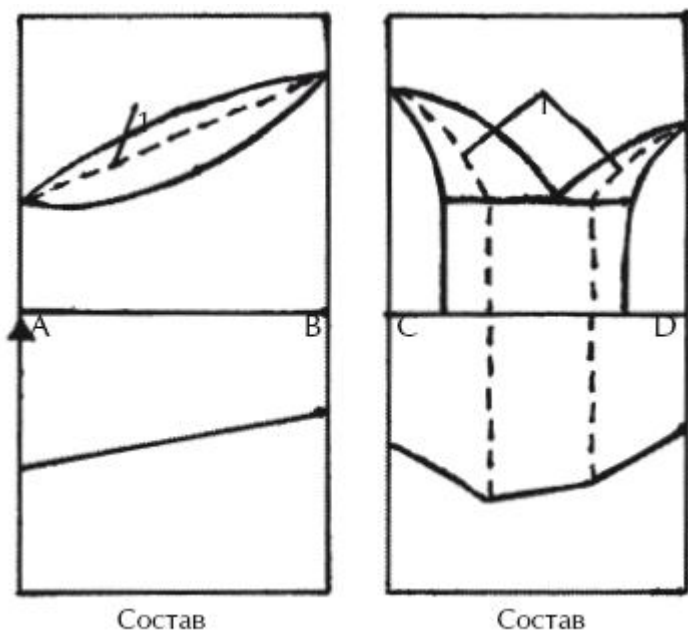


Рис. 5.6. Схема влияния состава сплава на усадку: для сплавов типа твердых растворов (слева) и для сплавов с ограниченной растворимостью и эвтектикой (справа).

(1 – линия начала линейной усадки.)

Различают **свободную усадку** металла, т. е. уменьшение линейных размеров охлаждающейся в твердом состоянии отливки при отсутствии торможения усадки (механического и термического) и **затрудненную усадку** при наличии торможения. Под механическим торможением усадки понимают сопротивление, создаваемое литейной формой при усадке выступающих частей отливки или стержнями при усадке ее внутренних полостей. Термическое торможение усадки определяется также конфигурацией отливки и формы. В данном случае различают свободные конструкции отливок, в которых усадка каждого элемента отливок происходит независимо, и связанные конструкции, в которых усадка элементов отливок не может протекать свободно и независимо.

Линейная усадка металлов и сплавов отражает изменение линейных размеров отливки после образования на ее поверхности

жесткого кристаллического скелета и охлаждения отливки до комнатной температуры.

Для металлов и сплавов, которые кристаллизуются при постоянной температуре, линейная усадка проявляется только после затвердевания расплава, т. е. температура начала линейной усадки соответствует температуре плавления. Для сплавов, кристаллизующихся в интервале температур, линейная усадка может проходить при наличии остаточной жидкой фазы.

Мерой линейной усадки металлов и сплавов служат коэффициент термического расширения и температура плавления.

Линейная усадка пропорциональна линейному коэффициенту термического расширения и разности между температурами плавления и комнатной:

$$\varepsilon = \alpha t (t_{пл} - t_{20}) \times 100,$$

где ε – коэффициент линейной усадки в процентах αt – средний линейный коэффициент расширения металла в интервале от $t_{пл}$ до t_{20} ; $t_{пл}$ и t_{20} – соответственно температуры плавления и комнатная. На величину усадки также влияют фазовые превращения, происходящие в твердом металле при охлаждении. При легировании и понижении линии солидуса линейная усадка сплавов чаще всего уменьшается.

Склонность к образованию трещин

Виды трещин

При охлаждении металлов и сплавов возникают термические и механические воздействия. Это приводит к возникновению напряжений, которые нарушают сплошность отливок, что проявляется в виде щелевидных разрывов (трещин). По времени появления трещины можно разделить на горячие и холодные. **Холодные трещины** возникают в материале при низких температурах, их поверхность блестящая. **Горячие трещины** возникают при высоких температурах (в интервале температур затвердевания). Располагаются они по границам кристаллов, имеют неровную окисленную поверхность (так как при температурах их образования активно идут окислительные процессы), на которой иногда видны дендриты.

Трещиностойчивость – способность сплава противостоять образованию трещин в литых образцах. Изменение трещиностойчивости сплавов связано с характером кристаллизации, проявлением линейной усадки, прочностью и пластичностью сплава в эффективном интервале кристаллизации. Разрушение затвердевающего образца происходит в тех случаях, когда начавшаяся линейная усадка вызывает такую пластическую деформацию, которая превосходит пластичность сплава при данных условиях.

Горячеломкость. Возникновение горячих трещин в отливках при охлаждении может быть объяснено существованием двух фаз (кристаллической и жидкой, в виде прослойки между кристаллами твердой фазы) в эффективном интервале кристаллизации, т. е. между линией начала усадки и линией солидуса.

Таким образом, **горячеломкость** – это склонность металлов и сплавов к хрупкому межкристаллитному разрушению при наличии жидкой фазы по границам зерен.

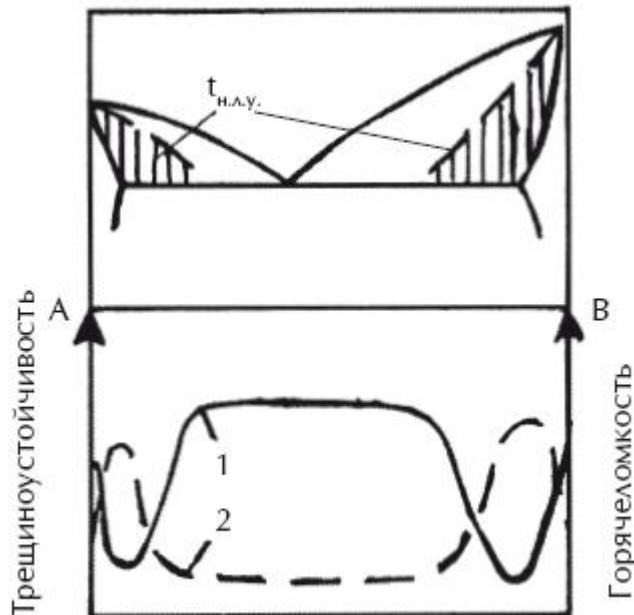


Рис. 5.7. Кривые трещиностойчивости (1) и горячеломкости (2) сплавов системы А – В. $t_{н.л.у}$ – температура начала линейной усадки.

На рис. 5.7 представлен график изменения трещиностойкости (и горячеломкости) в зависимости от состава сплава на диаграмме состояния.

Возникновение трещин в отливках из сплава, подверженного этому явлению (т. е. с широким интервалом кристаллизации), зависит от равномерности сечения отливки и технологических режимов литья.

Заливка в холодную форму сплавов с широким интервалом кристаллизации способствует появлению большого температурного градиента между лицевой поверхностью отливки и ее центром. В таких условиях и при затрудненной усадке чаще всего возникают горячие трещины в отливках.

Отсутствие горячих трещин в отливках из чистых металлов, эвтектик и сплавов с узким интервалом кристаллизации может быть объяснено тем, что затвердевание проходит одновременно по всему объему, без образования закристаллизовавшегося остова, прослойка жидкости отсутствует, дендриты не отделяются один от другого и не нарушается сплошность наружной поверхности отливок.

Взаимодействие металлов с газами (взаимная инертность, нерастворимость, образование растворов)

Качество отливки во многом зависит от взаимодействия металлов (особенно жидких расплавов) с газами.

При изготовлении литых деталей насыщение металла газами может происходить в процессе плавки при применении влажных шихтовых материалов, за счет атмосферы плавильной печи, вследствие протекания реакций между металлом и шлаком, а также за счет газов, выделяющихся во время заливки из материалов литейной формы. Отмечается усиленное поглощение газов при нагреве до температуры плавления и увеличение газонасыщения расплава вплоть до начала кипения металла. Выделяющиеся при кипении расплава пары предохраняют его от насыщения газами, и растворимость газов в металле резко снижается.

В сплавах, содержащих компоненты, температура кипения которых сравнительно невысокая, поглощение газов незначительно.

Основная масса газов выделяется в период затвердевания сплава, что приводит к образованию газовых раковин вследствие затвердевания в первую очередь поверхности отливки и из-за того, что газы не успевают выделиться и остаются в металле под затвердевшей коркой.

Газы в металлах и сплавах находятся в виде жидких и твердых растворов, в виде химических соединений и в свободном виде.

Возможны три случая взаимодействия газов с расплавами.

1. Полная взаимная инертность. Она наблюдается, например, при плавлении любых металлов в среде инертных газов (аргона, гелия и др.).

2. Газ практически нерастворим в металле. Образующиеся химические соединения в виде жидких капель, плен или кристаллов, проникая в металл, загрязняют его.

3. Газы образуют с металлом растворы. Количество растворенного в металле газа τ зависит от давления газа P и температуры T :

$$m = k\sqrt{P \cdot \exp[-\Delta Q/RT]},$$

где k — постоянный коэффициент, R — газовая постоянная, ΔQ — теплота растворения 1 моля газа в расплаве. Значение ΔQ может быть положительным и отрицательным.

При $\Delta Q > 0$ процесс растворения газа сопряжен с поглощением теплоты и является эндотермическим. В этом случае повышение температуры вызывает увеличение содержания газа в металле (рис. 5.8, кривая 1). При $\Delta Q < 0$ растворение газа сопровождается выделением теплоты, т. е. является экзотермическим процессом, и повышение температуры вызывает снижение содержания газа в растворе (рис. 5.8, кривая 2). Температура плавления при $\Delta Q > 0$ ($t'_{\text{пл}}$) меньше, чем при $\Delta Q < 0$ ($t''_{\text{пл}}$).

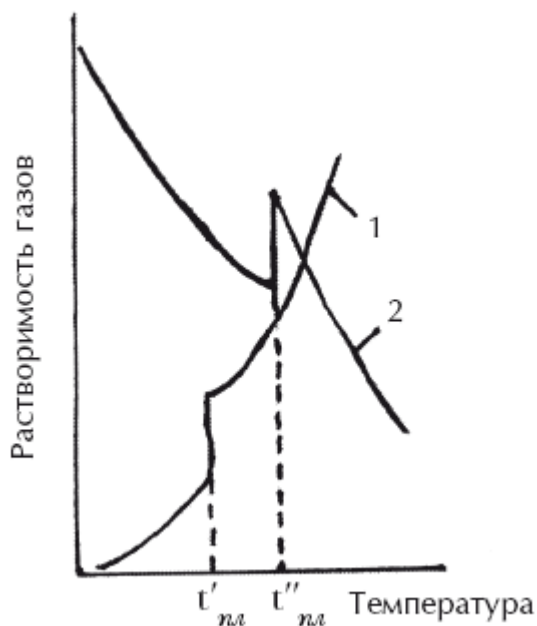


Рис. 5.8. Зависимость растворимости газов в металлах от температуры:

1 – эндотермический процесс; 2 – экзотермический процесс

При эндотермическом процессе вследствие избыточного для низких температур количества газа в расплаве в ходе кристаллизации образуются пузыри, которые и являются причиной возникновения газовой пористости.

В литейных сплавах могут находиться следующие газы: H_2 ; N_2 ; O_2 ; CO ; Co_2 ; CH_4 .

В таблице 5.1 приведены данные о взаимодействии жидких металлов с различными газами. Знак «+» указывает на значительную растворимость, знак «→» на незначительную растворимость.

Таблица 5.1

Взаимодействие жидких металлов с газами

Газ	Sn	Pb	Zn	Mg	Al	Cu	Mn	Ni	Fe	Ti
Водород	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Кислород	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
Азот	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
Углерод	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+

Взаимодействие с водородом. Водород составляет 80–90 % всего объема растворенного газа. Попадание водорода в жидкие металлы вследствие разложения воды или углеродов и его растворение, сопровождающееся поглощением теплоты (характерное для металлов ряда Mg – Fe), приводит к образованию газовых раковин и трещин. Растворение водорода в титане является экзотермическим процессом, растворимость растет с понижением температуры, что делает образование водородной пористости невозможным.

Взаимодействие с кислородом. Все жидкие металлы взаимодействуют с кислородом.

Легкоплавкие металлы от олова до алюминия (таблица 3.1) – практически не растворяют кислород. Взаимодействие этих металлов с кислородом сводится к образованию оксидных плен на поверхности металла.

Остальные металлы способны растворять кислород, но до определенного количества, после чего начинается образование оксидов.

Взаимодействие с водой. Большая часть металлов в жидком состоянии разлагает воду. Результаты взаимодействия расплава с водой зависят от характера его взаимодействия с водородом и кислородом.

Если расплав растворяет и кислород, и водород, то образуются растворы кислорода и водорода в металле и, как следствие, газовая пористость, вызванная выделением кислорода и водорода из расплава при затвердевании.

Если расплав не растворяет ни водород, ни кислород, то в результате контакта с влагой расплав покрывается пленкой

оксидов, а водород уйдет в атмосферу. Так ведут себя олово, цинк, свинец и все сплавы на их основе. Если расплав не растворяет кислород,

но растворяет водород, то происходит окисление поверхности расплава и насыщение его растворенным водородом.

Взаимодействие с азотом. Растворение азота в марганце, никеле и железе является эндотермическим процессом, вследствие чего данные металлы подвержены образованию газовой пористости, вызванной выделением азота из расплава. В титане растворение азота является экзотермическим процессом, что исключает образование газовой пористости.

Растворение азота в расплавах металлов и их сплавов в общем случае пропорционально содержанию компонентов. Исключение составляют сплавы железа и никеля с добавками алюминия и титана вследствие образования нитридов титана и алюминия в виде включений.

Для металлов ряда от олова до меди азот является практически инертным газом (таблица 5.1).

Взаимодействие с оксидом углерода. Свинец, олово и медь с оксидом углерода не взаимодействуют, для этих металлов он является практически нейтральным. Для цинка, магния, алюминия CO является окислительным газом, взаимодействие с ним приводит к образованию нерастворимых оксидов на поверхности расплава. В случае остальных металлов, приведенных в таблице 9, при охлаждении кислород и углерод взаимодействуют с образованием оксида углерода CO, и их расплавы при охлаждении и кристаллизации могут поражаться газовой пористостью, образованной оксидом углерода.

Склонность к газонасыщенности

В расплавленном сплаве всегда находятся в растворенном состоянии газы – водород, азот, кислород и др. При затвердевании и последующем охлаждении растворимость газов уменьшается, и в результате их выделения в теле отливки могут образовываться газовые раковины и поры.

Под **газопасыщепостью (газосодержанием)** понимают содержание в металлах и сплавах элементов или химических соединений, которые в свободном состоянии и нормальных условиях являются газообразными. Газонасыщенность зависит от интенсивности

двух взаимнопротивоположных процессов: поглощения газов при расплавлении металла и выделения их при охлаждении. Содержание газообразных элементов в металлах обычно выражают в массовых долях (%) или см³/100 г. Перерасчет единиц: 1 см³/100 г N = 0,00125 %, 1 см³/100 г H = 0,00009 %, 1 см³/100 г O = 0,00143 %.

Растворимость газов зависит от химического состава сплава, его температуры и других факторов. Для уменьшения газонасыщенности сплавов применяют плавку в вакууме или в среде инертных газов, а также дегазацию вакуумированием в специальных камерах и т. д.

Склонность к ликвации (дендритной, зональной, по плотности)

Ликвация – это неоднородность сплава по химическому составу, структуре, образующаяся при его кристаллизации.

Ликвация обусловлена тем, что сплавы, в отличие от чистых металлов, кристаллизуются в интервале температур. Кристаллы, последовательно выпадающие в интервале температур затвердевания, отличаются друг от друга по химическому составу. Чем раньше выпал кристалл, тем меньшее количество более легкоплавких компонентов он содержит. Естественно, что остающаяся часть жидкого сплава все время обогащается ими и остаток жидкости, застывающий последним, содержит наибольшее количество легкоплавких компонентов. Чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем сильнее развивается ликвация. Ликвация является нежелательной, так как ухудшает многие свойства (механические, коррозионную стойкость и др.) сплава как в состоянии полуфабриката, так и в готовом изделии.

Различают **внутрикристаллическую, или дендритную, ликвацию**, которая проявляется в объеме отдельных зерен (кристаллитов, дендритов), **зональную** ликвацию, наблюдаемую во всем объеме отливки и **ликвацию по удельному весу**.

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация. Этот вид ликвации обнаруживается в зернах кристаллических фаз переменного состава, т. е. в зернах твердых растворов, за счет того, что

кристаллизация сплава происходит в интервале температур, и при этом химический состав обеих фаз переменен.

Механизм кристаллизации при этом диффузионный, избирательный. Изменение составов жидкой и твердой фаз осуществляется за счет диффузионных процессов. При очень медленном охлаждении дендритная ликвация не наблюдается, что объясняется достаточно полным протеканием диффузионных процессов. В реальных условиях наиболее часто происходит ускоренное охлаждение отливок. Тогда диффузионные процессы в твердом растворе не успевают выравнять состав растущих зерен по объему, и их химический состав оказывается неоднородным по сечению.

Сплав с внутрикристаллической ликвацией имеет пониженную пластичность и низкую стойкость против коррозии.

Внутрикристаллическая ликвация будет проявляться тем сильнее, чем больше различаются химические составы жидкой и твердой фаз, т. е. чем больше расстояние до горизонтали между линиями ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния системы. Степень развития внутрикристаллической ликвации также сильно зависит от скорости охлаждения. Увеличение скорости охлаждения повышает переохлаждение сплава в процессе его кристаллизации и замедляет диффузионные процессы. Следовательно, чем быстрее охлаждается сплав, тем более развита в нем дендритная ликвация. Однако замечено, что в некоторых сплавах при очень высоких скоростях охлаждения дендритная ликвация ослабляется, диффузионный (избирательный) механизм кристаллизации постепенно заменяется бездиффузионным, когда растущие кристаллы присоединяют к себе все атомы компонентов из жидкой фазы, окружающей кристалл. Тогда химический состав кристаллов по всему своему объему оказывается равным химическому жидкой фазы, и следовательно, ликвация отсутствует.

Для уменьшения внутрикристаллической ликвации сплавы в виде слитков или отливок подвергают диффузионному отжигу (гомогенизации). Металл нагревают до возможно высокой температуры, чтобы только не допустить оплавления, и выдерживают длительное

время. При этом в неоднородных по химическому составу зернах твердого раствора дополнительно развиваются процессы диффузии, в результате чего выравнивается их химический состав.

Зональная ликвация. Зональная ликвация встречается в различных формах.

Ликвация по поперечному сечению слитка. Чаще всего такая проявляется в том, что наружные слои слитка по сравнению с центральной зоной обогащены компонентом, повышающим температуру кристаллизации сплава. Такая зональная ликвация называется прямой. Объясняется она естественным ходом кристаллизации слитка в изложнице, когда сначала формируются его наружные слои, а потом внутренние. Но при этой последовательности во внутренних частях слитка кристаллизующаяся жидкая фаза согласно ходу линии ликвидуса на диаграмме состояния обогащается компонентом, снижающим температуру кристаллизации сплава. Поэтому в застывающем слитке при движении от его поверхности к центру уменьшается концентрация компонента, повышающего температуру кристаллизации, и соответственно растет концентрация компонента, снижающего температуру кристаллизации. Установлено, что в крупных слитках, охлаждающихся медленно, прямая зональная ликвация развита сильнее, чем в слитках малого сечения, которые охлаждаются быстрее.

Значительно реже встречается так называемая обратная ликвация, когда наружные слои слитка обогащены компонентом, понижающим температуру кристаллизации сплава. В заключительной стадии кристаллизации слитка жидкая фаза, обогащенная легкоплавким компонентом и находящаяся во внутренних объемах слитка, под влиянием давления от выделяющихся из расплава газов по междендритным каналам и другими путями продавливается к наружным слоям слитка и тем самым искусственно повышает в них концентрацию этого легкоплавкого компонента.

Прямая и обратная зональные ликвации не уничтожаются ни диффузионным отжигом, ни горячей пластической деформацией. Для уменьшения развития зональной ликвации по поперечному сечению

слитка применяют специальные меры по созданию нужной формы слитка и условий их охлаждения.

Ликвация по удельному весу (по высоте отливки). Этот вид ликвации проявляется в том, что средний химический состав верха отливки отличается от состава низа отливки. Это обусловлено различием в структуре его верхних и нижних частей за счет того, что сплавы кристаллизуются как смесь различных фаз при условии заметной разницы в величине удельного веса у компонентов, например сплавы системы сурьма – свинец. В этих сплавах при медленном их охлаждении при кристаллизации создаются условия, когда тяжелые кристаллические образования опускаются к низу отливки, а более легкие – всплывают к верху отливки. Особенно резко проявляется ликвация в цветных сплавах. Например, в свинцовистых бронзах наиболее заметна ликвация свинца потому, что его удельный вес равен 11,3 г/см³, что намного больше среднего удельного веса сплава (порядка 8,6 г/см³).

Ликвация по удельному весу развита тем сильнее, чем медленнее охлаждается сплав. Следовательно, для предотвращения образования ликвации по удельному весу сплавы следует охлаждать быстро. Однако в случае кристаллизации больших масс сплава практически это сделать трудно. Тогда в целях предотвращения возникновения ликвации по удельному весу в сплав вводят третий компонент с таким расчетом, чтобы эта добавка образовывала с одним из основных компонентов химическое соединение. Будучи более тугоплавким, оно начнет при охлаждении сплава выделяться в первую очередь и своими тонкими, сильно разветвленными осями дендритов воспрепятствует разделению структурных элементов сплава по высоте отливки.

Иногда наблюдается явление расслоения одной жидкой фазы на две различные по составу жидкости с последующим возникновением различной структуры по высоте отливки, которое является разновидностью ликвации по удельному весу. Расслоение наблюдается в сплавах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (например, сплав системы свинец – цинк).

Быстрое охлаждение сплава от температуры расслоения мало влияет на уменьшение этой ликвации. Высокий нагрев сплава до однофазного жидкого состояния и последующее быстрое охлаждение, тщательное перемешивание и встряхивание являются приемами, препятствующими явлению расслоения и возникновению зональной ликвации по высоте отливки.

5.2. Коррозионная стойкость

Это способность металла сопротивляться разрушению под химическим воздействием окружающей среды.

Чисто химическая коррозия определяется главным образом окислением, электрохимическая коррозия возникает из-за физико-химической неоднородности металлов в присутствии жидкости, способной проводить электрический ток.

Электрохимическая активность металлов характеризуется электродным потенциалом, измеренным относительно водорода (табл. 5.2)

Таблица 5.2

Электрохимический ряд напряжений

Металл	Электрический потенциал, мВ	Металл	Электрический потенциал, мВ
Калий	-2,92	Олово	-0,14
Магний	-1,55	Свинец	-0,13
Алюминий	-1,32	Водород	0
Цинк	-0,76	Медь	+0,34
Хром	-0,51	Серебро	+0,81
Железо	-0,44	Ртуть	+0,86
Никель	-0,25	Золото	+1,50

Каждые два металла образуют гальваническую пару. При этом электродвижущая сила будет тем больше, чем дальше друг от друга они стоят в электрохимическом ряду.

Для предупреждения коррозии используют различные методы защиты. Очень большое значение имеет борьба с коррозией в деле охраны и реставрации высокохудожественных памятников искусства – статуй, барельефов, металлического декора архитектуры, оград, ворот и т. п.

Для защиты от коррозии художественных изделий из металла применяют следующее: 1) рациональное конструирование; 2) устранение возможности коррозии при производстве, транспортировке и хранении; 3) технологические методы.

Рациональное конструирование. При проектировании художественных изделий из металла целесообразно таким образом разрабатывать конструкцию, чтобы возможность электрохимической коррозии исключалась. Для осуществления этой задачи необходимо:

подбирать металлы с близкими потенциалами;

применять соответствующие прокладки между деталями из металлов с различными электродными потенциалами, исключающие возможность контакта;

конструировать такие формы, в которых не может задерживаться влага (электролит).

Устранение возможности коррозии при производстве, транспортировке и хранении. Появление коррозии на изделиях художественной промышленности часто обусловлено несовершенством или нарушением технологических процессов. Например, в литейных цехах причиной появления коррозии могут служить загрязненность формовочных смесей, плохая очистка от формовочной земли, несвоевременность сушки при водяной очистке и т. п. В механических цехах коррозия может возникнуть при неправильном подборе охлаждающих эмульсий или смазок.

Очень важно тщательно очищать изделия от остатков флюса после пайки или сварки, так как флюсы в большинстве случаев имеют кислую реакцию и разъедают металлы. По своей природе сварной или паяный шов представляет собой гальванопару с металлом изделия, и при

наличии следов флюса, играющего здесь роль электролита, возникновение электрохимической коррозии неизбежно.

Лучше всего противостоят коррозии полированные изделия, поэтому в отделочных цехах необходимо следить, чтобы на гладких поверхностях художественных деталей не оставалось царапин, трещин и других дефектов.

При транспортировке и хранении готовых художественных изделий из металла следует принимать профилактические меры, направленные против возможности возникновения коррозии. Для стальных изделий, а также изделий, изготовленных из алюминиевых и магниевых сплавов, применяют защитные смазки, имеющие нейтральную реакцию (не содержащие свободной кислоты). Все виды изделий хранят в сухих помещениях или применяют водонепроницаемую тару, так как от воды корродируют не только черные, но и цветные металлы.

Технологические методы защиты от коррозии. При производстве художественных изделий из металла технологические методы защиты от коррозии неразрывно связаны с декоративной отделкой изделий. Как правило, в художественной промышленности применяются только такие технологические методы борьбы с коррозией, которые одновременно являются и декоративной отделкой. Поэтому благодаря применению того или иного приема защиты от коррозии художественные изделия не только не теряют своего внешнего вида, а, напротив, приобретают новые художественные качества – цвет, блеск и т. п.

Основными технологическими методами защиты художественных изделий от коррозии являются:

а) легирование – введение в корродирующие металлы и сплавы при их производстве дополнительных элементов, сообщающих всему сплаву стойкость против коррозии, например – хромоникелевые стали (нержавеющие стали);

б) оксидирование – искусственное образование химическим путем на поверхности изделий стойких пленок, защищающих их от коррозии;

в) металлические покрытия – способ, когда сплавы и металлы, менее стойкие против коррозии, закрывают более стойкими и, кроме того, обычно более декоративными, например хромирование, никелирование, золочение и др.;

г) неметаллические покрытия изолируют металлические изделия от внешней среды и тем самым препятствуют возникновению и развитию коррозии

5.3. Ковкость

Ковкость – свойство металла изменять свою форму под действием ударов или давления, не разрушаясь. Степень ковкости зависит от многих параметров. Наиболее существенными из них являются следующие: пластичность, степень нагрева, величина деформирующего усилия, наличие примесей и др.

Металлы могут коваться как в холодном состоянии, например красная медь, золото, так и в горячем, например сталь. Это свойство широко используется при изготовлении художественных кованных изделий из малоуглеродистой стали (ранее называемой ковочным железом). Малоуглеродистая сталь, раскаленная докрасна, становится настолько пластичной и мягкой, что из нее можно изготавливать художественные изделия самой разнообразной сложной формы.

5.4. Свариваемость

Свариваемость – способность металла прочно соединяться путем местного нагрева и расплавления свариваемых кромок изделия. Чистые металлы свариваются легче, а сплавы труднее. Легко свариваются изделия из малоуглеродистой стали. Чем выше процент содержания углерода в стали, тем хуже ее свариваемость. Наиболее затруднительной считается сварка высокоуглеродистых легированных сталей, и особенно чугуна.

5.5. Спексаемость

Спексаемость – свойство, в результате которого образуется металлокерамика. При этом металлы, предварительно измельченные в порошок, смешиваются, запрессовываются в специальные формы и подвергаются действию высокой температуры и давления до спекания. Различные металлы спекаются неодинаково – одни лучше, другие хуже. Спеканием сейчас производят особо твердые стойкие сплавы, например победит, который применяется при изготовлении режущих инструментов.

5.6. Обработываемость резанием

Обработываемость резанием на различных станках (токарном, фрезерном и пр.), а также способность шлифоваться и полироваться – это свойства, играющие существенную роль в производстве художественных изделий и особенно в отделке (полировании). Хорошо режутся бронзы, латуни и некоторые марки сталей, алюминия и чугуна. Плохо обработываются на станках детали из красной меди и из свинца и его сплавов.

6. Термическая обработка ювелирных сплавов. Общие положения

Термическая обработка включает следующие основные операции: отжиг, закалку, старение и отпуск (для черных металлов). Применение того или другого вида термообработки диктуется теми требованиями, которые предъявляются к материалам по механическим и физическим свойствам. Основными параметрами термообработки являются: температура нагрева металла, скорость нагрева, время выдержки, скорость охлаждения. При этом каждый вид термообработки подразделяется на разновидности, специфичные для данного сплава или имеющие определенное назначение.

Отжиг

Отжигом называется операция термообработки, заключающаяся в нагреве сплава до определенной температуры, выдержке и последующем медленном охлаждении, обеспечивающем получение максимально равновесной структуры в данном сплаве. Цель отжига – привести металл в равновесное состояние, уменьшить его прочность и твердость, увеличить пластичность. Так как основные металлы, используемые в ювелирном деле, не имеют полиморфного превращения, то к ним применимы следующие виды отжига: гомогенизационный, рекристаллизационный, отжиг, уменьшающий остаточные напряжения, дорекристаллизационный, гетерогенизационный.

Гомогенизационный отжиг. Назначение гомогенизационного отжига, или гомогенизации, – устранение дендритной ликвации, выравнивание химического состава сплава по телу зерна.

При кристаллизации сплава часто возникает дендритная ликвация. Она связана с тем, что кристаллизация твердого раствора происходит в интервале температур кристаллизации – между линиями ликвидуса и солидуса. При этом состав твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкой фазой, непрерывно изменяется с изменением температуры. Если скорость охлаждения мала, то состав растущего кристалла в процессе охлаждения успевает выровняться и оказывается

одинаковым в центре зерна и на его границе. В реальных условиях скорость охлаждения при кристаллизации обычно высокая и диффузионное выравнивание состава не успевает произойти. После кристаллизации зерно оказывается неоднородным. В частности, такое явление наблюдается в литой оловянистой бронзе и мельхиоре. Например, в сплаве МН19 в центре зерна его содержание может достигать 30 %, а на границе – 10–15 %.

Следствиями дендритной ликвации являются:

1. Уменьшение коррозионной стойкости сплава в результате образования гальванических пар из-за различия химического состава центральных и периферийных участков зерна.

2. Понижение пластичности сплава. Особенно в тех случаях, когда по границам зерен образуются грубые прослойки нитридов, фосфидов и других фаз, а также неравновесной эвтектики.

3. Образование строчечной структуры при обработке давлением. Строчечная структура сплава вызывает повышенную склонность сплава к межкристаллитному излому.

4. Понижение температуры солидуса и опасность оплавления границ зерен при термической обработке.

5. Нестабильность структуры и свойств металла во времени.

Температура гомогенизационного отжига выбирается обычно на 100–150 °С ниже температуры солидуса для данного сплава. В частности, для сплава МН19 эта температура 950–1000 °С. Время выдержки при данной температуре определяется скоростью диффузии компонентов сплава. Обычно гомогенизационный отжиг требует большой продолжительности (от 6 до 20 ч), для полного выравнивания состава. Скорость охлаждения после выдержки особого значения не имеет.

После гомогенизационного отжига структура металла однородна по составу.

Дорекристаллизационный отжиг – термическая обработка деформированного металла или сплава, при которой главным процессом

является возврат. Такой отжиг применяют после холодной обработки давлением. В ювелирном деле не используют.

Рекристаллизационный отжиг

Рекристаллизационный отжиг – это термическая обработка холоднодеформированного металла. Назначение рекристаллизационного отжига – уменьшение прочности и увеличение пластичности деформированного металла, снятие наклепа, вызванного холодной пластической деформацией.

Основной процесс, который происходит при рекристаллизационном отжиге – рекристаллизация обработки.

Температура рекристаллизационного отжига обычно выбирается на 100–150 °С выше температуры порога рекристаллизации. Время выдержки – 1 ч. Скорость охлаждения особого значения не имеет. Значительный перегрев металла нежелателен, так как может привести к росту зерна и уменьшению пластичности сплава. В производстве изделий из цветных металлов рекристаллизационный отжиг применяется намного чаще, чем при производстве стали. Наибольшее применение имеет полный рекристаллизационный отжиг – в качестве как подготовительной стадии перед очередной операцией холодного деформирования, так и окончательной термообработки. При выборе режима отжига часто пользуются диаграммами рекристаллизации (рис. 6.1), причем следует учитывать возможность укрупнения зерен и формирование разнотеренной структуры. Скорость нагрева следует выбрать по возможности выше, если есть опасность нежелательного укрупнения зерна. Быстрый нагрев обеспечивается, например, погружением детали в соляную ванну.

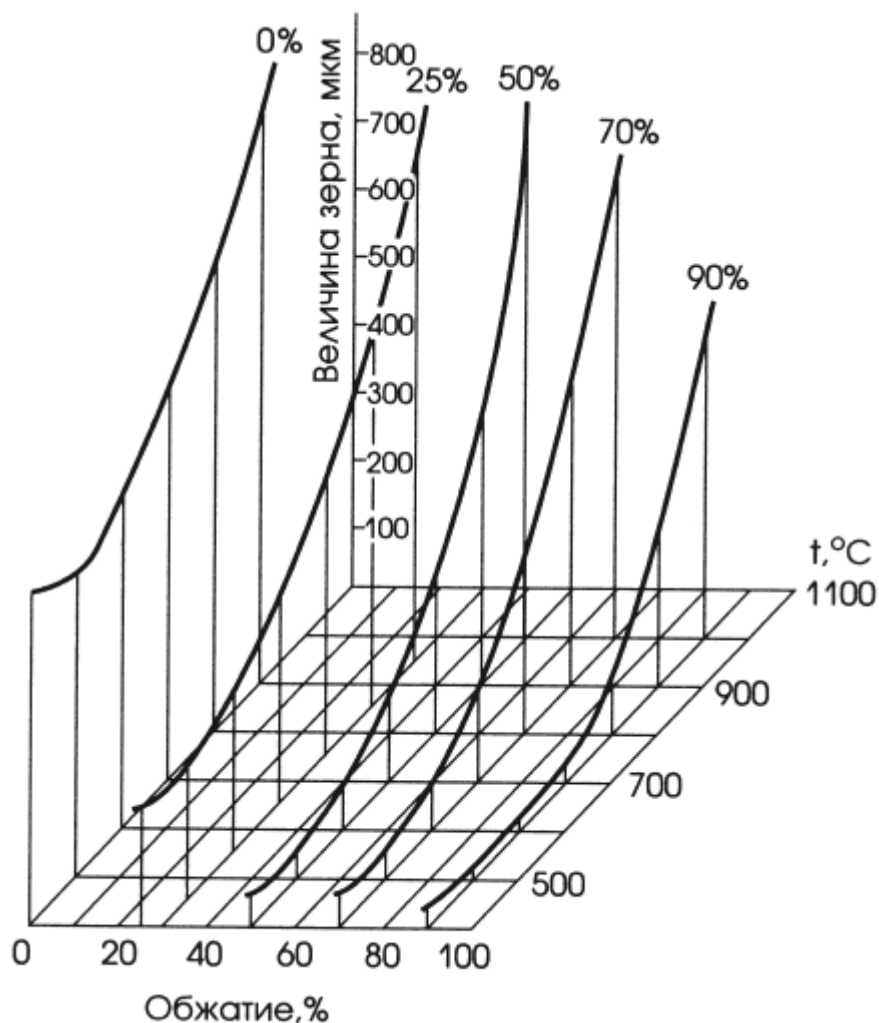


Рис. 6.1. Диаграмма рекристаллизации золота.

Специальный рекристаллизационный отжиг на ультра-мелкое зерно (размером 10 мкм и менее) возможен при большем числе центров рекристаллизации, что достигается быстрым нагревом в селитровой ванне. Дополнительно необходимым условием является наличие в структуре дисперсных частиц, тормозящих рост зерна. Такая обработка широко применяется для ряда медных сплавов.

В ряде случаев ограничиваются неполным рекристаллизационным отжигом. При таком отжиге частично сохраняются деформированные зерна.

Латуни перед обработкой давлением и получением требуемых свойств заготовок подвергаются рекристаллизационному отжигу при 500–550 °С с охлаждением на воздухе. Для улучшения отделения слоя окалины охлаждение проводят в воде. Если требуется получить мелкое

зерно (последующая операция – глубокая вытяжка), температуру отжига снижают до 450–500 °С. Перегрев при отжиге приводит к крупнозернистости, снижающей как прочность, так и пластичность.

Отжиг, уменьшающий **остаточные** напряжения. Остаточные напряжения (1-го рода) получаются при литье заготовок, сварке, закалке, шлифовке и прочих технологических операциях. Они могут быть сжимающими или растягивающими. Последние наиболее опасны, так как, складываясь с приложенной внешней нагрузкой, могут вызывать разрушения даже при относительно небольшой нагрузке. Температуры отжига для снятия внутренних напряжений обычно невелики. Для сплавов на основе меди, серебра и золота – 400–500 °С, на основе платины 600–700 °С.

Гетерогенизационный отжиг. Назначение гетерогенизационного отжига – получить наиболее равновесную, стабильную структуру в сплаве, понизить его прочность и повысить пластичность.

Гетерогенизационный отжиг применим только в том случае, когда растворимость одного из компонентов в твердом состоянии значительно изменяется с температурой. Главным процессом при гетерогенизационном отжиге является возможно более полное выделение второй фазы из матрицы.

На рис. 6.2 приведена часть диаграммы состояния серебро – медь. Медь ограниченно растворима в серебре, и ее растворимость изменяется с температурой от 0,2 % при 220 °С до 8,8 % при 779 °С. В сплавах, содержащих до 8,8 % меди, структура в равновесном состоянии двухфазна (α -твердый раствор меди в серебре и β -твердый раствор серебра в меди). Если скорость охлаждения после кристаллизации сплава не достаточно низкая, то β -фаза или выделяется не полностью, или не образуется вообще. В этом случае назначается гетерогенизационный отжиг.

Полный смягчающий отжиг заключается в нагреве сплава из двухфазной области выше температуры сольвуса до температуры однофазной области (точка *B*).

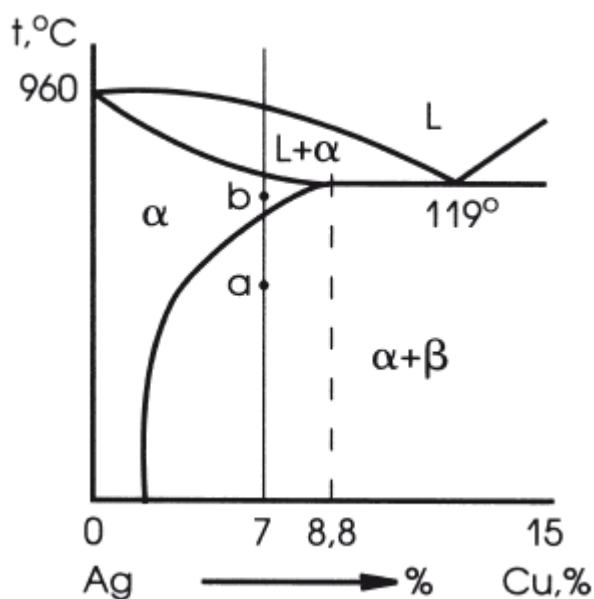


Рис. 6.2. Часть диаграммы Ag – Си.

В результате формируется однородный твердый раствор а. Последующее медленное охлаждение сплава позволит получить наиболее равновесную структуру, снизить концентрацию твердого раствора а до равновесной за счет понижения растворимости компонентов при понижении температуры. При этом успевают произойти процесс образования частиц второй фазы. Все это приводит к разупрочнению структуры сплава. Поэтому скорость охлаждения играет в данном случае решающую роль. При более быстром охлаждении очень часто твердый раствор оказывается пересыщенным.

Для сокращения времени обработки материалов, у которых растворимость слабо зависит от температуры до некоторого предела, а затем резко возрастает, может быть применен неполный смягчающий отжиг. Такой отжиг проводят при температуре ниже линии сольвуса, но достаточной для протекания диффузии и заметного снижения концентрации матричного раствора (точка а на рис. 6.2).

Хотя время выдержки при неполном отжиге больше, нежели при полном, скорость охлаждения может быть достаточно высокой (на воздухе и даже в воде).

Регулируя параметры гетерогенизационного отжига (скорости нагрева и охлаждения, температуру и время выдержки), добиваются различной твердости, пластичности, коррозионной стойкости.

Закалка

Закалкой называется термическая обработка, основным процессом при которой является формирование неравновесной структуры во время ускоренного охлаждения.

Согласно принятой классификации (*Новиков И. И. Теория термической обработки металлов*), различают три принципиально отличных вида закалки: закалка без полиморфного превращения, закалка с полиморфным превращением и закалка с плавлением поверхности.

Закалка с полиморфным превращением (на мартенсит) – самый древний вид термообработки стали.

Закалка без полиморфного превращения – термическая обработка, фиксирующая при более низкой температуре состояние сплава, свойственное ему при более высокой температуре. Ее промышленное использование началось одновременно с применением дюралюминия в авиастроении. В сочетании со старением она является основным способом упрочнения очень многих сплавов цветных металлов. Новейшим видом термической обработки, появившимся в 1970-х гг., является закалка с плавлением поверхности. Она имеет пока очень узкое применение, главным образом после лазерного нагрева.

Основные параметры любого вида закалки – температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения. Как и в случае отжига, в процессе нагрева под закалку необходимо обеспечить наибольшую полноту фазовых изменений, растворение неравновесных фаз и т. д. Основным отличием закалки от отжига является такая высокая скорость охлаждения, при которой максимально ограничены диффузионные процессы.

При высоких скоростях охлаждения сплава распад твердого раствора произойти не успевает. Концентрация компонентов в твердом растворе остается такой же, какой она была при температуре нагрева

под закалку. В результате при низких температурах фиксируется структура пересыщенного твердого раствора с повышенной внутренней энергией. Поэтому структура закаленного металла нестабильна. Это явление наблюдается в чистом виде при закалке без полиморфного превращения.

Пример закалки в сплаве системы Ag – Си показан на рис. 6.2. Если сплав с 7 % Си нагреть выше **линии** сольвуса (точка *B*), то его структура – α -твердый раствор с 7 % Си. Быстрое охлаждение этого сплава, например в воде, зафиксирует твердый раствор исходной концентрации. Таким образом, при комнатной температуре структура этого сплава после закалки – α -твердый раствор с 7 % Си в серебре. Этот твердый раствор является пересыщенным, так как растворимость меди в серебре при +20 °С менее 0,2 %.

Закалка без полиморфного превращения приводит к уменьшению твердости и прочности сплава, т. к. при этом в структуре отсутствуют упрочняющие сплав частицы второй фазы.

Старение

Закалка редко является завершающей операцией термообработки. После нее обычно проводят отпуск или старение.

Старение – это изменение структуры и свойств металлов и сплавов в процессе длительных выдержек при комнатной или повышенной температуре. Целью старения является упрочнение сплава.

В процессе длительных выдержек в неравновесной закаленной структуре сплава происходит постепенный распад пересыщенного твердого раствора. Из него выделяется компонент, концентрация которого в растворе избыточна. Он образует или области повышенной концентрации (зоны Гинье – Престона), или мелкодисперсные частицы второй фазы. Все это приводит к упрочнению сплава.

Основными технологическими параметрами старения являются температуры старения и время выдержки. Скорость и нагрева, и охлаждения существенной роли не играет. Режимы старения специфичны и подбираются для сплава данного состава индивидуально.

6.1. Термическая обработка литейных сплавов

Согласно классификатору ювелирных сплавов (рис. 3.36) основными являются благородные сплавы на серебряной, золотой и платиновой основах, а также медные, алюминиевые и цинковые сплавы. Преимущественными операциями термообработки всех перечисленных сплавов являются закалка и старение. Теория и назначение данных видов термообработки описаны в предыдущем разделе. В настоящем разделе на конкретных примерах рассмотрены применение закалки и старения для литых сплавов на алюминиевой и медной основах, а также гомогенизационный и гетерогенизационный отжиги.

Согласно положению сплава на диаграмме состояния литейный дюралюмин марки Д1, содержащий 3,8 % Си, 0,8 % Mg, 0,6 % Mn, остальное Al, после затвердевания в условиях равновесия должен иметь однофазную α -структуру. Скорость охлаждения при кристаллизации сплава ≤ 1 °C/с соответствует литью в песчано-глинистые смеси и в оболочковые формы. Однако при охлаждении сплава в кокиле, литье под давлением и прессовании при кристаллизации со скоростью охлаждения от 20 до 150 °C/с кристаллизация проходит в неравновесных условиях. В сплаве в некотором количестве появляются продукты эвтектической кристаллизации. Количество эвтектической составляющей тем больше, чем выше содержание меди и магния в сплаве.

При последующем охлаждении вследствие резкого уменьшения растворимости меди и магния в алюминии происходит распад твердого раствора с выделением соединения SiAl_2 и в небольшом количестве фазы S (Al_2MgCu) (рис. 6.3). Обе фазы вызывают упрочнение сплава.

Режимы закалки и старения подбираются для каждого состава сплава индивидуально (в приведенном случае – закалка от 500 °C, старение при 20 °C в течение четырех суток) и в основном одинаковы для деформированного и литого состояния сплава. Однако при дендритной ликвации литых сплавов их механические свойства становятся неоднородными. Кроме того такие сплавы начинают сильнее корродировать.

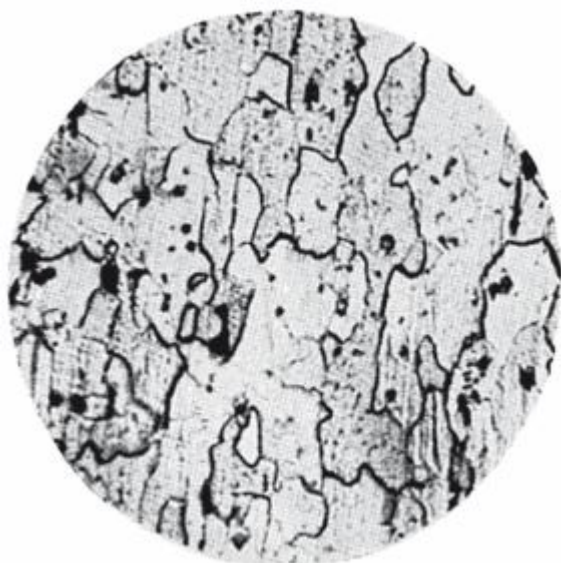
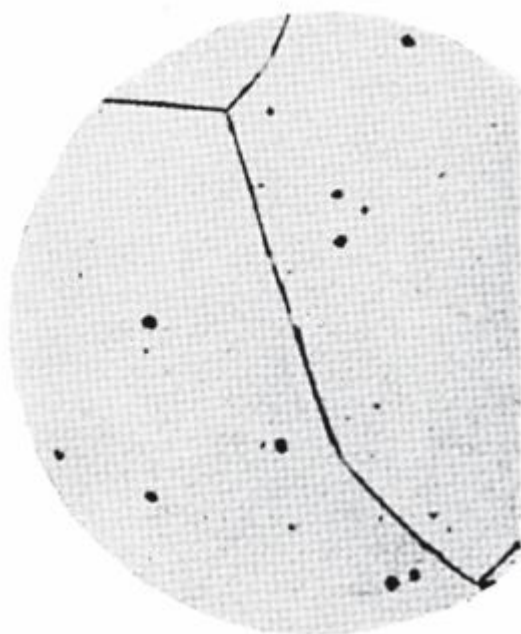
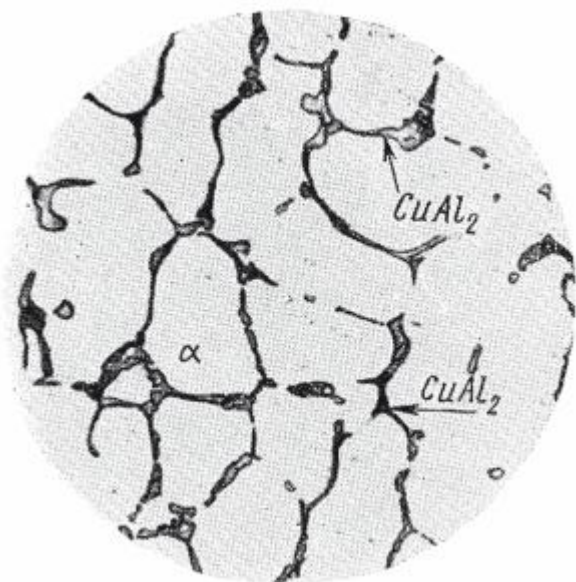


Рис. 6.3. Микроструктуры: а – литого дюралюмина Д1 × 250 (видны дендриты алюминиевого твердого раствора (светлые) и фаза CuAl_2 (серая); фаза S и марганцовистая составляющая ввиду их малых количеств при данном увеличении не обнаруживаются); б – закаленного дюралюмина × 500 (видны зерна алюминиевого твердого раствора и включения нерастворимых фаз; в – состаренного дюралюмина × 200 (на шлифе кроме α -твердого раствора видны темные включения марганцовистой фазы).

Как говорилось ранее, дендритную ликвацию можно устранить, если сплав отжечь при температурах на 50–100 °С ниже линии солидуса.

Для разных литейных сплавов существуют два вида отжига – гомогенизационный и гетерогенизационный.

В однофазных сплавах, например в литой однофазной оловянистой бронзе, содержащей 5 % олова и закристаллизовавшейся в кокиле со скоростью охлаждения 25 °С/с, главный процесс при гомогенизации – выравнивание состава зерен твердого раствора, т. е. устранение внутрикристаллической ликвации (рис. 6.4).



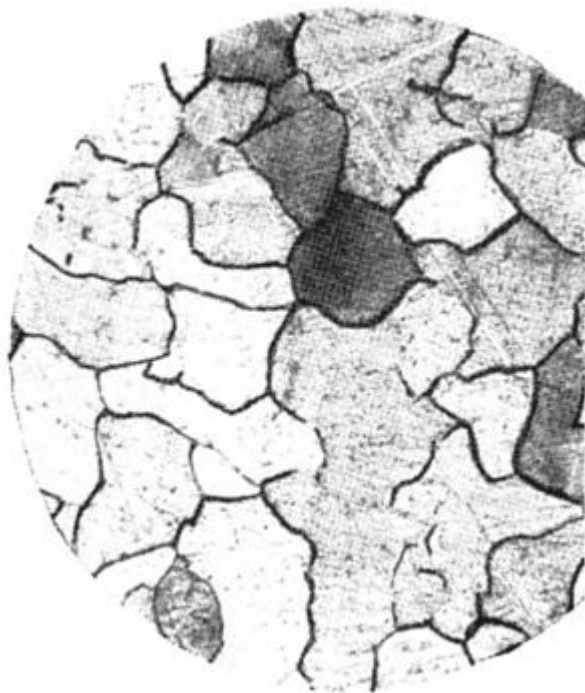


Рис. 6.4. Микроструктура литой оловянистой бронзы с 5 % Sn: а – $\times 300$, видны темные оси дендритных зерен бедного оловом твердого раствора, промежутки между осями – твердый раствор, обогащенный оловом; б – $\times 150$, микроструктура той же бронзы после отжига (при отжиге происходит выравнивание состава внутри зерен и сплав принимает полиэдрическое строение).

Устранение внутрикристаллической ликвации в других однофазных сплавах, например в медноникелевом сплаве с непрерывным рядом твердых растворов, показано на рис. 6.5. В рассматриваемом сплаве, содержащем неравновесную избыточную фазу, при гомогенизации происходят два основных процесса: выравнивание концентрации внутри зерен твердого раствора и растворение неравновесных избыточных фаз. Оба процесса протекают в течение длительного времени. В основе их лежит диффузия, и поэтому гомогенизационный отжиг называют также диффузионным.

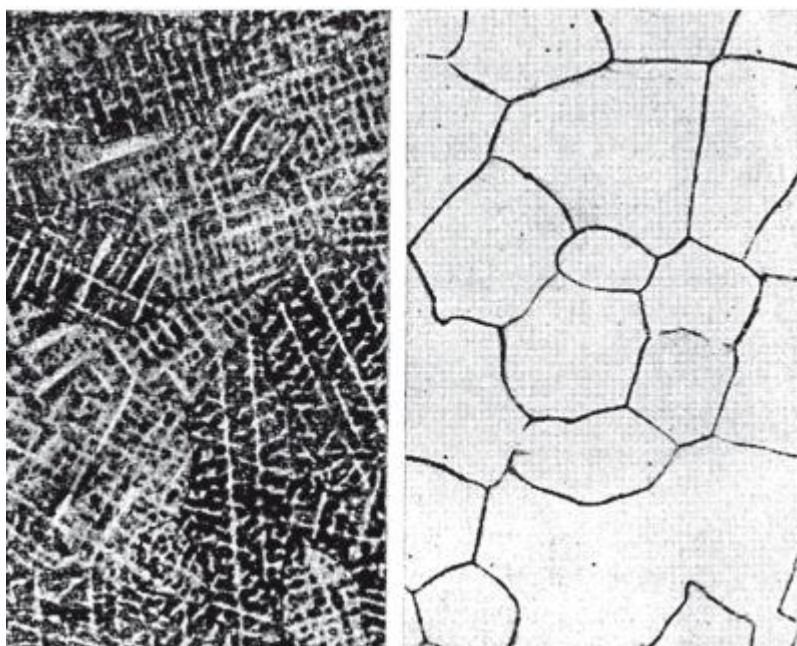


Рис. 6.5. Микроструктура сплава Cu – 20 % Ni, $\times 100$: а – после литья; б – после отжига при 1000 °C в течение 40 ч.

Если цель гомогенизации – повысить пластичность, то за оптимальное время гомогенизационного отжига можно принять время полного растворения неравновесного избытка фаз. Значение гомогенизации особенно велико для фасонных ювелирных отливок из алюминиевых сплавов. К этим отливкам гомогенизационный отжиг как самостоятельную операцию не применяют. Гомогенизация органически входит в операцию нагрева под закалку фасонных отливок сложного профиля. Этот нагрев проводят при таких высоких температурах и длительных выдержках, чтобы в твердый раствор перешло максимально возможное количество избыточных фаз.

В большинстве цветных сплавов матричной фазой является твердый раствор на базе основного металла, а избыточной – соединение. К таким материалам относятся все термически упрочняемые сплавы на медной, алюминиевой, серебряной и других основах. Например, серебряно-медные сплавы, бериллиевая бронза, термоупрочняемые силумины, легированные медью, цинком и другими присадками.

В литейных сплавах гетерогенизационный отжиг применяют, как правило, в тех случаях, когда растворимость одного из компонентов в твердом состоянии значительно изменяется с температурой. Например, в

сплаве системы Ag – Si, содержащем 8,8 % Si, структура двухфазна. Если сплав был отлит в кокиль, т. е. кристаллизация проходила при высокой скорости охлаждения (20–25 °C/с), то α -фаза выделяется не полностью. В процессе прессования сплава при его кристаллизации (жидкая штамповка) скорость охлаждения резко увеличивается и составляет приблизительно 150 °C/с (В. Б. Лившиц). При такой скорости β -фаза вообще не образуется. Высокая скорость охлаждения является результатом устранения воздушного зазора между кристаллизующимся сплавом и формой. В этом случае проводится гетерогенизационный отжиг, при котором при нагреве выше линии ограниченной растворимости при температуре 770 °C образуется твердый раствор α , а при последующем очень медленном охлаждении до комнатной температуры формируются частицы β -фазы, которые выделяются полностью. Поэтому охлаждение отливок при гетерогенизационном отжиге следует проводить с печью.

7. Сплавы на основе меди

Медь – элемент первой группы периодической системы, атомная масса – 63,54, порядковый номер – 29, температура плавления – 1083 °С, кипения – 2360 °С. Она имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром $a = 0,361 \text{ нм}$ ($3,61 \text{ \AA}$). Плотность – 8,93 г/см³. Твердость – НВ 35 (350 МПа). Предел прочности относительно невысок – 220 МПа (22 кг/мм²).

Медь – это пластичный металл, единственный в природе светло-розового цвета. Медь встречается в самородном состоянии и очень легко восстанавливается из руды.

На воздухе, в присутствии углекислого газа, она покрывается пленкой зеленого цвета (патиной), гидроксидным карбонатом меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. При нагреве образуется черный налет оксида меди CuO .

Медь хорошо обрабатывается давлением, полируется и обладает красноватым блеском, который достаточно быстро исчезает. Медь – лучший после серебра проводник тепла и электричества и имеет очень высокую удельную теплоемкость.

Примеси по характеру взаимодействия с медью делятся на три группы:

– Ni, Zn, Sb, Sn, Al, As, P образуют твердые растворы, повышают механические свойства, но резко снижают электро- и теплопроводность;

– Pb, Bi нерастворимы в меди и образуют с ней в малых количествах легкоплавкие эвтектики, располагающиеся по границам зерен, затрудняют обработку давлением и вызывают разрушение; при более высоком содержании висмута снижается порог хладноломкости;

– O, S образуют химические соединения соответственно Cu_2O , Cu_2S , которые, располагаясь на границах зерен, придают меди хрупкость.

Чистая медь не используется для изготовления украшений. Для недорогих ювелирных изделий применяют сплавы меди с никелем (мельхиор, нейзильбер) и с цинком (латуни).

7.1. Сплавы меди и никеля

Медь и никель неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии. Диаграмма состояния Си – Ni показана на рис. 7.1. Структура всех двойных медно-нике-левых сплавов – твердый раствор этих элементов. Кристаллическая решетка – гранецентрированная кубическая.

Для художественных изделий применяются коррозионно-стойкие медно-никелевые сплавы: мельхиор, нейзильбер.

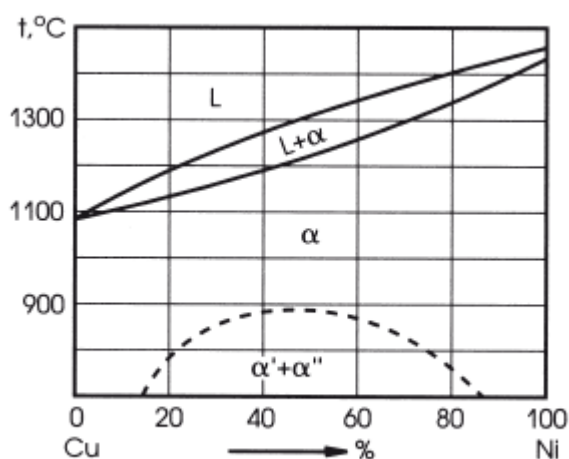


Рис. 7.1. Диаграмма состояния Си – Ni.

Мельхиоры

Мельхиоры – цветные сплавы меди и никеля, содержащие от 18 до 30 % Ni. Они отличаются высокой прочностью, хорошо обрабатываются механически, имеют высокую коррозионную стойкость. В табл. 7.1 приведен химический состав мельхиоров, используемых для изготовления художественных изделий.

Кроме никеля в некоторые марки мельхиоров вводят железо, марганец, хром. Легирование мельхиора железом и марганцем позволяет повышать коррозионную стойкость сплава. Наибольшее распространение получил мельхиор марки МН19 с пониженным по сравнению с остальными содержанием никеля, так как никель – дефицитный и достаточно дорогой металл.

Таблица 7.1

Химический состав мельхиоров

Марка сплава	Основной элемент, % по массе. Остальное — медь			
	Ni	Mn	Fe	Cr
МНЖМц30-1-1	29,0—33,0	0,5—1,0	0,5—1,0	—
МН19	18,0—22,0	—	—	—
МН30	28,0—32,0	—	—	—
МН30-3	28,0—30,0	—	—	2,6—3,0

Сплавы МН19, МН30, МНЖМц30-1-1 однофазны по структуре, поскольку железо и марганец до 1 % растворимы в мельхиоре. Эти сплавы хорошо деформируются как в холодном, так и в горячем состоянии. По коррозионной стойкости превосходят нержавеющую сталь. Для улучшения внешнего вида изделий из мельхиора их покрывают тонким слоем серебра.

Легирование мельхиора хромом приводит к расслоению твердого раствора по синодальному типу на два твердых раствора с одинаковой кристаллической решеткой, один из которых – α' – обогащен медью, а другой – α'' – никелем. Это позволяет значительно упрочнять сплавы системы Си – Ni – Cr. Так, если для сплава МН30 (Си + 30 % Ni) временное сопротивление составляет 130–350 МПа, для сплава МНХ30-3 (Си + 30 % Ni + 2,8 % Cr) его значение возрастает до 600 МПа при относительном удлинении 30 % (охлаждение на воздухе с $T = 900$ °С). Сплавы системы Си – Ni – Cr технологичны, хорошо свариваются, обладают лучшей коррозионной стойкостью в морской воде, чем сплавы Си + 30 % Ni и Си + 30 % Ni + 1 % Fe. Усталостная прочность их на 40 % выше, чем у сплава Си + 30 % Ni.

Однако никель является дефицитным материалом. Технические потребности заставляют вести поиск новых сплавов, не уступающих по коррозионной стойкости мельхиорам.

Нейзильберы

Нейзильберы – сплавы системы Си – Ni – Zn с содержанием никеля от 5 до 35 % и цинка от 13 до 45 %.

В системе Си – Ni – Zn имеется обширная область твердых растворов. Сплавы с малым и средним содержанием цинка имеют однофазную структуру α -твердого раствора.

Нейзильберы отличаются красивым серебристым цветом, не окисляются на воздухе, устойчивы в растворах солей и органических кислот. В дословном переводе с немецкого языка Neusilber – «новое серебро». Наиболее распространенным представителем нейзильберов является сплав МНЦ15-20 (Си + 15 % Ni + 20 % Zn). Этот сплав широко используется в приборостроении, для изготовления технической посуды и медицинских инструментов, а также деталей часов (как коррозионно-стойкий и неферромагнитный материал). Сплав МНЦС16-29-1,8 (Си + 16 % Ni + 29 % Zn + 1,8 % Pb) дает чистую поверхность при обработке резанием.

Для улучшения механических свойств нейзильберов, широко применяемых в центробежном литье при изготовлении ювелирных изделий, необходимо вводить добавки с учетом раскислительной способности, позволяющие уменьшить содержание оксида меди и повысить пластичность, а также прочностные свойства нейзильбера.

Кроме того, ряд добавок, например Al, Sn, V и др., улучшает коррозионную стойкость отливок.

С увеличением содержания никеля твердость и прочность сплавов повышаются. Нейзильбер и мельхиор хорошо деформируются, упрочняются деформационным наклепом. Введение алюминия в сплавы делает их дисперсионно-твердеющими (сплавы МНА13-3, МНА6-1,5), повышается также коррозионная стойкость. Свинцовистый нейзильбер обладает хорошими упругими свойствами, хорошо обрабатывается резанием. Температура полного отжига мельхиора МН19 и нейзильбера МНЦ15-20 составляет 600–780 °С.

Для уменьшения остаточных напряжений достаточен отжиг при температуре 250–300 °С.

В ювелирном деле нейзильбер используется для изготовления булавок, посеребренных столовых приборов, игл различных форм и др.

Куниали (алюмоникелевые бронзы)

Куниали (алюмоникелевые бронзы) – сплавы тройной системы $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Al}$, алюминий растворяется в меди до 8 %. С понижением температуры растворимость его резко уменьшается, поэтому сплавы меди с алюминием можно подвергать упрочняющей термообработке: закалке и старению.

Сплавы под закалку нагревают до 900–1000 °С, охлаждение – в воде. Старение проводится при 500–600 °С. Упрочнение при старении происходит за счет выделения дисперсных фаз NiAl и NiAl_2 .

В промышленности применяют в основном кун и ал ь А (МНА13-3) и куниаль Б (МНА6-1,5). (Встречаются также обозначения БрНА13-3 и БрНА6-1,5 соответственно.) У куниали А при комнатной температуре временное сопротивление 630–640 МПа при относительном удлинении 5–10 %.

Нагартовка между закалкой и старением еще сильнее повышает прочностные свойства куниалей. Так, после закалки при 900 °С, последующей холодной деформации на 25 % и старения при 550 °С в течение 2–3 ч временное сопротивление достигает 800–900 МПа при относительном удлинении 5–10 %.

7.2. Латунни и томпаки

Технические сплавы меди с цинком называются латунями. Латунь с содержанием цинка 10 %, остальное медь, называют томпаком, а сплавы меди с 14–20 % Zn – полутомпаками.

Различают латунни простые – двойные сплавы меди с цинком и с некоторыми примесями, не имеющими существенного значения, и сложные – легированные, которые содержат в своем составе ряд элементов, оказывающих существенное влияние на свойства сплава.

Диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{Zn}$ показана на рис. 6.2. В этой системе практический интерес представляют область одного твердого раствора α (Zn в Cu) и следующая за ней область, в которой встречаются

две фазы, ($\alpha + \beta$) или β' . Поэтому латуни по химическому составу и структуре разделяют на однофазные (α -латуни) и двухфазные ($\alpha + \beta'$) – латуни.

Граница между ними – предел растворимости Zn в Cu – 39 %.

β -фаза представляет собой твердый раствор на базе электронного соединения CuZn и имеет решетку объемно центрированного куба (отличную от Cu и Zn).

При температуре выше 453–470 °С β -фаза является неупорядоченным твердым раствором. При 453–470 °С происходит упорядочение расположения атомов меди и цинка в кристаллической решетке центрированного куба (на каждый атом Cu приходится атом Zn). Упорядоченный твердый раствор обозначен β' .

β -фаза распространяется на область содержания Zn от 46 до 50 %. CuZn может растворять в себе и Cu, и Zn.

γ -фаза – твердый раствор на базе электронного соединения Cu₅Zn₈. Он хрупок, поэтому сплавы меди с цинком, содержащие γ -фазу, применения не находят.

Практическое применение находят латуни с содержанием Zn не более 45–47 %. Таким образом, применение имеют только два типа латуней: α -латуни с содержанием Zn до 39 % и ($\alpha + \beta'$) – латуни с содержанием Zn от 39 до 47 %. При содержании цинка более 50 % в сплавах может быть ϵ -фаза – твердый раствор на базе электронного соединения CuZn₃; η -фаза – твердый раствор меди в цинке.

В ювелирном деле латуни используют для изготовления украшений и посуды. Например, сплавы золота 585-й пробы имитируются латунью ЛАМц66-4-3. В ряде остальных случаев используют многокомпонентные латуни.

В состав многокомпонентной латуни вводят такие элементы, как олово, кремний, алюминий, никель и др. Основная цель – повысить литейные свойства латуни.

Олово. При содержании олова до 2,0–2,5 % оно не оказывает влияния на жидкотекучесть. Улучшает механические свойства в области твердого раствора, повышает коррозионную стойкость.

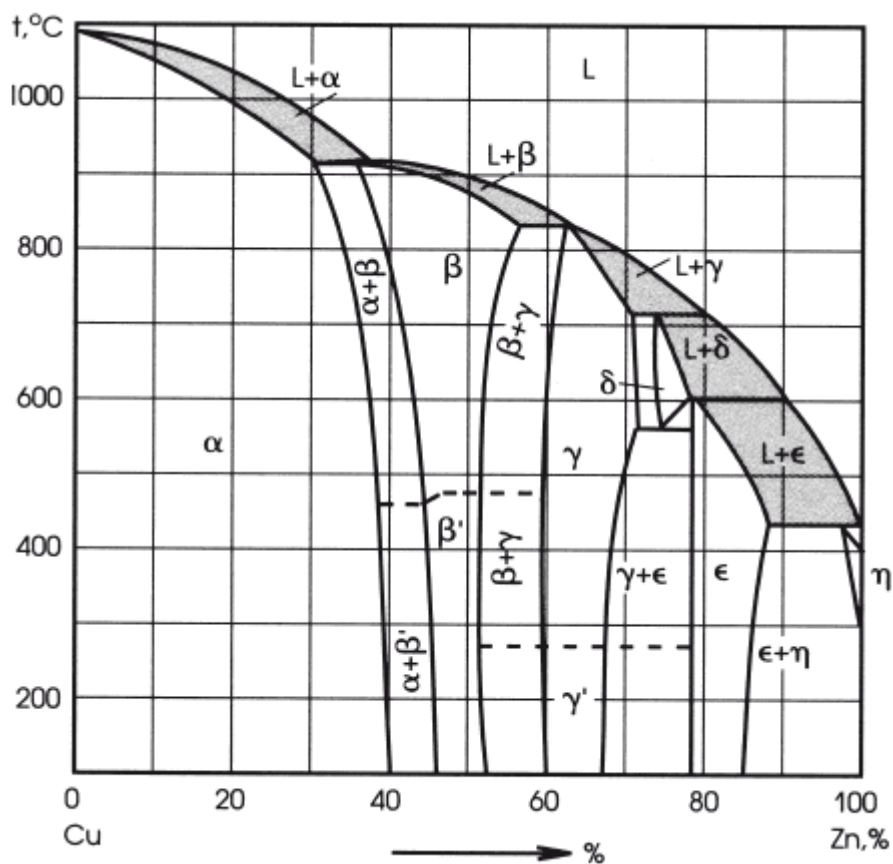


Рис. 7.2. Диаграмма состояния Си – Zn.

Кремний. Увеличивает жидкотекучесть, уменьшает испарение цинка при плавке и литье. Улучшает обрабатываемость резанием, паяемость. Увеличивает прочностные свойства, твердость.

Алюминий. Повышает жидкотекучесть, качество поверхности отливок, увеличивает коррозионную стойкость. Улучшает механические свойства. Сильно уменьшает растворимость цинка. Уменьшает испарение цинка при плавке и литье.

Марганец. Несколько снижает жидкотекучесть, повышает коррозионную стойкость и механические свойства.

Никель. Добавки 1,0–1,5 % Ni улучшают жидкотекучесть, измельчают зерно; при содержании 2 % жидкотекучесть ухудшается. Увеличивает коррозионную стойкость.

В таблице 7.2 приведен химический и фазовый состав латуней с высокими декоративными свойствами.

Таблица 7.1

Химический и фазовый состав латуней с высокими декоративными свойствами (содержание железа по массе 0,8–1,570)

Марка сплава	Основной компонент, % (по массе), остальное, медь					Содержание Zn	Фазовый состав
	Al	Mn	Ni	Sn	Si		
М67-2.5	2—3	—	—	—	—	30,5	α
ЛАМц66-4-3	3—5	2,0—4,0	—	—	—	26—28	A + β
ЛА85-0.5	0,4—0,7	—	—	—	—	14,5	α
ЛС59-1Л	—	—	0,8—2,0	—	—	40	A + β + Pь
ЛК80-3Л	—	—	—	—	3,0—4,5	17	α
ЛКС80-3-3-3	—	—	2,0—4,0	—	2,5—4,5	14	α
Л090-1	—	—	—	0,2—0,7	—	9	A + Pь
Л96.Л90	—	—	—	—	—	4—10	α

Входящие в группу латуней, томпаки и полутомпаки имеют желтоватый цвет и по свойствам близки к меди.

Их используют для изготовления различных ювелирных изделий с соответствующим защитным и декоративным покрытием.

7.3. Бронзы

Сплавы меди со всеми металлами, кроме цинка, называют бронзами. В ювелирной промышленности в основном используются оловянистые бронзы (сплавы системы Си – Sn), обладающие высокими литейными свойствами (жидкотекучесть, малая усадка), достаточно высокой прочностью, коррозионной стойкостью и имеющие красивый желтоватый цвет. Применение находят сплавы меди, содержащие до 5 % олова. Кроме того, используются алюминиевые и кремниевые бронзы.

Оловянистые бронзы

Диаграмма состояния медь – олово приводится на рис. 6.3.

В сплавах системы Си – Sn образующие фазы следующие:

α -фаза – твердый раствор замещения олова в меди, имеющий гранецентрированную кубическую решетку;

β -фаза – твердый раствор на базе химического соединения Cu_3Sn_8 ;

γ -фаза – твердый раствор на базе химического соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_9$, образующийся при перитектической реакции между жидким сплавом и β -фазой;

ϵ -фаза – электронное соединение Cu_3Sn ;

η -фаза – химическое соединение Cu_6Sn_5 .

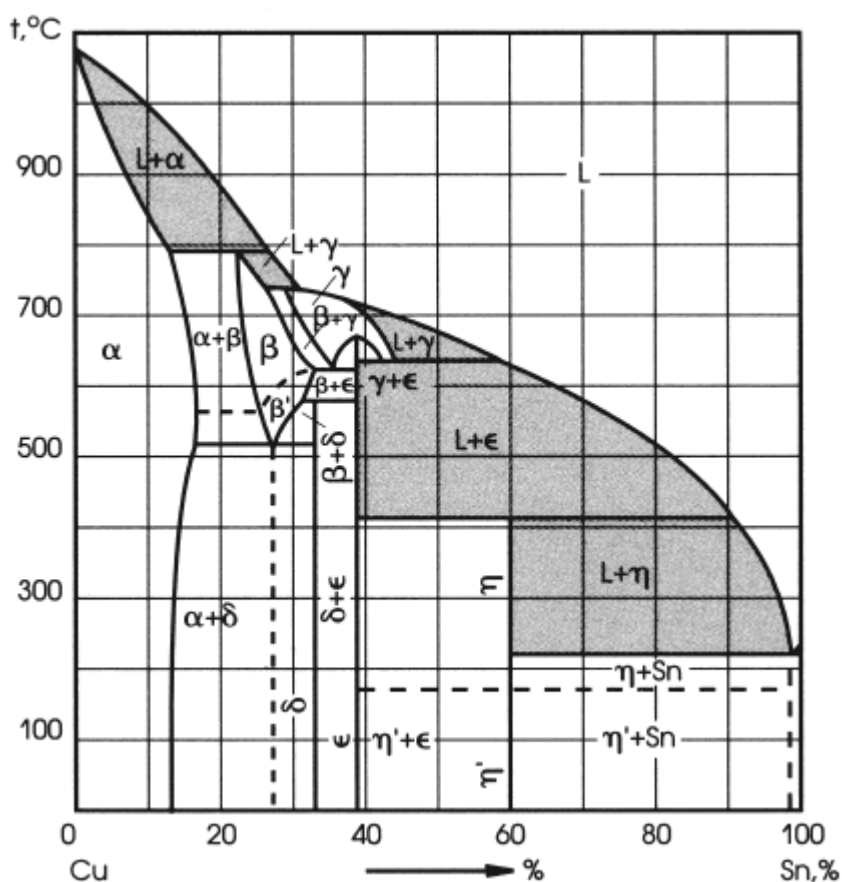


Рис. 7.3. Диаграмма состояния Си – Sn.

Предельная растворимость олова в меди – 15,8 %. При содержании олова более 15,8 % в структуре сплавов образуется эвтектоид ($\alpha + \beta$), где β -фаза – электронное соединение Cu_3Sn_8 со сложной кубической решеткой. Оно обладает высокой твердостью и хрупкостью, вызывает резкое снижение вязкости и пластичности. Практическое применение имеют бронзы с содержанием олова до 10 %. Двойные оловянистые

бронзы применяются редко ввиду большой склонности к дендритной ликвации, низкой жидкотекучести, рассеянной усадочной пористости и в связи с этим невысокой герметичностью отливок. Деформируемые бронзы содержат до 6–8 % Sn. Они имеют в равновесном состоянии однофазную структуру α -твердого раствора. В условиях неравновесной кристаллизации наряду с α -твердым раствором может образовываться небольшое количество β -фазы.

Для улучшения литейных свойств оловянистых бронз в них вводят цинк и свинец и как раскислитель фосфор. Кроме повышения жидкотекучести, уменьшения усадочной пористости замена части олова цинком и свинцом снижает стоимость сплава.

Кроме цинка и свинца в некоторые бронзы вводят никель. Это улучшает декоративные свойства бронзы, придавая ей красивый серебристый цвет. Ювелирные бронзы – многокомпонентные сплавы.

Алюминиевые бронзы

Диаграмма состояния Си – Al показана на рис. 7.4. Алюминиевые бронзы отличаются высокими механическими и антикоррозионными свойствами. Небольшой интервал кристаллизации обеспечивает алюминиевым бронзам высокую жидкотекучесть, концентрированную усадку и хорошую герметичность, а также малую склонность к дендритной ликвации. Однако из-за большой усадки из них редко получают фасонные отливки сложной формы.

Медь с алюминием образуют α -твердый раствор, концентрация алюминия в котором при понижении температуры с 1035 до 565 °C увеличивается от 7,4 до 9,4 %.

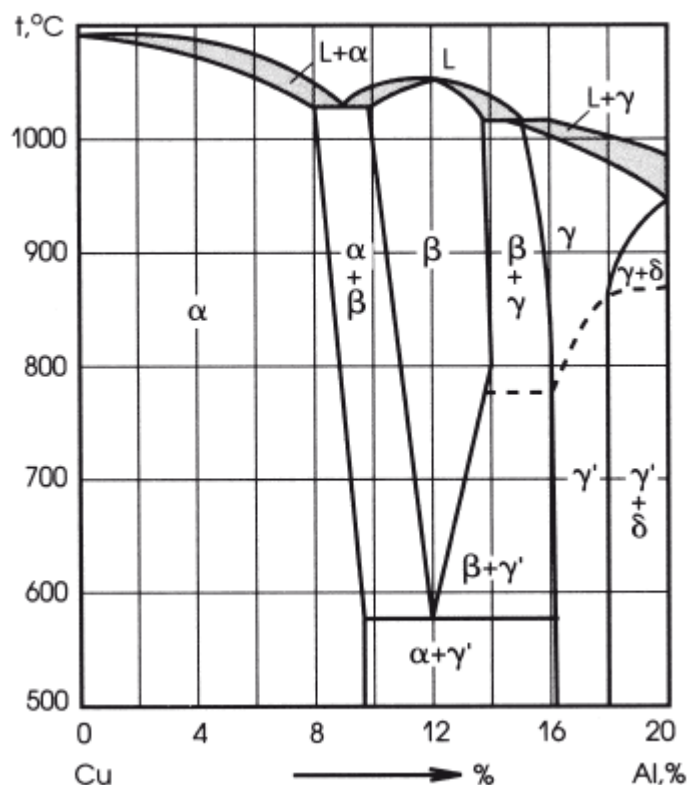


Рис. 7.4. Диаграмма состояния Си – Al.

Фаза β -твердый раствор на базе электронного соединения Cu_3Al ($\beta/2$). При содержании алюминия более 9 % в структуре появляется эвтектид $\alpha + \gamma'$ (γ' – электронное соединение $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{13}$).

Фаза α пластична, но ее прочность невелика, γ' -фаза обладает высокой твердостью, но низкой пластичностью. Сплавы, содержащие до 4–5 % Al, обладают высокой прочностью и пластичностью. Двухфазные сплавы $\alpha + \gamma'$ имеют достаточно высокую прочность, но низкую пластичность. Прочность сплавов уменьшается при содержании алюминия более 10–12 %. Железо измельчает зерно, повышает механические и антифрикционные свойства алюминиевых бронз. Никель улучшает механические свойства до температур 500–600 °C. Сплавы алюминиевой бронзы, содержащие никель, хорошо деформируются в горячем состоянии.

Химический состав бронз, используемых при изготовлении художественных изделий, показан в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Химический состав бронз

Марка сплава	Основной элемент, % (по массе), остальное медь					
	Sn	Zn	Pb	P	Al	Mn
БрОЦа-4-2,5	3,0—5,0	3,0—5,0	1,5—3,5	—	—	—
БрОЦС6-6-3	5,0—7,0	5,0—7,0	2,0—4,0	—	—	—
БрОЦС5-5-5	4,0—6,0	4,0—6,0	4,0—6,0	—	—	—
БрОЦа-4-4	3,0—5,0	3,0—5,0	3,5—4,5	—	—	—
БрОЦС3-7-5-1* ¹	2,5—4,0	6,0—9,5	3,0—6,0	—	—	—
БрОЦС3-12-5	2,0—3,5	8,0—15,0	3,0—6,0	—	—	—
БрОФ6,5-0,4	6,0—7,0	—	—	0,26—0,4	—	—
БрОФЮ-1	9,0—11,0	—	—	0,8—1,2	—	—
БрА5	—	—	—	—	4,0—6,0	—
БрА7	—	—	—	—	6,0—8,0	—
БрАЖ9-4* ²	—	—	—	—	8,0—10,0	—
БрАМц9-2	—	—	—	—	9	—
БрКМц3-1* ³	—	—	—	—	—	1,5—2,5
БрМц5	—	—	—	—	—	4,5—5,5

*¹ Плюс 0,5–2,0 % (по массе) Ni.

*² Кроме алюминия еще 2,0–4,0 % Fe.

*³ Кроме марганца еще 2,75–3,5 % (по массе) Si.

К материалам ювелирной техники можно отнести большую группу литейных сплавов, к которым относятся отливки из кремнистых и бериллиевых бронз. Приведенные сплавы обладают высокими литейными свойствами: высокой жидкотекучестью, малой усадкой, низким газонасыщением, отсутствием горячеломкости.

В предыдущих разделах была приведена диаграмма состояния Си – Sn, соответствующая **оловянистой** бронзе. Сообщалось, что для улучшения литейных свойств (повышение жидкотекучести и уменьшения усадочной пористости), а также снижения стоимости сплава в них вводят

цинк и свинец. Однако стоимость бронзы в основном зависит от наличия олова в сплаве, которое составляет до 10 %. В настоящее время для художественного и ювелирного литья используют кремнистую бронзу.

Кремнистые бронзы

Кремнистые бронзы, обладают высокой жидкотекучестью, имеют малую усадку, имеют малую склонность к дендритной ликвации и отсутствие усадочной пористости. Кроме того, кремнистые бронзы, обладая более высокими механическими свойствами в сравнении с оловянистыми, представляют значительный интерес как заменители дорогостоящих дефицитных оловянистых бронз в художественном литье. Диаграмма состояния Си – Si приведена на рис. 7.5.

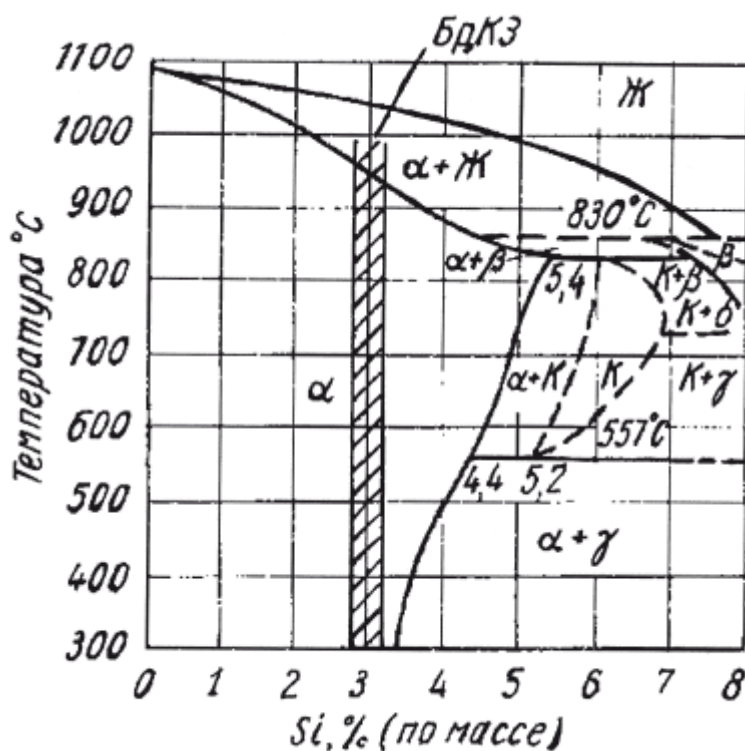


Рис. 7.5. Диаграмма состояния Си – Si.

Бронзы, имея в своем составе 3 % кремния, лежат в области α -твердого раствора. Однако в условиях длительного отжига граница α -области несколько сдвигается в область меньших концентраций кремния, поэтому в богатых кремнием сплавах возможно появление гетерогенной структуры. При легировании кремнием с содержанием его до 3,5 % повышается прочность и пластичность. Кроме того, небольшие добавки

кремния повышают жидкотекучесть. С увеличением содержания кремния до 5 % увеличивается интервал кристаллизации и жидкотекучесть снижается.

Небольшие добавки марганца и никеля, вводимые в некоторые сплавы (БрКМц3,5-1 и БрКН1-3), входят в твердый раствор, придавая ему декоративные свойства. Например, добавка 1 % марганца значительно увеличивает коррозионную стойкость кремнистой бронзы, повышает прочность и плотность. Никель, который улучшает декоративные свойства бронзы, придавая ей красивый серебристый цвет, так же как и марганец, растворяясь в меди, повышает твердость, прочность и коррозионную стойкость, но ухудшает жидкотекучесть, увеличивает газонасыщенность расплава и измельчает структуру. Поэтому легирование никелем производят только для промышленных деформируемых бронз (БрКН1-3, БрКН0,5-2). Эти сплавы термически упрочняются после закалки при температуре от 850 °С и старения при 450 °С в течение 1 ч. В результате указанной термообработки временное сопротивление разрыву составляет 700 МПа при относительном удлинении 8 %.

Как ранее сообщалось, бинарные сплавы системы Си – Si лежат в области α -твердого раствора (заштрихованная область на рис. 7.5) и термически не упрочняются. Для снятия внутренних напряжений проводят отжиг при 800 °С. Микроструктура бронзы в литом отожженном состоянии показана на рис. 7.6.



Рис. 7.6. Микроструктура никель-кремнистой бронзы БрКН1-3, 75. Дендритные зерна α -твердого раствора сложного состава.

При изготовлении замков сережек и клипс, сложных обручальных колец с ажурными кастами, крапаны должны быть выполнены из литейных сплавов, обладающих пружинными свойствами. Поэтому изготовление таких колец выполняется из бериллиевой бронзы.

Бериллиевые бронзы

Бериллиевая бронза обладает высокими пружинными и литейными свойствами. Кроме того, в отливках из бериллиевой бронзы практически не наблюдается усадочной пористости. Сплавы не склонны к ликвации, так как линии ликвидуса и солидуса очень близки.

Бронзы Бр. Б2 и Бр. Б2,5, согласно диаграмме состояния (рис. 7.7), кристаллизуются в одну стадию: $L \rightarrow \alpha + L1$.

С понижением температуры вследствие уменьшения растворимости бериллия в меди происходит распад твердого раствора: $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$, с выделением кристаллов β -фазы переменного состава. Фаза Р является твердым раствором на основе химического соединения SiBe , относящегося к электронным соединениям. Оно имеет решетку объемноцентрированного куба с периодом $a = 2,7 \text{ \AA}$ и характеризуется электронной концентрацией $3/2$ электрона на атом.

Фаза β устойчива только до температуры 608 °С, при которой происходит эвтектоидный распад: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ (CuBe).

При дальнейшем охлаждении (ниже температуры эвтектоидного превращения) вследствие сильного уменьшения растворимости бериллия в меди происходит распад α -твердого раствора, сопровождающийся выделением γ -фазы. Бронза имеет высокие декоративные свойства – блестящий светло-желтый цвет.

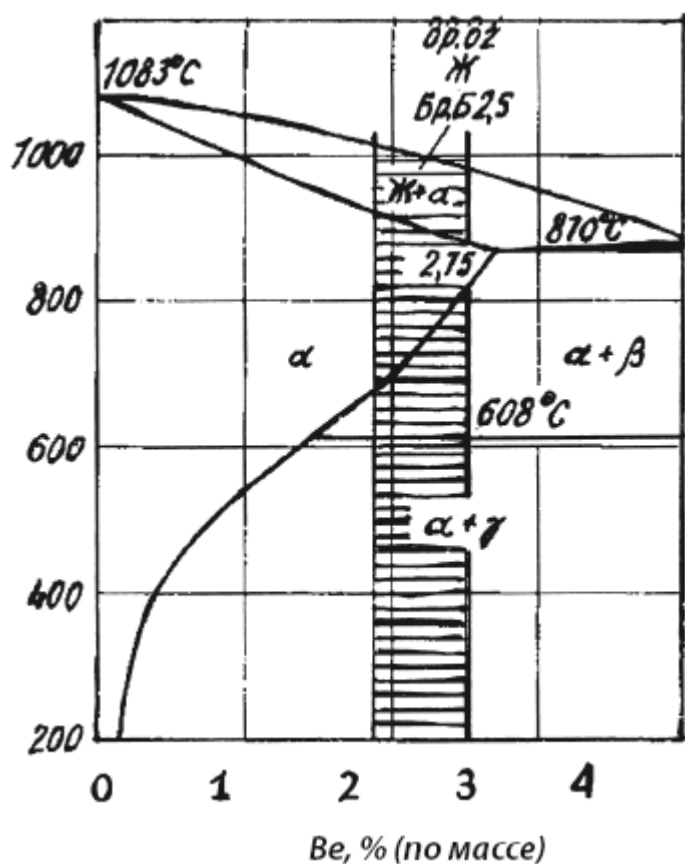


Рис. 7.7. Диаграмма состояния Си – Ве.

Наиболее высокие механические свойства данная бронза имеет после закалки при температуре от 800 °С и старения при 350 °С.

Широкому распространению бериллиевой бронзы препятствуют ее высокая стоимость и дефицитность. Для уменьшения стоимости в ее состав вводят различные добавки (Ni, Co, Mn, Ti и др.), которые частично заменяют бериллий и в то же время незначительно снижают свойства бронзы. В настоящее время широкое применение получили бронзы с содержанием 1,7–1,9 % Ве с добавками никеля и титана. На основе изучения сплавов тройной системы Си – Mn – Ве были

предложены бериллиевые бронзы с еще меньшим содержанием бериллия, которыми в ряде случаев можно заменить стандартную бериллиевую бронзу. Эти сплавы называются низколегированными бериллиевыми бронзами. Химический состав: 0,6 % Be, 12,2 % Mn, остальное медь; 0,9 % Be, 7,3 % Mn, остальное медь. Сплавы не уступают по своим технологическим свойствам стандартным бериллиевым бронзам, и потому их стали широко применять при изготовлении ювелирных и художественных изделий.

В конце XIX в. в качестве заменителей драгоценных металлов стали активно использоваться декоративные латуни, сплав хризит (36,8 % Zn, 0,2 % Pb), сплав Вигольди (31 % Zn, 0,8 % Al, 0,2 % Pb), и в настоящее время при производстве украшений применяются сплавы на основе меди, имитирующие золотые и серебряные сплавы. Как было отмечено, в качестве заменителя золота служит кремнистая латунь ЛК80-ЗЛ. Отливки, полученные из этого сплава, имеют красивый золотистый цвет. На рис. 7.8 показана микроструктура кремнистой латуни ЛК80-ЗЛ.



Рис. 7.8.

Микроструктура латуни АК80-3А после травления. Увеличение $\times 250$. Светлые зерна – α -фаза, между ними расположены включения эвтектоида ($\alpha + \gamma$). Внутри островков эвтектоида – кремний.

7.4. Сплавы меди, имитирующие золотые и серебряные сплавы

С целью удешевления художественных изделий при производстве недорогих украшений широко используются томпак, латунь, мельхиор, нейзильбер; при изготовлении художественных изделий – бронзы.

Сплавы меди с цинком, алюминием, никелем, марганцем, платиной и другими металлами обладают широкой цветовой гаммой. Эти сплавы используются не только для хорошей имитации, но и для нанесения декоративного покрытия – «золочения». Большой популярностью в качестве заменителя золота используется кремнистая латунь ЛК80-ЗЛ. Отливки, полученные из этого сплава, имеют гладкую поверхность и красивый золотистый цвет.

В табл. 7.4 представлены сплавы, наиболее часто используемые при имитации золотого сплава 583-й пробы.

Таблица 7.4

Химический состав сплавов, имитирующих сплавы золота

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %					Применение
	Си	Zn	Al	Ni	другие	
Л90	90	10	—	—	—	«Золотые» украшения
Л77	77	23	—	—	—	«Позолота»
Л67	66,7	33,3	—	—	—	«Позолота»
ЛАМ,5-0,5	84,5	15	0,5	—	—	«Золотые» украшения
ЛН88-2	88	10	—	2	—	«Позолота»
ЛА60-15	60	25	15	—	—	«Позолота»
БрА25	75	—	25	—	—	«Золотые» украшения
БрАН10-2	88	—	10	2	—	«Золотые» украшения
БрН6	91,6	0,4	—	6	1 Мп, 1 Pt	«Золотые» украшения

Медно-никелевые сплавы с добавками цинка, алюминия, олова, свинца и железа обладают достаточно высокими декоративными свойствами, имитируя серебро и его сплавы. Их можно использовать для литья (например, нейзильбер), для штамповки (мельхиор, томпак) и волочения. Наиболее широко для изготовления ювелирных изделий под серебро применяется нейзильбер (нем. «новое серебро»), содержащее помимо меди 15 % никеля и 20 % цинка.

Химический состав сплавов, имитирующих серебро, приведен в таблице 7.5.

Таблица 7.5

Химический состав сплавов, имитирующих серебро

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %							Применение
	Cu	Ni	Zn	Al	Sn	Pb	Fe	
БрНЦА20-20-3	57	20	20	3	—	—	—	Украшения под серебро
БрНЦ011-25-5	59	11	24,5	0,15	5,0	0,35	—	Для ювелирной галантереи
БрНЦ16-29	55	16	29	—	—	—	—	Для литья
БрНЦЖ20-19-3	58	20	19	—	—	—	3	Для литья
БрНЦ18-16	66	18	16	—	—	—	—	Украшения под серебро
БрНЦ12-39	49	12	39	—	—	—	—	Для чеканки
БрНЦ20-34	46	20	34	—	—	—	—	Для чеканки
БрНЦЖ15-33-3	65—67	—	33,1 8,30 5	—	—	—	0,5—3,2	Украшения под серебро

Непрерывное повышение требований к изделиям бижутерии способствовало созданию ряда сплавов, которые наряду с высокой

прочностью прекрасно имитируют серебряные и золотые сплавы (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Химический состав имитирующих сплавов на основе меди

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %, остальное медь					Назначение
	Zn	Al	Mn	Ni	Sn	
ЛМцНА69-11-3-5	14—17	1—2	10—12	2—4		Под серебро
ЛАМц66-6-3	26—28	3—5	2—4	—	—	Под золото 583-й пробы
ЛСМц64-2,7-2,5-0,3	29—31	—	2—3	—	0,2—0,6 2,5—3,5 Pb	Под золото 750-й пробы
БрОН7-3,5	—	—	—	2—5	6—8	Под золото 375-й пробы

8. Сплавы на основе алюминия

Алюминиевые сплавы классифицируют по технологии изготовления (деформируемые и литейные), способности к термической обработке (упрочняемые и неупрочняемые) и свойствам (рис. 8.1).

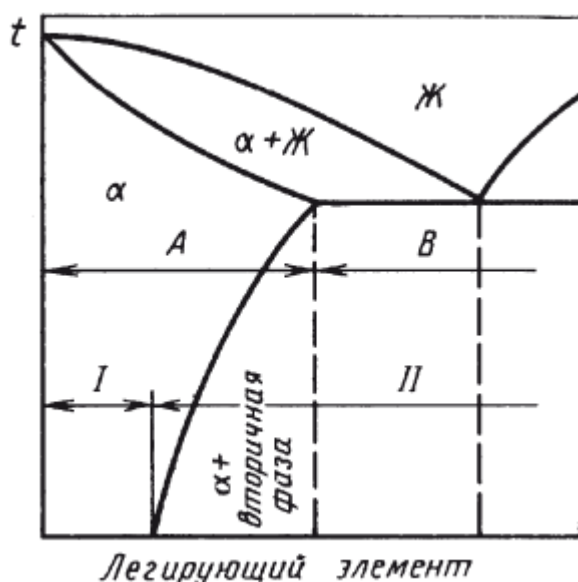


Рис. 8.1. Диаграмма состояния алюминий – легирующий элемент (схема).

A – деформированные сплавы; B – литейные сплавы; I – сплавы неупрочняемые и II – упрочняемые термической обработкой.

8.1. Деформируемые сплавы на основе алюминия

К сплавам, не упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы АМц и АМг (табл. 8.1).

Сплавы отличаются высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью.

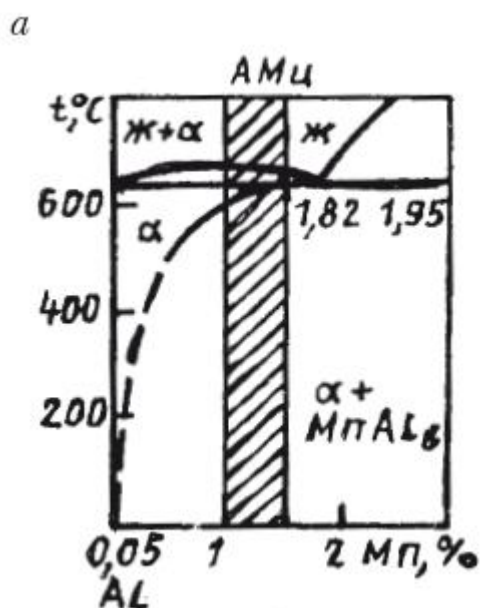
Сплавы АМц относятся к системе Al – Мп (рис. 8.2, а). Структура сплава АМц состоит из α-твердого раствора и вторичных выделений фазы МпАl₆, переходящих в твердый раствор при повышении температуры. В присутствии Fe вместо МпАl₆ образуется сложная тройная фаза (MnFe)Al₆, практически нерастворимая в алюминии, поэтому сплав AlMп не упрочняется термической обработкой. В отожженном состоянии сплав обладает высокой пластичностью и низкой прочностью.

Таблица 8.1

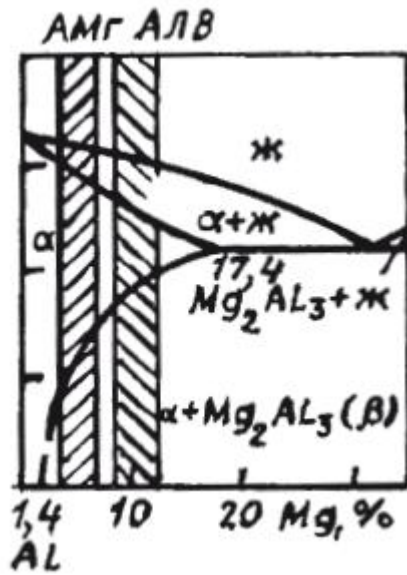
Химический состав деформируемых алюминиевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, %, остальное А1			
	Cu	Mg	Mn	Прочие
АМц	—	—	1—1,6	—
АМг2	—	1,8—2,6	0,2—0,6	—
Амг6	—	5,8—6,8	0,5—0,8	0,02—0,1 Ti, 0,002— 0,005 Be
Д1	3,8—4,8	0,4—0,8	0,4—0,8	—
Д16	3,8—4,9	1,2—1,8	0,3—0,9	—

Сплавы АМг относятся к системе Al – Mg (рис. 8.2, б). Магний образует с алюминием α -твердый раствор, концентрация которого при повышении температуры увеличивается от 1,4 до 17,4 % в результате растворения фазы $Mg_2 Al_3$. Однако сплавы, содержащие до 7 % Mg, дают очень незначительное упрочнение при термической обработке.



б



в

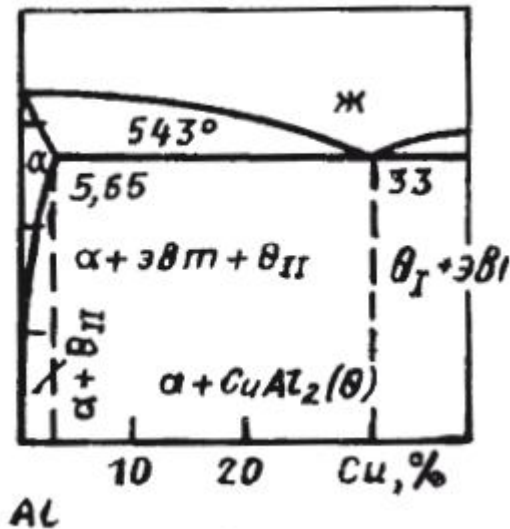


Рис. 8.2. Диаграммы состояния: а – Al-Mn; б – Al-Mg; в – Al-Cu.

Сплавы типа AMц и AMг применяют для изготовления изделий методом вытяжки (колпачки авторучек, пеналы, бижутерия) и сварки (художественные изделия), от которых требуется высокая коррозионная стойкость.

К сплавам, упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы нормальной прочности, высокопрочные и др. Типичные представители этих сплавов – дуралюмины (маркируют буквой Д). Они характеризуются хорошим сочетанием прочности и пластичности и относятся к сплавам системы Al – Si – Mg. Согласно диаграмме

состояния Al – Si (рис. 8.2, в) медь с алюминием образуют твердый раствор, максимальная концентрация меди в котором 5,65 % при эвтектической температуре. С понижением температуры растворимость меди уменьшается, достигая 0,1 % при 20 °С. При этом из твердого раствора выделяется фаза θ (CuAl_2), содержащая ~54,1 % Cu. В сплавах, дополнительно легированных магнием, помимо фазы θ образуется еще фаза S (CuMgAl_2). Чем больше меди содержится в сплаве, тем большее количество фазы θ будет в его структуре (Д1). Увеличение содержания магния приводит к росту количества фазы S и повышению прочности сплава (Д16). Разница в свойствах особенно значительна после упрочняющей термической обработки. Например, у свежезакаленного сплава Д1 $\sigma_{\text{в}} = 24\text{--}26 \text{ кг/мм}^2$, $\delta = 20\text{--}22 \%$, $\text{НВ} = 60\text{--}80 \text{ кг/мм}^2$. В результате естественного старения дуралюмин Д1 приобретает следующие механические свойства: $\sigma_{\text{в}} = 38\text{--}42 \text{ кг/мм}^2$; $\delta = 18 \%$; $\text{НВ} = 100 \text{ кг/мм}^2$.

При закалке сплав Д16 нагревают до 495–505 °С, Д1 – до 500–510 °С, затем охлаждают в воде при 40 °С. После закалки структура состоит из пересыщенного твердого раствора и нерастворимых фаз, образуемых примесями. При естественном старении происходит образование зон Гинье – Престона, богатых медью и магнием. Старение продолжается 5–7 суток. В бинарном сплаве Al – Si искусственное старение, заключающееся в старении после закалки при повышенной температуре (100 °С), сокращает время старения до 1–1,2 суток. При увеличении времени старения при температурах 150–200 °С происходит коагуляция упрочняющей θ -фазы (CuAl_2), в результате чего сплав разупрочняется. Таким образом, процесс искусственного старения протекает в несколько стадий. Первая стадия, как и в случае естественного старения, состоит из образования зон Гинье – Престона, имеющих такую же природу, но обладающих большими размерами. На второй стадии с течением времени зоны переходят в промежуточную θ -фазу, а затем (в третьей стадии) в устойчивую θ -фазу, близкую к металлическому соединению CuAl_2 . В сплаве Д16 большую роль играет тройное металлическое соединение Al_2CuMg (фаза S). В этом сплаве

упрочнение при старении происходит вследствие образования зон, обогащенных медью и магнием, переходящих при нагревании в промежуточную фазу S' , которая обладает искаженной решеткой соединения Al_2CuMg . Дальнейший переход фазы S' в фазу S (Al_2CuMg) и ее коагуляция вызывают разупрочнение сплава. В алюминиевых сплавах для ювелирных изделий искусственное старение не применяется.

8.2. Литейные сплавы на основе алюминия

Некоторые ювелирные изделия, такие как предметы быта, курительные наборы, столовые приборы, оружейные накладки, элементы перьевых и шариковых ручек, а также бижутерия, поверхность которых анодируется или обрабатывается катодно-импульсной бомбардировкой (под золото), выполняются методом литья из алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов) с высокими литейными свойствами.

Согласно диаграмме состояния системы $Al - Si$ (рис. 8.3) кремний не образует с алюминием химических соединений и присутствует в сплавах алюминия в элементарном виде. Но по своим физическим свойствам кремний близок к химическим соединениям, он обладает высокой твердостью (HRC 106) и так же, как и они, хрупок.

Несмотря на заметную и переменную растворимость, кремний не придает алюминию способность к упрочнению термической обработкой, что связано с неблагоприятным характером распада твердого раствора кремния в алюминии. Растворяясь в алюминии, кремний несколько упрочняет его, незначительно снижая при этом пластические свойства. Алюминиевый сплав, содержащий даже 10–12 % Si , остается достаточно пластичным.

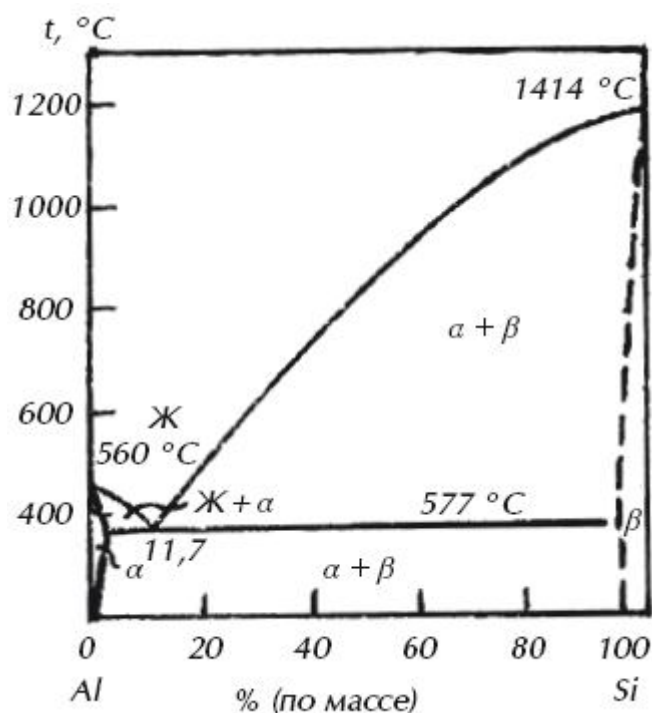


Рис. 8.3. Диаграмма состояния системы Al – Si.

Силумины подразделяют на двойные (или простые), легированные только кремнием, и специальные, в которых помимо кремния содержатся в небольшом количестве другие легирующие компоненты (Mg, Si, Mn, Ni). Силумины относятся к числу эвтектических или доэвтектических сплавов. Без учета влияния других компонентов (кроме Si) их структура представляет собой либо эвтектику $\alpha + \text{Si}$ (АЛ2), либо первичные кристаллы $\alpha +$ эвтектика $\alpha + \text{Si}$ (АЛ4, АЛ9, АЛБ).

Кремний имеет переменную растворимость в алюминии, которая возрастает от $<0,1\%$ при комнатной температуре до $1,65\%$ при эвтектической температуре (577 °C). Поэтому нагревом алюминиево-кремниевых сплавов до температуры, близкой к эвтектической, и быстрым охлаждением можно получить пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, который при последующем старении распадается с выделением дисперсных частиц кремния. Однако упрочняющий эффект от указанной обработки крайне мал и не имеет практического значения. Таким образом, двойные (простые) силумины относятся к числу термически неупрочняемых сплавов, обладающих невысокими прочностными характеристиками.

Единственный способ несколько повысить их прочность и пластичность – измельчение эвтектических кристаллов кремния, которое может быть достигнуто двумя путями: 1) увеличением скорости охлаждения при кристаллизации, 2) введением в сплавы малых добавок (сотые доли процента) щелочных металлов (натрия, лития, стронция). Первый путь дает хорошие результаты. Однако он находит ограниченное применение в изготовлении тонкостенных ювелирных отливок с мелкими деталями рельефа, которые могут не залиться при литье в металлический кокиль или при литье под давлением. Второй путь – модифицирование структуры силуминов малыми добавками – более универсален. Модифицированием структуры обычно называют изменение, улучшение структуры при введении малых добавок не вследствие образования каких-либо новых структурных составляющих, а в результате влияния этих добавок на величину и форму структурных составляющих, образованных другими компонентами.

На практике широко применяют модифицирование силуминов натрием или смесью его солей (60 % NaF + 25 % NaCl + 15 % Na₃AlF₆ или 40 % NaF + 45 % NaCl + 15 % Na₉AlF₆ и др.), которые одновременно используют в качестве рафинирующих флюсов).





Рис. 8.4. Структура эвтектического силумина (11,7 % Si): а – сплав не модифицирован: б – сплав модифицирован натрием.

Введение 0,01 % Na в сплавы Al – Si приводит к резкому измельчению кристаллов эвтектического кремния, поскольку присутствующий в расплаве натрий при кристаллизации адсорбируется на поверхности кристаллов кремния и препятствует их дальнейшему росту.

Присутствие натрия в силуминах вызывает, кроме того, сдвиг эвтектической точки в сторону более высоких концентраций кремния, поэтому эвтектические и заэвтектические до модифицирования сплавы после модифицирования становятся доэвтектическими, и в них вместо кремния появляются дендриты α -твердого раствора, которые при кристаллизации становятся ведущей фазой. На рис. 8.4 показаны структуры немодифицированного и модифицированного силумина с 11,7 % кремния.

На рис. 8.5 показано влияние способа охлаждения при кристаллизации и модифицирования натрием на механические свойства двойных алюминиево-кремнистых сплавов.

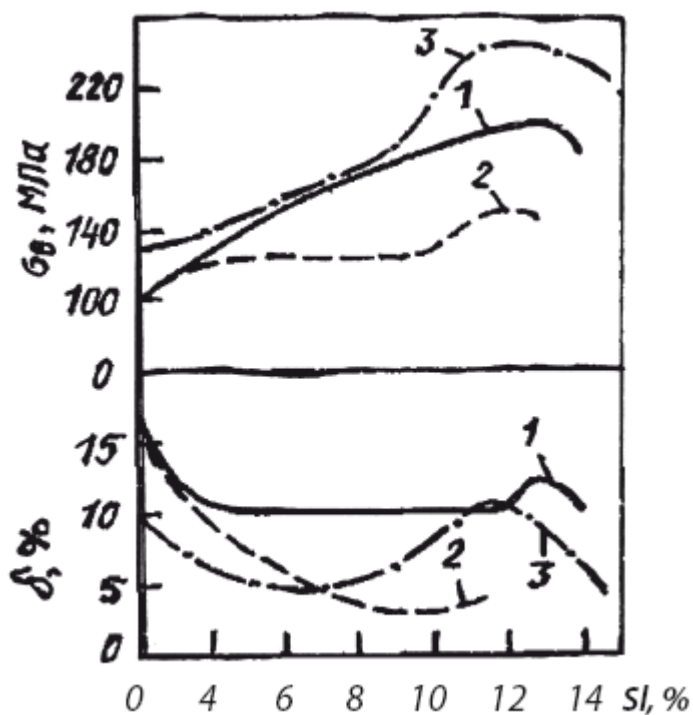


Рис. 8.5. Механические свойства сплавов Al – Si в зависимости от содержания кремния:

1 – сплав модифицированный литье в землю, 2 – сплав немодифицированный, литье в землю, 3 – сплав немодифицированный, литье в кокиль.

Эффект модифицирования, т. е. улучшение механических свойств вследствие модифицирования, тем больше, чем выше содержание кремния в сплаве, поскольку при модифицировании меняются величина и форма кристаллов кремния. На силумины, содержащие менее 5 % Si, модифицирование положительного действия не оказывает.

Для ювелирного литья применяют сплав АЛ2. Плотность эвтектического силумина АЛ2 составляет 2,66 г/см³. Он имеет высокую коррозионную стойкость в воздушной атмосфере, включая атмосферу морского воздуха. Небольшие добавки марганца и магния дополнительно повышают коррозионную стойкость. Высокие литейные свойства силуминов определяют их хорошую свариваемость, что важно при сборке ювелирных изделий. Термически не-упрочняемый эвтектический силумин АЛ2 имеет высокую пластичность, но невысокие прочностные характеристики. Существенное преимущество сплава АЛ2 – малый

интервал кристаллизации (близкий к нулю), поэтому в отливках не образуется усадочной пористости, что очень важно при доводочных операциях – шлифовке и полировке ювелирных отливок, так как при механической обработке усадочная пористость вскрывается и ухудшает поверхность изделия. В ювелирном литье указанные дефекты не допускаются.

В художественном литье образование концентрированных усадочных раковин (что характерно для сплавов с малым интервалом кристаллизации) вызывает трудности при отливке средних и сложных по конфигурации отливок. В этом случае применяют упрочняемый термообработкой сплав АЛ4, который по сравнению со сплавом АЛ2 имеет значительно меньшую концентрированную усадочную раковину, что важно при отливке барельефов, скульптур и пр.

Отливки из сплава АЛ4 подвергают закалке и отпуску. В процессе нагрева происходят некоторое укрупнение частиц кремния в эвтектике и переход в раствор (при закалке) и выделение (при отпуске) в высокодисперсной форме частиц фазы Mg_2Si , что вызывает дополнительное упрочнение сплава. В ювелирном и художественном литье часто применяют сплав АЛ9 (система Al – Si – Mg). Сплав содержит 6–8 % Si, 0,2–0,4 % Mg. Перед заливкой форм его не модифицируют, а также не проводят искусственное старение отливки (отливки только закалывают). В сплаве сочетаются удовлетворительная прочность, высокая пластичность с хорошими литейными свойствами. В табл. 8.2 приведены составы алюминиевых сплавов, применяемых в ювелирном и художественном литье.

Таблица 8.2

Состав алюминиевых литейных сплавов, применяемых в ювелирном и художественном литье

Группа	Система	Марка	Основные компоненты, %					
			Si	Mg	Cu	Zn	Mn	прочие компоненты
1	Al—Si	АЛ2 АК	10—13 4,5—6	—	—	—	—	—
2	Al—Si—Mg	АЛ4 АЛ4В АЛ9 АЛ9В	8—10,5 8—11 6—8 6—8	0,17—0,3 0,2—0,4 0,2—0,4 0,2—0,5	—	—	0,25—0,5 0,2—0,4	0,15Ti

Сплавы второй группы имеют низкую линейную усадку (1–1,4 %), высокую жидкотекучесть (β 50–420 мм) и нулевую склонность к образованию горячих трещин. Сплавы хорошо обрабатываются резанием, хорошо шлифуются и полируются. При помощи анодирования электродугового метода имитируют золото различных проб.

Технология анодирования сплавов на основе алюминия следующая. Алюминиевую отливку с хорошо подготовленной поверхностью (обезжиренной, шлифованной и полированной) и свинцовый катод помещают в охлаждаемую ванну с раствором серной кислоты (плотность 200–300 г/л). Процесс протекает при плотностях тока 10–50 мА на 1 см² отливки (требуемое напряжение источника до 50–100 В). Температура электролита – до +20 °С. Образующаяся при повышенных температурах окисная пленка бесцветная, что позволяет окрашивать ее любыми красителями. При пониженных температурах пленка окрашивается в золотистый цвет (под золото).

В электродуговом методе, получившем название конденсация ионной бомбардировкой (КИБ), используется вакуумная камера, в которой размещен катод (рис. 8.6). В результате приложенного напряжения между корпусом камеры и катодом возникает электрическая дуга. Из катодного пятна вылетают ионы, электроны и нейтральные частицы. Некоторая доля этих частиц попадает на изделие, расположенное внутри камеры. Вначале частицы разрыхляют

поверхностный слой изделия, эффективно очищая его и нагревая до 300–500 °С. Далее происходит насыщение поверхностного слоя атомами того материала, из которого изготовлен катод. Если в камеру ввести азот, то на поверхности изделия формируется нитридное покрытие.

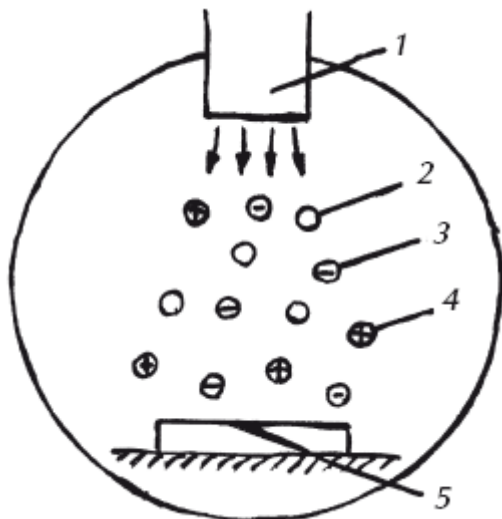


Рис 8.6. Схема нанесения покрытий методом КИБ:

1 – катод; 2 – нейтральные частицы; 3 – электроны; 4 – ионы; 5 – отливка.

Широкое распространение получили покрытия из нитрида титана, которые удачно имитируют позолоту. Причем, регулируя параметры процесса, можно добиться полного сходства с золотом различных проб. Такие покрытия отличаются прочным сцеплением с материалом изделия и высокой износостойкостью. При нанесении покрытий методом КИБ предъявляются очень жесткие требования к качеству поверхности изделий: на ней не должно быть загрязнений, таких как ржавчина, масло и другие неметаллические материалы.

9. Сплавы на основе цинка

Цинк широко используют для изготовления бижутерии. Застежки, молнии, пуговицы, элементы недорогих бус, декоративные наклейки на подарочные папки и ружья, личные украшения (цепочки), ювелирные шкатулки и т. п. выполняются из цинковых сплавов. В чистом виде цинк применяется для антикоррозионных и декоративных покрытий.

Механические свойства цинка характеризуются следующими средними показателями: $\sigma_v = 15 \text{ кГ/мм}^2$, $\delta = 20 \%$, $\psi = 70 \%$ и $НВ = 30 \text{ кГ/мм}^2$.

Сплавы на основе цинка применяют для получения художественных и ювелирных отливок литьем под давлением и в кокиль.

Согласно диаграмме состояния системы Zn – Al, приведенной на рис. 9.1, первичными кристаллами являются твердый раствор алюминия в цинке (β -фаза), а эвтектикой – смесь кристаллов α и β (α -твердый раствор цинка в алюминии). Однако при медленном охлаждении α -фаза при температуре $270 \text{ }^\circ\text{C}$ распадается с образованием эвтектоида: $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \beta$, где α_1 является также твердым раствором цинка в алюминии, но содержит в своем составе 27 % Zn. Фаза α имеет в составе: 79 % Zn и 21 % Al.

Необходимо указать, что если быстрым охлаждением удастся предотвратить распад α -твердого раствора, то в силу неустойчивого его состояния при обычных температурах происходит распад уже в готовых изделиях. Этот процесс часто называют естественным старением. При старении происходит изменение свойств и линейных размеров отливок. Последнее характерно для цинко-магниевых сплавов, а в цинко-алюминиевых и цинко-медных сплавах изменение линейных размеров не наблюдается. Двойной сплав цинка с алюминием имеет структуру, указанную на рис. 9.2.

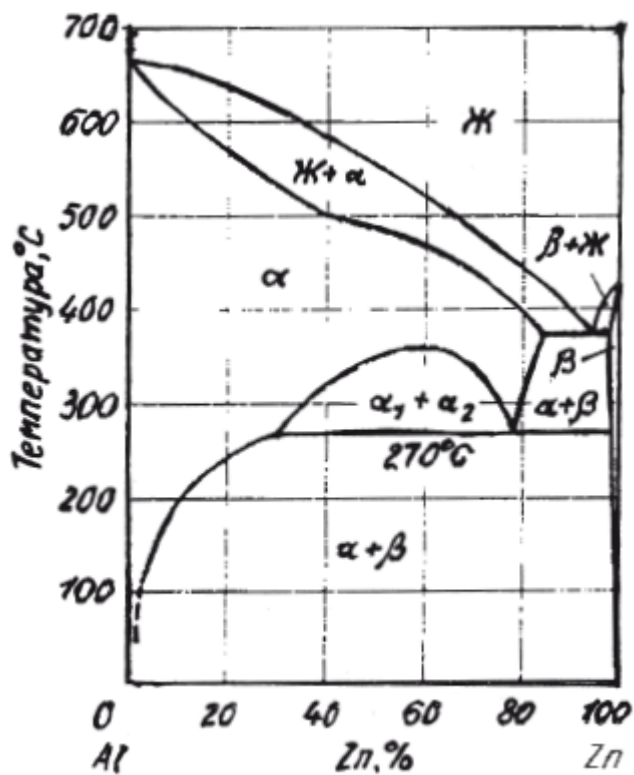


Рис. 9.1. Диаграмма состояния Zn-Al.

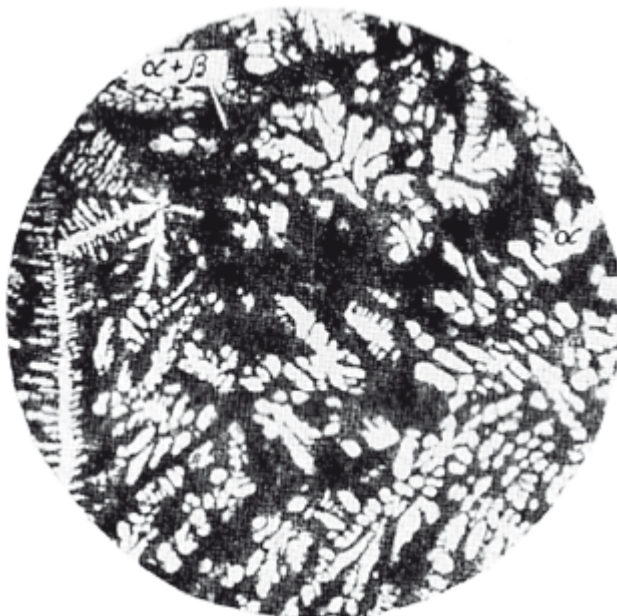


Рис. 9.2.

Микроструктура сплава цинка с 4 % алюминия. Видны светлые первичные кристаллы β -твердого раствора и эвтектика $\alpha + \beta$ (темное поле).

Из других сплавов для ювелирного и художественного литья следует выделить бинарный сплав цинк – медь и тройной сплав для

литья под давлением, содержащий 4 % Al, 3 % Си, 0,1 % Mg, остальное Zn. Сплав Zn – Си выгодно отличается от сплава Zn – Al тем, что в нем не наблюдается старение при тех же литейных свойствах. Однако он имеет более низкие механические свойства. Тройной цинковый сплав для литья под давлением с 4 % Al, 3 % Си, 0,1 % Mg имеет наиболее высокие механические свойства и лучшие литейные качества по сравнению с другими цинковыми сплавами.

Припои

Цинковые припои в основном используют для пайки алюминиевых сплавов. Хорошо оправдал себя припой, представляющий сплав цинка с 40 % кадмия. Этот сплав имеет температуру плавления 266 °С, временное сопротивление 100 МПа и относительное удлинение 5 %.

Припой является заэвтектическим сплавом системы кадмий – цинк, структура которого состоит из первичных кристаллов Р-твердого раствора кадмия в цинке и эвтектики ($\alpha + \beta$), где α – твердый раствор цинка в кадмии. Диаграмма состояния приведена на рис. 9.3.

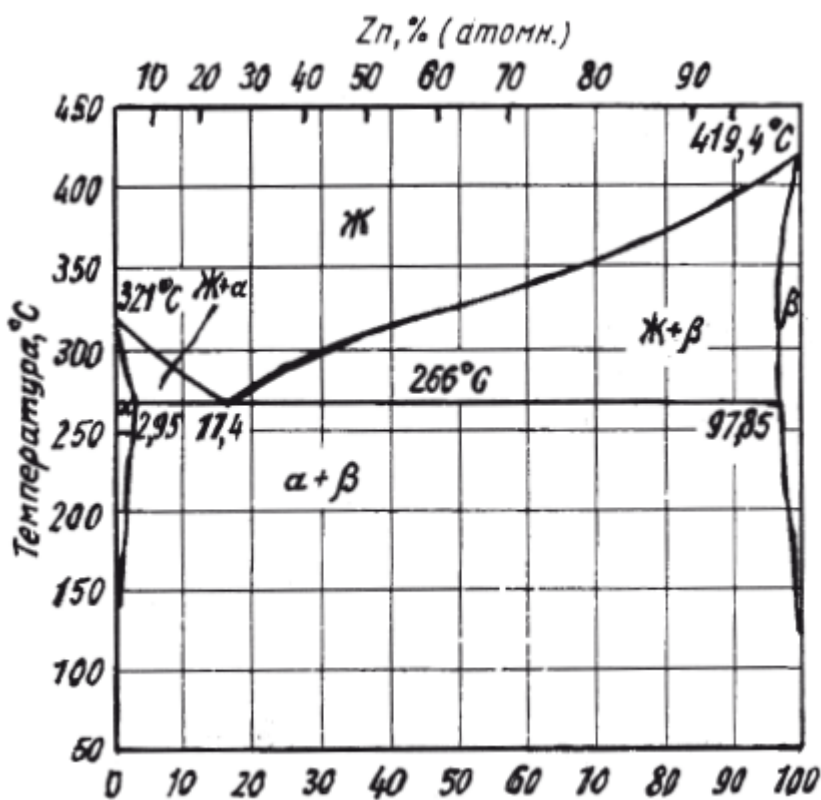


Рис. 9.3. Диаграмма состояния Cd – Zn.

10. Серебро и его сплавы

Серебро – химический элемент, металл. Атомный номер 47, атомный вес 107,8. Плотность 10,5 г/см³. Кристаллическая решетка – гранецентрированная кубическая (ГЦК). Температура плавления 963 °С, кипения 2865 °С. Твердость по Бринеллю 16,7.

Серебро – металл белого цвета. Считается вторым после золота благородным металлом. Полированное чистое серебро практически не изменяет свой цвет на воздухе. Однако под воздействием сероводорода воздуха на поверхности со временем образуется темный налет – сульфид серебра Ag₂S. Серебро по сравнению с золотом и платиной менее устойчиво в кислотах и щелочах.

Серебро прекрасно деформируется как в холодном, так и в горячем состоянии. Хорошо полируется, имеет высокую отражательную способность.

Широкое применение серебра в фотографии и электротехнике обусловлено его уникальными физическими свойствами – самой высокой среди металлов электро- и теплопроводностью.

Несмотря на то что серебро сравнительно редкий элемент (его содержание в земной коре всего $7 \times 10^{-6}\%$, в морской воде еще меньше – $3 \times 10^{-8}\%$), оно на протяжении многих столетий широко используется в ювелирном производстве. Это в первую очередь связано с высокими декоративными свойствами серебра, а также с его уникальной пластичностью. Ювелирные изделия из серебра часто выполняются в технике скани – узора из тонкой проволоки. Из серебра изготавливают нити для серебряного шитья.

Для изготовления ювелирных изделий, а также в электронной промышленности используется как чистое серебро, так и его сплавы с медью и платиной.

Марки серебра и серебряных сплавов регламентированы ГОСТом 6836-80.

Стандарт распространяется на сплавы, предназначенные для электротехнических проводников и контактов, ювелирных изделий, струн музыкальных инструментов.

Согласно указанному стандарту, серебряные сплавы обозначают буквами Ср, вслед за которыми указываются лигатуры (Пт – платина, Пд – палладий, М – медь). Цифры после буквенного обозначения сплава указывают массовую долю серебра, выраженную в промилле (десятых долях процента) для чистого серебра и серебряно-медных сплавов (например, Ср999, СрМ916, СрМ950 и т. д.), или массовую долю основных легирующих компонентов, выраженную в процентах (в этом случае цифра отделяется от буквенного обозначения не пробелом, а дефисом, например: СрПл-12 (12 % Pt, 88 % Ag), СрПд-40 (40 % Pd, 60 % Ag)).

Все серебряные сплавы (ГОСТ 6836-80) могут быть использованы в электротехнической промышленности для производства контактных групп различного назначения. Для изготовления струн музыкальных инструментов используется сплав СрМ 950.

ГОСТ 6836-80 устанавливает марки серебра и серебряных сплавов с медью, платиной и палладием, предназначенных для изготовления полуфабрикатов изделий методом литья, горячей и холодной деформации. Прочие серебряные сплавы регламентируются отраслевыми стандартами или ТУ.

Химический состав серебра и его сплавов должен соответствовать нормам, указанным в таблицах 10.1, 10.2, 10.3 (ГОСТ 6836-80). Серебряно-платиновые сплавы, как более дорогие, в ювелирной промышленности применяются реже.

Таблица 10.1

Серебро

Марка	Химический состав, %						
	Серебро, не менее	Примеси, не более					
		Свинец	Железо	Сурьма	Висмут	Медь	Всего
Ср 999,9	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,008	0,01
Ср 999	99,90	0,003	0,035	0,002	0,002	0,015	0,01

Таблица 10.2

Серебряно-медные сплавы

Марка	Химический состав, %						Сумма нормируемых примесей
	Серебро	Медь	Примеси, не более				
			Свинец	Железо	Сурьма	Висмут	
СрМ 970	96,7–97,3	2,7–3,3	0,004	0,08	0,002	0,002	0,09
СрМ 960	95,7–96,3	3,7–4,3	0,004	0,08	0,002	0,002	0,09
СрМ 950	94,7–95,3	4,7–5,3	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 940	93,7–94,3	5,7–6,3	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 925	92,2–92,8	7,2–7,8	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 916	91,3–91,9	8,1–8,7	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 900	89,7–90,3	9,7–10,3	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 875	87,2–87,8	12,2–12,8	0,004	0,10	0,002	0,002	0,11
СрМ 800	79,7–80,3	19,7–20,3	0,005	0,13	0,002	0,002	0,14
СрМ 770	76,5–77,5	22,5–23,5	0,005	0,13	0,002	0,002	0,14
СрМ 750	74,5–75,5	24,5–25,5	0,005	0,13	0,002	0,002	0,14
СрМ 500	49,5–50,5	49,5–50,5	0,005	0,13	0,002	0,002	0,14

Таблица 10.3

Серебряно-платиновые сплавы.

Марка	Химический состав, %						Сумма нормируемых примесей
	Серебро	Платина	Примеси, не более				
			Pt, Pd, Ад, Au (сумма)	Железо	Свинец		
СрПл–4	95,6–96,4	3,6–4,4	0,15	0,03	0,005	0,18	
СрПл–12	87,6–88,4	11,6–12,4	0,15	0,03	0,005	0,18	

10.1. Двухкомпонентные сплавы серебра

В ювелирной промышленности в основном используются сплавы на основе серебра, которые относятся к системе Ag – Си.

Диаграмма состояния сплавов системы Ag – Си показана на рис. 3.7.

Данная диаграмма относится к эвтектическим диаграммам с ограниченной растворимостью. Так, серебро растворяет медь, концентрация которой при температуре эвтектического превращения 779 °С может достигать 8,8 %, образуя при этом α -твердый раствор (91,2 % Ag, 8,8 % Си). Медь, в свою очередь, растворяет серебро, максимальная растворимость которого 8 %, образуя α -твердый раствор (92 % Си, 8 % Ag). Эвтектика (71,5 % Ag, 28,5 % Си) состоит из смеси α - и β -кристаллов твердых растворов. При температуре кристаллизации эвтектики (779 °С) в обоих твердых растворах достигается максимальная растворимость второго элемента. Таким образом, сплавы, содержащие 91,2–71,5 % Ag, являются доэвтектическими, а содержащие 71,5–8 % Ag – заэвтектическими. В ювелирном деле, как правило, используются сплавы, содержащие более 71,5 % Ag.

С понижением температуры растворимость меди в α -твердом растворе и серебра в β -твердом растворе понижается. Таким образом, ювелирные сплавы, имеющие изначально гомогенную структуру α -твердого раствора (100–91,2 % Ag) и пониженную прочность, могут быть подвергнуты старению с целью повышения их прочности и твердости. В результате нагрева при старении из пересыщенного медью α -твердого раствора выделяются кристаллы β -фазы (вторичные), которые обогащены медью и обеспечивают повышение прочностных свойств. При этом количество β -фазы может составлять 10 % всей структуры. Это особенно существенно для сплавов СрМ 950, СрМ 925, СрМ 900 и СрМ 875.

При очень быстром охлаждении при закалке эвтектическое превращение в сплавах Ag – Си может быть подавлено. Последние данные рентгенографических исследований показывают, что в интервале от 100 % Ag до 100 % Си образуется только одна фаза – твердый раствор с ГЦК-решеткой. Ювелирное изделие, полученное таким образом, может использоваться при комнатных температурах,

однако при повышении температур из-за нестабильности структуры свойства такого изделия, в частности декоративные, могут изменяться.

Ювелирные сплавы, имеющие изначально гомогенную структуру α -твердого раствора (100—91,2 % Ag) и пониженную прочность, могут быть подвергнуты старению с целью повышения их прочности и твердости. В результате нагрева при старении из пересыщенного медью α -твердого раствора выделяются кристаллы β -фазы (вторичные), которые обогащены медью и обеспечивают повышение прочностных свойств. При этом количество β -фазы может составлять 10 % всей структуры. Это особенно существенно для сплавов СpМ 950, СpМ 925, СpМ 900 и СpМ 875.

При очень быстром охлаждении при закалке эвтектическое превращение в сплавах Ag – Си может быть подавлено. Последние данные рентгенографических исследований показывают, что в интервале от 100 % Ag до 100 % Си образуется только одна фаза – твердый раствор с ГЦК-решеткой. Ювелирное изделие, полученное таким образом, может использоваться при комнатных температурах, однако при повышении температур из-за нестабильности структуры свойства такого изделия, в частности декоративные, могут изменяться.

10.2. Механические свойства серебряно-медных сплавов

Механические свойства сплавов серебра существенно зависят от содержания в них меди. Так, увеличение концентрации меди с 5 % (СpМ 950) до 20 % (СpМ 800) приводит к повышению прочности на 30 %, а твердости – на 60 % при одновременном снижении пластичности (табл. 10.4 и рис. 10.1). Погрешность определения механических свойств не менее 5 %.

Таблица 10.4

Механические свойства серебряно-медных сплавов

Показатели	Марка сплава					
	Ср чистое	СрМ 950	СрМ 925	СрМ 900	СрМ 875	СрМ 800
	Деформированный и отожженный					
$\sigma_{\text{в}}$, МПа		240	260	270	260	310
НВ	25	50	57	64	70	79
δ , %	—	43	41	35	38	35
	Деформированный					
$\sigma_{\text{в}}$, МПа	—	450	470	450	—	500
НВ	60	190	118	125	127	134
δ , %	—	5	4	4	4	4

10.3. Серебряные сплавы различных проб

Сплав серебра 950-й пробы. Сплав СрМ950 используют для эмалирования и чернения. Цвет этого сплава соответствует цвету чистого серебра. Сплав очень хорошо поддается обработке давлением. Его применяют также при глубокой вытяжке, чеканке, для изготовления очень тонкой проволоки.

Интервал кристаллизации этого сплава достаточно узок – температуры ликвидуса и солидуса этого сплава соответственно равны 900 и 870 °С. После кристаллизации структура этого сплава – твердый раствор меди в серебре. Ниже 600 °С из-за понижения растворимости из α -твердого раствора выделяется β -фаза.

К недостаткам сплава серебра 950-й пробы следует отнести невысокие механические свойства (см. табл. 10.4). Изделия, изготовленные из этого сплава, при эксплуатации деформируются. Старением можно увеличить прочность сплава от 500 до 1000 МПа, но это приводит к усложнению и удорожанию технологического процесса обработки сплава.

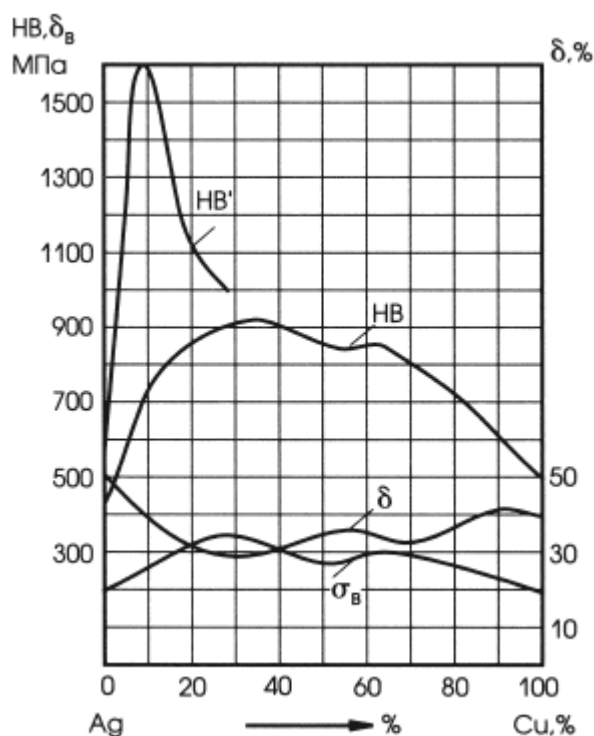


Рис. 10.1.

Влияние состава на механические свойства сплава системы.

Сплавы серебра 925-й и 916-й проб. Сплав SrM925 иначе еще называется «стерлинговое» или «стандартное серебро». Из-за высокого содержания серебра в сплаве и высоких механических свойств он нашел широкое распространение во многих странах. Цвет сплава такой же, как и у сплава серебра 950-й пробы, однако механические свойства выше (см. табл. 10.5). Сплав пригоден для эмалирования и чернения. Наиболее широко сплав используется для изготовления ювелирных изделий и столовых принадлежностей. Сплав SrM925 является старейшим ювелирным сплавом, широко используемым также в монетном и медальном производстве. Температуры ликвидуса и солидуса этого сплава составляют 896 и 779 °С соответственно. Выше температуры 760 °С Сплав SrM925 представляет собой гомогенный твердый раствор меди в серебре. Однако обычная структура промышленных отливок состоит из первичного обогащенного серебром твердого раствора и небольшого количества эвтектики. При охлаждении отливки до комнатной температуры растворимость меди в серебре уменьшается и

выпадает вторичная фаза, представляющая собой обогащенный медью твердый раствор.

Таким образом, обычная литая структура сплава состоит из вторичного твердого раствора на основе серебра, выпадающего из него твердого раствора на основе меди и эвтектики $\alpha + \beta$.

Обработка давлением и отжиг изменяют литую структуру сплава. Обработанный давлением сплав SrM925 состоит из серебряной матрицы, в которой растворено небольшое количество меди, и частиц твердого раствора на основе меди, содержащих небольшое количество серебра. Изменяя режимы термообработки, можно получать различные свойства и структуры сплава в широких пределах. Это связано с тем, что при нагреве сплава растворимость меди в серебре увеличивается и при температуре 745 °С вся медь, содержащаяся в сплаве, растворяется в серебре. При этом образуется твердый раствор меди в серебре. Если сплав от этой температуры охлаждать с большой скоростью, медь сохранится в твердом растворе, и в результате получится мягкий и пластичный сплав. При невысокой скорости охлаждения (например, на воздухе) медь будет выделяться из раствора, при этом наблюдается дисперсионное твердение сплава. При очень малой скорости охлаждения в печи результат будет аналогичным охлаждению в воде. Сплав SrM925 может упрочняться искусственным старением обычным способом, т. е. нагревом до температуры 745 °С, закалкой в воде и старением при температуре 300 °С. Прочность сплава при этом повышается с 600 до 1600 МПа. Однако эта операция проводится редко из-за склонности сплава к образованию крупнозернистой структуры.

Сплав SrM916 широко применяется в отечественной ювелирной промышленности для изготовления столовых принадлежностей и ювелирных изделий. Сплав находится практически на границе области доэвтектических сплавов системы Ag – Cu. Температуры ликвидуса и солидуса сплава соответственно равны 888 и 779 °С.

Сплав SrM916 очень близок по свойствам к рассмотренному выше сплаву SrM925, и многое из того, что касается структуры и свойств этого

сплава после литья, обработки давлением и термообработки, также применимо к сплаву СrМ916.

Сплав серебра 900-й пробы. Этот сплав применяется для филигранных работ. Цвет его несколько отличается от цвета чистого серебра. Этот сплав менее стоек на воздухе, чем сплавы 950-й и 925-й проб, однако имеет хорошие литейные свойства, хорошо обрабатывается давлением, но для глубокой чеканки является слишком прочным. Температуры ликвидуса и солидуса сплава равны соответственно 875 и 779 °С.

Содержание меди в сплаве СrМ900 превышает предел растворимости меди в серебре, и поэтому сплав во всех случаях содержит некоторое количество эвтектики.

Сплав серебра 875-й пробы. Сплав СrМ875 применяется для изготовления ювелирных изделий и декоративных украшений. Цвет сплава и стойкость к потускнению почти такие же, как и у сплава СrМ900. Механические свойства его более высокие (см. табл. 9.4), а обрабатываемость давлением хуже, чем у сплава СrМ900. Температуры ликвидуса и солидуса сплава равны соответственно 875 и 779 °С.

Структура литого сплава состоит из кристаллов обогащенного серебром твердого α -раствора и расположенных по границам α -зерен эвтектики.

Сплав серебра 800-й пробы. Сплав СrМ800 применяется за рубежом для изготовления посуды вместо сплава 925-й пробы, а также для изготовления украшений. Недостатками сплава являются желтоватый цвет и малая химическая стойкость на воздухе. Пластичность у этого сплава значительно ниже, чем у сплава СrМ925, поэтому в процессе обработки давлением его следует чаще подвергать промежуточному отжигу. Литейные свойства сплава СrМ800 выше, чем у более высокопробных сплавов. Температуры ликвидуса и солидуса сплава соответственно равны 805 и 779 °С. Микроструктура сплава будет отличаться лишь незначительным увеличением доли эвтектики.

Эвтектические и заэвтектические сплавы серебра в ювелирном деле практически не используются.

10.4. Сплавы серебра для припоев

Припой – весьма важный вспомогательный материал в ювелирном деле.

Для соединения различных элементов ювелирных изделий между собой, при работе в технике скань и зернь применяют серебряные припои – сплавы на основе серебра. Основное требование к припойному сплаву – низкая температура плавления, для этого в сплав добавляют различные легирующие элементы.

Серебряные припои маркируются иначе, чем сплавы для изделий. В марках серебряных припоев серебро имеет обозначение ПСр, а цифровой шифр в процентном отношении ставится после каждого компонента, кроме последнего.

Например, обозначение ПСр70М26Ц означает, что припой состоит из 70 % серебра, 26 % меди, остальное (4 %) – цинк.

Влияние на свойства сплавов серебра также оказывают легирующие элементы и примеси, попадающие в сплав.

Цинк и кадмий. Так как оба металла имеют сравнительно низкую температуру кипения, то при введении их в расплавы серебра следует соблюдать особую осторожность. Эти металлы являются важнейшими легирующими компонентами при получении припоев, и поэтому влияние их на свойства сплавов следует рассмотреть более детально.

Ag – Zn. В серебре в твердом состоянии растворяется до 20 % цинка, но практически содержание цинка в сплаве не должно превышать 14 %. Такие сплавы не тускнеют, хорошо полируются и имеют хорошую пластичность.

Ag – Cd. Предел растворимости кадмия в серебре составляет около 30 %. Эти сплавы пластичны и устойчивы против коррозии на воздухе.

Ag– Zn – Cd. Сплавы имеют низкую температуру плавления и в некоторых случаях применяются в качестве припоев. Сплавы имеют широкую область кристаллизации, а паяный шов обладает низкими механическими свойствами, что обуславливает ограниченное применение припоев на основе этой системы.

Ag– Си – Cd. Медь совершенно не растворяет кадмий, а образует с ним хрупкое соединение Cu_2Cd . При достаточно большом содержании серебра в сплаве кадмий, растворяясь в серебре, делает сплав вязким, пластичным и весьма устойчивым к потускнению.

Серебряно-медные сплавы с небольшими добавками кадмия особенно хорошо подходят для глубокой вытяжки и чеканки.

Ag–Си– Zn. Несколько сотых долей процента цинка, введенных в расплав перед разливкой, значительно повышают жидкотекучесть сплавов серебра с медью. Кроме того, небольшие добавки цинка делают сплавы более устойчивыми к потускнению и более пластичными. Медь растворяет до 39 % цинка. При большем содержании цинка в сплавах серебра с медью образуются тройные сплавы с низкой температурой плавления. Такие сплавы нашли широкое применение в качестве припоев.

Для получения припоев применяют сплав серебро – медь эвтектического состава с добавками цинка, понижающими температуру плавления сплава.

Ag – C – Zn – Cd. Сплавы этой четырехкомпонентной системы имеют низкую температуру плавления и вследствие этого нашли широкое применение в качестве припоев. Значительное понижение температуры плавления этих сплавов объясняется тем, что цинк и кадмий образуют низкоплавкую эвтектику.

Свинец. Серебро и свинец образуют эвтектику с температурой плавления 304 °С. Располагаясь по границам зерен, эти эвтектические соединения делают сплав красноломким. Согласно ГОСТу 6836-72, содержание свинца в сплавах серебра не должно превышать 0,005 %.

Олово. Присутствие в небольших количествах олова значительно снижает температуру плавления сплавов системы серебро – медь. В чистом серебре растворяется до 19 % олова. При этом получаются сплавы более мягкие и пластичные, чем сплавы серебра с медью, однако эти сплавы имеют тусклый цвет. При содержании олова в сплавах серебра с медью более 9 % и при температуре 520 °С образуется

хрупкое соединение Cu_4Sn . Кроме того, из-за образования при плавке окиси олова SnO_2 хрупкость увеличивается.

Алюминий. В сплавах серебро – медь в твердом состоянии алюминий растворяется до 5 %, при этом структура и свойства сплава почти не меняются. При более высоком содержании алюминия в сплаве образуется хрупкое соединение Ag_3Al . При плавке и отжиге образуется также окись алюминия Al_2O_3 , которая располагается по границам зерен. Эти соединения делают сплав хладноломким и непригодным к обработке.

Железо. Не растворяется в серебре и всегда является вредной примесью в сплавах серебра. Попадая в сплав, частицы железа остаются в нем в виде инородных твердых включений. Кроме того, железо взаимодействует с материалом тигля, частицами угля, наждаком, солями, используемыми при плавке, и образует твердые и хрупкие соединения. Попадая на поверхность слитка или изделия, эти соединения при шлифовке вырываются из металла и оставляют на поверхности изделия характерные вытянутые следы.

Кремний. Кремний в серебре не растворяется, и при 4,5-процентном содержании его в сплаве образуется кремнисто-серебряная эвтектика с температурой плавления $830\text{ }^{\circ}C$. Располагаясь по границам зерен, эти эвтектические выделения значительно снижают пластичность сплава и в большинстве случаев делают сплав полностью непригодным к обработке пластической деформацией. В сплав кремний может попасть из кварца, который служит материалом для изготовления тиглей.

Сера. С основными компонентами сплавов сера образует твердые и хрупкие соединения Ag_2S и Cu_2S , которые, располагаясь между кристаллами и внутри зерен, вызывают хрупкость сплавов. Для появления хрупкости сплава достаточно присутствия в нем 0,05 % серы. Серу зачастую содержит древесный уголь, под слоем которого производится отжиг, а также горючие материалы, газы, травители и т. д.

Присутствие в сплаве серы или сернистых соединений приводит к его потемнению вследствие образования сульфида серебра.

Фосфор. Сплавы серебра перед разливкой в большинстве случаев раскисляют фосфористой медью, содержащей от 10 до 15 % фосфора.

Фосфор быстро реагирует с окислами сплава, присоединяя находящийся в них кислород, и образует газообразное соединение, которое либо улетучивается, либо реагирует с другими частицами окислов меди, образуя шлаковые соединения метафосфата меди. Ввиду того что фосфористая медь добавляется, как правило, в избытке, так как содержание окислов в металле неизвестно, то фосфор попадает в металл. Незначительного количества фосфора достаточно для образования хрупких интерметаллических соединений AgP_2 и Ag_3P , которые в виде эвтектики располагаются по границам зерен. Температура плавления тройной эвтектики $Ag - Si - P$ составляет $641\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате образования фосфидов сплавы становятся красноломкими, быстро тускнеют и на них плохо ложатся гальванические покрытия.

Углерод. Углерод не реагирует с серебром и не растворяется в нем. Попадая в расплав, частицы углерода остаются в нем в виде инородных включений.

Ниже представлены марки некоторых припоев на основе серебра (табл. 10.5).

Таблица 10.5

Состав и свойства сплавов, содержащих серебро

Марка припоя	Содержание элементов, %				Температура, $^{\circ}\text{C}$	
	Ag	Cu	Zn	Cd	начала плавл.	конца плавл.
1. ПСр80М12Ц	80,0	12,4	7,6	—	780	800
2. ПСр70М30	70,0	30,0	—	—	770	780
3. ПСр60М25Ц	60,0	24,8	15,2	—	700	720
4. ПСр50М50	50,0	50,0	—	—	780	850
5. ПСр50М16Ц16Кд	50,0	16,0	16,0	18,0	650	670
6. ПСр25М40Ц	25,0	40,0	35,0	—	745	745
7. ПСр10М53Ц	10,0	53,0	37,0	—	815	850

10.5. Влияние газов на свойства серебряных сплавов

Серебро не очень активно взаимодействует с различными газами, за исключением кислорода. Так, азот не растворяется ни в жидком, ни в твердом серебре. Ничтожна растворимость инертных газов в серебре. Растворимость водорода в твердом серебре пропорциональна квадратному корню из давления газа. Серебро, отожженное в атмосфере водорода, становится хрупким. То же наблюдается при нагреве в воздушной атмосфере, содержащей водород. Растворимость кислорода в серебре гораздо более значительна. На воздухе при атмосферном давлении в одном объеме серебра при температуре несколько выше точки плавления может растворяться около 20 объемов кислорода. При переходе из жидкого состояния в твердое растворимость кислорода в сплаве быстро уменьшается, и при большой скорости охлаждения происходит неполное выделение газов, что приводит к образованию пор в слитке. При пластической деформации газовые раковины и поры вытягиваются, уменьшаются в объеме, а при рекристаллизационном отжиге вследствие расширения газа и увеличения давления в них на заготовках появляются вздутия поверхностного слоя («дутое серебро»). Кроме того, при вальцовке, вытяжке или волочении в местах образования газовых пор образуются трещины.

Присутствие в сплаве недргоценных окисляющихся металлов снижает интенсивность процесса выделения кислорода вследствие образования окислов легирующих металлов.

Важнейший для серебра присадочный металл – медь образует с кислородом закись меди Cu_2O , который затем окисляется до CuO . При температуре 776°C сплавы серебро – медь образуют с закисью меди тройную эвтектику $\text{Ag} - \text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ состава: 66,5 % Ag , 32,8 % Cu , 0,7 % Cu_2O , близкую к бинарной эвтектике $\text{Ag} - \text{Cu}$.

Образование окислов меди является причиной многих дефектов, возникающих при обработке сплавов серебра.

При плавке в кислородосодержащей среде в сплавах серебро – медь образуется закись меди Cu_2O , которая выделяется по границам зерен. Если содержание кислорода в сплаве выше 0,4 % от веса

металла, то выделение Cu_2O происходит не только по границам зерен, но и внутри зерен. Присутствие 1 % закиси меди делает сплав твердым, хрупким и ломким.

Расплавы, содержащие закись меди, обладают большой вязкостью, что препятствует быстрому выделению газов при затвердевании и приводит к появлению газовых пор и раковин в слитке.

При высокотемпературной обработке серебряно-медных сплавов серебро поглощает кислород и проводит его внутрь сплава. При этом наблюдается окисление меди как на поверхности, так и внутри сплава.

У богатых серебром гомогенных твердых растворов отчетливо наблюдается «внутреннее окисление». На поверхности сплава образуется очень тонкий слой окиси меди, через который кислород сравнительно легко проникает внутрь, образуя с входящей в твердый раствор медью частицы закиси меди. При малой длительности нагрева максимум поглощения кислорода наблюдается у сплава с 10 % меди.

При длительных выдержках окисляемость металла достигает наибольшего значения в сплавах с 80 % серебра. В этих сплавах большое содержание меди приводит к образованию толстого внешнего окисного слоя. В то же время диффузия кислорода внутрь слитка приводит к образованию внутреннего окисного слоя, состоящего из закиси меди Cu_2O .

С увеличением доли меди уменьшается склонность сплавов к внутреннему окислению, так как мелкозернистая эвтектическая структура препятствует диффузии кислорода в сплав и окисление происходит лишь на поверхности сплава. Аналогичное явление наблюдается у заэвтектических сплавов, в которых проникновению кислорода препятствуют кристаллы β -твердого раствора.

Образующаяся в серебряно-медных сплавах закись меди Cu_2O имеет больший, нежели Ag, удельный объем, вследствие чего в сплаве возникают внутренние напряжения, приводящие к повышению твердости и образованию трещин даже при малых степенях пластической деформации. Возникновение трещин приводит к еще более глубокому окислению при промежуточных отжигах, что делает невозможным

получение из таких заготовок тонких полос или проволоки. Закись меди, кроме того, вредна еще и тем, что имеет склонность к образованию крупных фракций при отжиге, которые скапливаются в виде пластин или полос под поверхностным слоем, что сильно ухудшает обрабатываемость сплавов.

При обработке ювелирных сплавов, содержащих более 80 % серебра, внешний окисленный слой удаляют путем травления в горячем растворе серной кислоты. После нескольких отжигов и травлений на поверхности сплава образуется обогащенный серебром слой, который почти не окисляется и хорошо проводит кислород внутрь сплава, что вызывает глубокое внутреннее окисление. Из-за этого при прокатке, штамповке, волочении сплав расслаивается, шелушится, образуются трещины и надрывы. При последующей шлифовке и полировке обогащенный серебром слой снимается, и на поверхность выступает внутренний оксидный слой в виде серо-голубых пятен.

Выступающие над поверхностью частицы закиси меди при обработке, особенно при шлифовке, полировке, а также при прокатке, вырываются из металла, оставляя штрихообразные следы и углубления («штриховое» серебро).

Сплавы, содержащие закись меди, нельзя отжигать в защитной атмосфере, содержащей водород, так как последний, проникая в металл, при температурах выше 500 °С взаимодействует с закисью меди, восстанавливая ее до металлического состояния с образованием паров воды. Образующиеся при этом газовые поры вспучивания делают сплав ломким и непригодным для дальнейшей обработки.

10.6. Особенности литья серебряных сплавов

В связи с малым количеством сплавов драгоценных металлов, используемых для заливки литейных форм, не представляется возможным вести рафинирование жидкого металла в процессе плавки. В этих условиях необходимы использование чистых исходных компонентов, тщательная подготовка шихты, надежная защита от взаимодействия с атмосферой расплава и рационально выбранные

раскислители. Шихтовые материалы тщательно обезжиривают, измельчают до нужных размеров и сушат в шкафу при температуре 120–150 °С. В качестве покровных флюсов используют березовый уголь и плавленную борную кислоту.

Сплавы серебра СpМ 916 и СpМ 875 плавят в графитовых тиглях. На дно тигля засыпают флюс слоем толщиной (5–10)10³ м и тигель нагревают до температуры 950–1050 °С. Затем под слой расплавленного флюса добавляют серебро (чистое), отходы сплава серебра собственного производства и медь. Шихта расплавляется при тщательном перемешивании расплава. Особенно внимательно следят за расплавлением кусочков меди, которые имеют высокую теплоемкость и плавятся медленнее серебра и отходов сплава. Раскисление металла производят фосфористой медью (0,1 % от массы шихты) при полном его расплавлении. Выдержка жидкого металла после раскисления составляет 2–3 мин, температура заливки – 1000–1100 °С. Непосредственно перед заливкой литейной формы снимают шлак и металл тщательно перемешивают.

11. Золото и его сплавы

Золото – химический элемент, металл. Атомный номер 79, атомный вес 196,97, плотность 19,32 г/см³. Кристаллическая решетка – кубическая гранецентрированная (ГЦК). Температура плавления 1063 °С, кипения 2970 °С. Твердость по Бринеллю – 18,5.

Золото – **металл желтого цвета**. Этот благородный металл не взаимодействует с кислотами (кроме смеси соляной и азотной кислот – царской водки), устойчив в атмосфере, воде пресной и морской.

Золото имеет высокую отражательную способность, хорошо полируется и обладает высокой пластичностью – прокатывается в листы толщиной до 0,0001 мм. Тепло- и электропроводность золота ниже, чем у меди. Химический состав золота показан в табл. 11.1 (ГОСТ 6835-80).

Таблица 11.1

Золото

Марка	Химический состав, % (по массе)							
	Золото, не менее	Примеси, не более						
		Pb	Fe	Sb	Vi	Си	Ag	Всего
Зл 999,9	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,007	0,008	0,01
Зл 999	99,90	0,003	0,035	0,002	0,002	0,012	0,020	0,10

В ювелирном деле чистое золото применяется редко, в основном как сусальное для золочения. Применяются сплавы золота с медью, серебром, платиной, палладием и пр.

11.1. Двухкомпонентные сплавы золота

В ювелирной промышленности иногда применяют двухкомпонентные сплавы: золото – медь и золото – серебро.

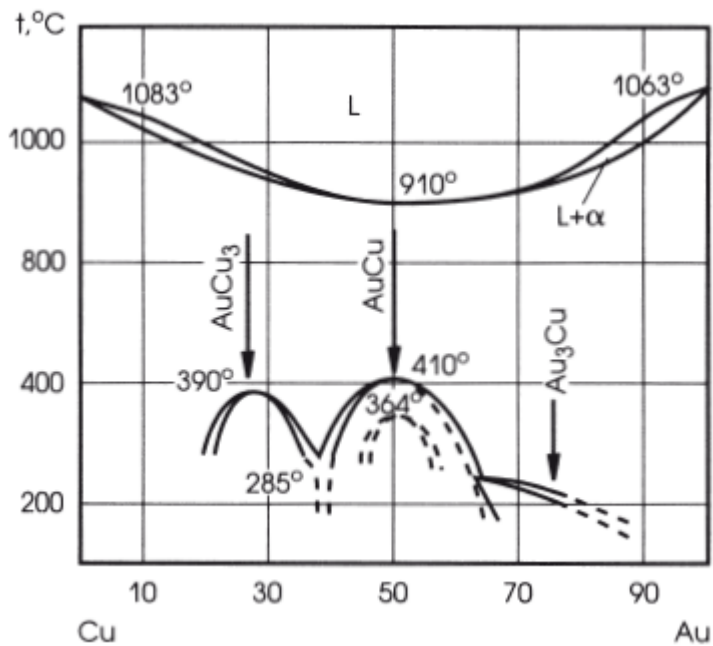


Рис. 11.1. Диаграмма состояния Cu – Au.

Золото и медь обладают неограниченной растворимостью в жидком, а при высоких температурах и в твердом состоянии (образуют непрерывный ряд твердых растворов). Кривые плавкости начинаются от точки плавления меди (1083 °С). Точки ликвидуса и солидуса находятся ниже точек плавления чистых металлов и достигают минимума (^910 °С) при массовом соотношении компонентов 80 % Au и 20 % Cu. Диаграмма состояния золото – медь приведена на рис. 11.1.

Ниже линии солидуса в системе Au – Cu происходит упорядочение твердого раствора. Процесс упорядочения при образовании всех этих соединений, как и во всех других фазовых превращениях, происходит путем зарождения и роста выпавшей из твердого раствора фазы. Температурные условия и характер реакций, приводящих к образованию этих соединений, рассмотрены ниже.

Между областями существования AuCu и Au₃Cu распад твердого раствора протекает по перитектоидной реакции при температуре приблизительно 230–240 °С: AuCu + твердый раствор → Au₃Cu. Критическая температура для сплава стехиометрического состава определена равной 190–200 °С. При содержании в сплаве менее 25 %

Си следы упорядочения отсутствуют даже после месячной выдержки при 160 °С.

Соединение *АиСи*. Превращение твердый раствор → AuCu состоит в упорядочении расположения атомов в решетке при одновременном изменении типа существующей ГЦК-решетки. Установлено, что соединение AuCu существует в двух модификациях – (AuCu)I и (AuCu)II, имеющих соответственно упорядоченные тетрагональную и орторомбическую структуры. В сплавах с атомной долей меди от 38 до 60 % имеют место следующие превращения в твердом состоянии: неупорядоченный твердый раствор (AuCu)II → (AuCu)I. Фаза (AuCu)I имеет тетрагональную решетку с $c/a = 0,92$. Упорядочение представляется как перегруппировка атомов меди и золота таким образом, что плоскости 002 оказываются чередующимися плоскостями из атомов меди и золота.

Кристаллографическая элементарная ячейка фазы (AuCu)II состоит из десяти тетрагональных ячеек (AuCu)I.

Температура превращения неупорядоченный твердый раствор (AuCu)II лежит в пределах 367–430 °С. Наиболее благоприятной для этого превращения является температура 410 °С.

Соединение *АиСи3* Превращение твердый раствор → AuCu₃ состоит в упорядочении атомов в ГЦК-решетке. Температура превращения, по данным большинства исследователей, находится в интервале 380–390 °С.

Было установлено, что в сплавах, близких по составу к AuCu₃, при содержании золота, превышающем стехиометрическое, в некотором интервале составов наблюдаются три структурные формы: а, (AuCu₃)II → (AuCu₃)I, причем области существования фаз (AuCu)I, ((AuCu.)I + (AuCu)II) и (AuCu)II + а) взаимно перекрываются.

Фаза (AuCu)I имеет кубическую структуру (типа AuCu₃), фаза (AuCu)II имеет упорядоченную антифазную доменную структуру.

Область (*АиСи* + *АиСи3*). В системе Аи – Си имеет место эвтектоидная реакция распада неупорядоченного α-твердого раствора золота и меди на смесь (AuCu + AuCu₃). Температура эвтектоидной

реакции 284 °С, границы двухфазной области (AuCu + AuCu₃) расположены при 60–65 % Си. Однако эта область диаграммы состояния нуждается в уточнении.

Химический состав золото-медных сплавов приведен в табл. 11.2. В сплавах золото – медь буквами указываются основной и легирующий элементы, а цифрами – лишь содержание золота (проба). Например, марка двухкомпонентного сплава ЗлМ585 означает, что сплав содержит 58,5 % золота, остальное – медь.

Таблица 11.2

Золото-медные сплавы

Марка	Химический состав, %						
	Золото	Медь	Примеси, не более				Сумма нормируемых примесей
			Pb	Fe	Sb	Vi	
ЗлМ980	97,3—98,3	1,7—2,7	0,005	0,10	0,005	0,005	0,11
ЗлМ916	91,3—91,9	8,1—8,7	0,005	0,10	0,005	0,005	0,16
ЗлМ900	89,7—90,3	9,7—10,3	0,005	0,10	0,005	0,005	0,16
ЗлМ5в3	58,0—58,6	41,4—42	0,005	0,10	0,005	0,005	0,16

В системе Au – Ag образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 2.5). Кривые ликвидуса и солидуса в этой системе близки, и интервал кристаллизации сплавов в средней части диаграммы не превышает 2 °С. Цвет сплавов меняется с повышением содержания серебра от красного, соответствующего чистому золоту, до белого – цвета чистого серебра. Сплавы с содержанием золота в пределах от 60 до 70 % имеют красивый зеленый оттенок, однако из-за низких механических свойств применяются редко. Сплавы Au – Ag обладают хорошими литейными свойствами, пластичны, имеют высокую коррозионную стойкость, однако мало применяются в технике из-за низкой твердости. Из-за небогатой цветовой гаммы и малой стойкости к истиранию сплавы этой системы не находят применения в ювелирном

деле, а используются для изготовления контактов, проводников и других деталей в электротехнике.

11.2. Многокомпонентные сплавы золота

В ювелирной промышленности для изготовления золотых изделий используют в большинстве случаев сплавы системы золото – серебро – медь, которые могут содержать добавки других металлов: никеля, палладия, цинка, платины. Химический состав золото-серебряно-медных сплавов приведен в таблице 11.3 (ГОСТ 6835-80). Цифры в марках сплавов обозначают массовую долю золота и серебра в тысячных долях (пробах). Стойкость к коррозии в основном определяется содержанием золота, в меньшей степени – серебра и меди. Соотношение серебра и меди определяет цветовые оттенки сплавов и их механические свойства. Содержание благородных металлов в ювелирных изделиях в пределах допускаемых отклонений гарантируется клеймом. На рисунке клейма указывается проба, или количественное содержание благородного металла, причем проба отражает содержание лишь основного благородного компонента. Так, цифра 750 на клейме украшения из золотого сплава означает, что изделие выполнено из сплава, содержащего 75 % золота, в то время как содержание серебра или палладия в этом сплаве может быть различным. Введенная в 1927 г. в СССР метрическая система обозначения пробы в настоящее время принята в большинстве стран. По этой системе содержание благородного металла обозначается количеством частей по массе в 1000 частях, т. е. массовой долей, выраженной в промилле. Так, сплав золота пробы 585 содержит 58,5 % золота. До 1927 г. в России существовала золотниковая система обозначения пробы (на основе русского фунта, содержащего 96 золотников), по этой системе чистое золото соответствовало 96 золотникам.

Таблица 11.3

Золото-серебряно-медные сплавы

Марка	Аи	Ад	Cu	Примеси, не более				
				Рь	Fe	Sb	Vi	Сумма нормируемых примесей
ЗлСрМ990-5	98,7–99,3	0,3–0,7	0,3–0,7	0,003	0,05	0,003	0,003	0,06
ЗлСрМ980-15	97,7–98,3	1,2–1,8	0,3–0,7	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ970-20	96,7–97,3	1,7–2,3	0,7–1,3	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ960-30	95,7–96,3	2,5–3,5	0,7–1,3	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ958-20	95,5–96,1	1,5–2,5	1,7–2,5	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ950-25	94,7–95,3	2,0–3,0	2,0–2,8	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ9Э0-45	92,7–93,3	4,0–5,0	2,0–2,8	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ900-40	89,7–90,3	3,5–4,5	5,5–6,3	0,003	0,08	0,003	0,003	0,09
ЗлСрМ750-215	74,7–75,3	12,0–13,0	12,0–3,0	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ750-150*	74,5–75,5	14,5–15,5	9,5–10,5	0,005	0,15	0,005	0,005	0,17
ЗлСрМ583-80	58,0–58,6	7,5–8,5	32,9–34,5	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗАСрМ583-200	58,0–58,6	19,5–20,5	21,1–22,3	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ583-300	58,0–58,6	29,5–30,5	11,2–12,2	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ500-100	59,7–50,3	9,5–10,5	39,2–40,8	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ500-200	49,7–50,3	19,5–20,5	29,2–30,8	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ375-20	37,2–37,8	1,5–2,5	59,5–61,5	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ375-100	37,2–37,8	9,5–10,5	51,5–53,5	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ375-160	37,2–37,8	15,5–16,5	45,6–47,4	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16
ЗлСрМ333-333	33,0–33,6	32,8–33,8	32,6–34,2	0,005	0,15	0,005	0,005	0,16

* В этом сплаве примесь фосфора не более 0,005%

В обозначении марок сплавов золота буквы означают: Зл – золото, Ср – серебро, Пл – платина, М – медь

В ряде стран – США, Великобритании, Швейцарии – принята каратная система. По этой системе чистое золото (проба 1000)

соответствует 24 условным единицам – каратам. Обозначение проб золотых сплавов в различных системах следующее:

Метрическая	958	750	583	375
Золотниковая	92	72	56	36
Каратная	23	18	14	9

В России основную массу ювелирных изделий изготавливают из сплавов проб 750, 583 и 375 (обозначаются 750°, 583° и 375°). За рубежом широко используют 18- и 14-ка-ратные сплавы. Низкопробные сплавы в разных странах могут содержать различное количество золота. В США самым низкопробным является 10-каратный сплав (41,6 % Au). В Западной Европе и на Ближнем Востоке для производства обручальных колец широко применяют сплавы пробы 333.

В различных странах существуют разные допуски на содержание золота в ювелирных сплавах. Так, в России допускается отклонение от номинального содержания ± 3 пробы, в Германии – отклонение в сторону меньшего содержания золота не должно превышать 5 проб, в Швейцарии не допускается содержание золота ниже номинала.

Помимо указанных сплавов за рубежом широко используют 10- и 12-каратные сплавы для плакирования неблагородных металлов. Плакированные материалы дешевы, и изделия из них весьма популярны. В общем объеме ювелирного производства они занимают порядка 20 %.

Большое значение при использовании сплавов на основе золота при производстве ювелирных изделий приобрел метод обесцвечивания золота в результате легирования сплава никелем или палладием. Добавки небольших количеств этих металлов меняют цвет золота. Это было использовано при разработке ювелирных сплавов высокопробного белого золота взамен более дорогой платины.

Химическая стойкость сплавов системы Au – Ag – Cu меняется неравномерно. По Тамману различаются следующие зоны химической стойкости сплавов системы Au – Ag – Cu.

Стойкие (атомная доля золота 100—50 %). Эти сплавы устойчивы против сильных минеральных кислот и растворяются только в царской водки.

Слаборастворимые (атомная доля золота 50–37,5 %). Сильные кислоты растворяют компоненты сплава до тех пор, пока содержание атомов золота в нем не достигнет 50 % и сплав не станет стойким.

Растворимые (атомная доля золота 37,5—25 %). Присадочные металлы под действием сильных кислот полностью разрушаются, и золото остается в виде нерастворимого осадка.

Тускнеющие (атомная доля золота менее 25 %). Сплавы этой области разлагаются под действием кислот. Присутствие в воздухе сероводорода, аммиака и влаги вызывает потускнение их поверхности.

11.3. Золотые сплавы различных проб

Сплав 750-й пробы. Как упоминалось ранее, золото и медь имеют неограниченную взаимную растворимость, но при 50 атомных % и 25 атомных % золота в этих сплавах происходит упорядочение по типу AgCu и AgCu . Однофазные твердые растворы при охлаждении распадаются на две фазы. Максимальная температура фазового перехода, равная 100 °С, соответствует сплаву ЗлСрМ750-125 с одинаковым количеством серебра и меди. Увеличение содержания любого из легирующих элементов (меди или серебра) приведет к снижению температуры фазового перехода (рис. 11.2).

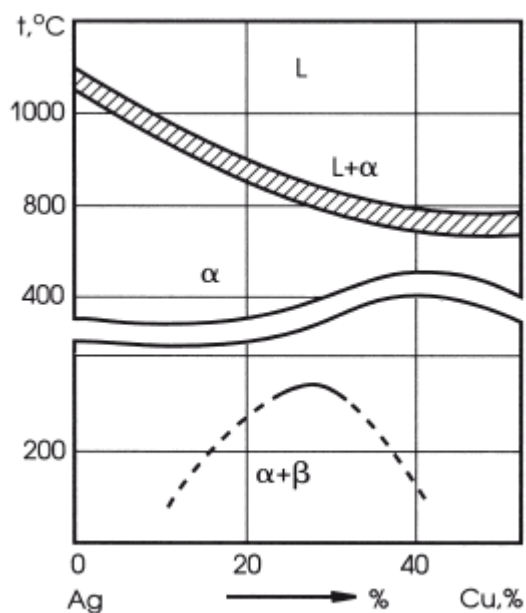


Рис. 11.2. Влияние количества Си и Ag на температуру кристаллизации сплава золота 750-й пробы.

Золотые сплавы 750-й пробы делятся на цветные и белые. Технологические и декоративные свойства этих сплавов, представляющие собой тройную систему Au – Ag – Си, зависят от соотношения меди и серебра в сплаве. В диапазоне температур ниже солидуса эти сплавы представляют собой однородные твердые растворы. Интервал плавления всех сплавов 750-й пробы составляет 20–25 °С. Это позволяет заключить, что соответствующей термической обработкой можно получить мягкие или твердые сплавы. Сплавы после отжига, закаленные в воде, обладают невысокой твердостью и хорошей пластичностью. Дисперсионное твердение при низкотемпературном отжиге приводит к росту твердости при одновременном снижении пластичности. Это позволяет повышать износостойкость сплавов. Кроме процессов старения в сплавах ЗлСрМ750 может происходить атомное упорядочение.

Таблица 11.4

Влияние термообработки на твердость ювелирных сплавов

Содержание, %			HV, МПа
Au	Ag	Cu	
75	4	21	1600/2970*
75	10	15	1470/2600
58,5	20	21,5	1870/2440
50	26	24	1900/2300
33,3	44	22,7	1410/—

* В числителе дана твердость после закалки, в знаменателе – твердость после закалки со старением. Температура закалки всех сплавов 750 °С

Подробно эти процессы изложены в главе, посвященной термообработке. В таблице 11.4 приведена твердость ювелирных золотых сплавов 750-й пробы после закалки и после закалки со старением.

На рис. 11.3 представлен график изменения механических свойств сплавов золота 750-й пробы. Номера кривых соответствуют следующим механическим свойствам: 1 – предел прочности σ_B в МПа; 2 – относительное удлинение δ в %; 3 – твердость HB; 4 – твердость после закалки и старения HB.

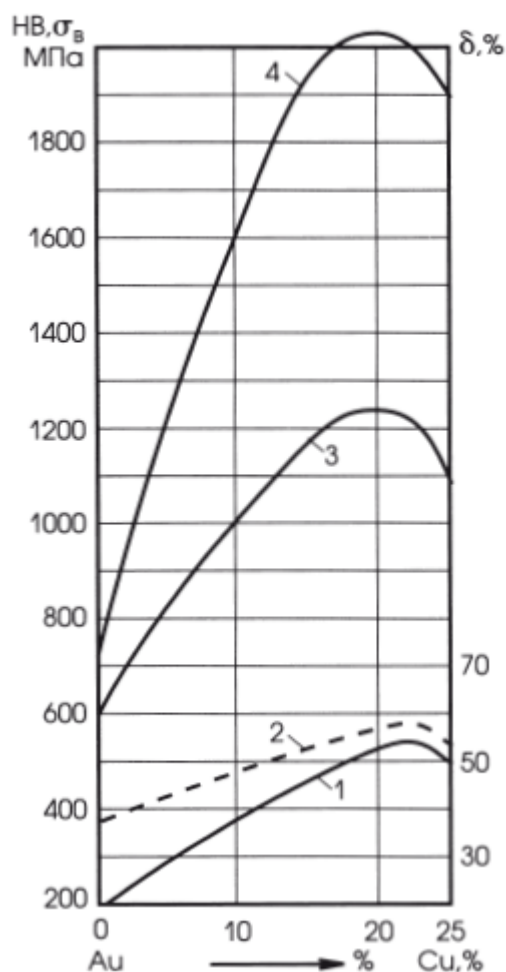


Рис. 11.3. Влияние состава на механические свойства сплава золота 750-й пробы.

Для сплавов ЗлСрМ750 с малым содержанием серебра отмечено значительное изменение механических свойств даже в результате кратковременного пребывания в области температур атомного упорядочения. Так, пребывание образцов из сплава ЗлСрМ750-125 в интервале температур 310–325 °С, где наиболее интенсивно проходят процессы упорядочения атомов, в течение 30 мин при охлаждении вместе с печью привело к увеличению предела текучести вдвое и уменьшению пластичности в пять раз.

У сплавов с большим содержанием серебра (16–18 %) диапазон изменения механических свойств несколько меньше.

Пластичность сплавов остается сравнительно высокой при всех термических обработках. Им свойственна меньшая чувствительность

механических свойств к размеру зерна. Кроме того, в этих сплавах резко снижена скорость упорядочения; закалкой от высоких температур в них удается зафиксировать неупорядоченное состояние. Значительное упрочнение сплавов происходит только в результате длительных термических обработок.

Увеличение количества серебра в сплаве до 21,3 % приводит к тому, что даже длительные термические обработки не оказывают влияния на механические свойства.

Особенностью сплавов марки ЗлСрМ750 является то, что в них никогда не наблюдается самопроизвольное растрескивание при упорядочении, что позволяет подвергать их многократным термообработкам, т. е. упрочнять либо разупрочнять сплав в результате фазовых превращений. Наибольшее изменение механических свойств происходит за счет совместного действия упорядочения и старения. Гораздо слабее изменяются механические свойства под действием только одного атомного упорядочения и практически не изменяются в результате старения.

Цвет сплавов ЗлСрМ750 изменяется в зависимости от содержания легирующих элементов от зеленого (золото – серебро) до красного (золото – медь).

Лучшим сочетанием декоративных и технологических свойств обладают сплавы ЗлСрМ750-125 (имеет ярко-желтый с розовым оттенком цвет) и ЗлСрМ750-150 (имеющий зеленовато-желтый цвет).

Сплавы 750-й пробы хорошо куется, технологичны для нанесения эмали, но при содержании в стае более 16 % меди цвет эмали может тускнеть.

Свойства некоторых сплавов 750-й пробы после закалки приведены в таблице 11.5.

Таблица 11.5

Свойства многокомпонентных сплавов золота 750-й пробы

Цвет сплава	Состав, %				Область плавнения, °С	НВ, МПа	$\sigma_{в'}$, МПа	δ , %
	Аи	Ад	Си	Pd				
Желтый	75	17	8		920–930	1000	460	44
Розовый	75	12,5	12,5		900–920	1100	480	46
Белый	75	5		20	1272–1280	1000	—	—

Как видно из табл. 11.5, сплавы 750-й пробы могут иметь розовый или желтый оттенок в зависимости от количества серебра и меди.

Весьма элегантный белый цвет достигается при легировании золота палладием и рядом других элементов.

Белое золото 750-й пробы. Золото приобретает белый цвет при добавлении к нему палладия (около 16 %), а также никеля и цинка. В отечественной промышленности наиболее широко применяется сплав белого золота 750-й пробы ЗлМНЦ 12,5-10-2,5.

Химический состав сплава: золото – 74,5–75,5 %; медь – 12,0–13,0 %; никель – 9,5–10,5 %; цинк – 2,0–3,0 %; допускаются примеси свинца, сурьмы и висмута в количестве не более 0,005 % каждая и железа не более 0,1 %.

При температурах выше 660 °С сплав является однофазным твердым раствором. В твердом состоянии в сплаве могут происходить три фазовых превращения. При температурах ниже 660 °С (до 360 °С) однофазный твердый раствор начинает распадаться с выделением фазы, богатой никелем. Старение сплава осуществляется по механизму классического прерывистого распада. Грубые пластины выделения образуются на границах зерен и постепенно разрастаются вглубь. Скорость превращения для сплава ЗлМНЦ 12,5-10-2,5 невелика (при температуре 600 °С полное превращение во всем объеме происходит примерно за 100 ч). Старение по прерывистому механизму не оказывает существенного влияния на механические свойства сплава: пластичность остается высокой.

В интервале температур 360–290 °С кроме распада в сплаве происходит упорядочение атомов золота и цинка с образованием структуры типа АВЗ ($Au_3 Zn$). Микроструктура имеет обычный для твердого раствора вид. Сплавы со структурой Au_3Zn также отличаются высокой пластичностью.

При температуре ниже 290 °С в сплаве происходит упорядочение атомов золота и меди с образованием структуры $CuAu$. Зерна состоят из большого количества областей, имеющих форму пластин, интенсивность травления которых различна. Установлено, что в этих областях преобладают домены одной ориентировки, которые также имеют форму пластин.

Упорядочение по типу АВ ($CuAu$) приводит к резкому изменению механических свойств. Пластичность сплава по сравнению с неупорядоченным состоянием снижается в 10 раз, а предел текучести возрастает почти в два раза. Уже 5-минутная выдержка приводит к охрупчиванию материала. Во многих зернах наблюдается при этом возникновение тонкой пластинчатой структуры. С увеличением времени выдержки структура становится более отчетливой, а сопротивление деформированию резко возрастает. Полное упорядочение сплавов происходит в течение примерно 10 мин.

Процесс упорядочения в сплаве ЗлМНЦ 12,5-Ю-2,5 замедлен по сравнению с бинарным медно-золотым сплавом.

Фазовые превращения в сплаве ЗлМНЦ 12,5-10-2,5 оказывают взаимное влияние друг на друга. Так, при термической обработке сплава в температурном интервале упорядочения по АВЗ механизм старения изменяется. Прерывистый распад подавляется полностью и заменяется выделением фазы по всему объему зерна. Предпочтительными местами выделения фазы становятся антифазные границы.

Если сплав, закаленный от температуры, превышающей температуру начала старения, подвергнуть термической обработке при температуре 270–290 °С, то скорость упорядочения по АВ значительно превысит скорость образования обогащенной никелем фазы. Возникшие в процессе нагрева зародыши упорядочения с повышением температуры

будут сливаться в крупные доменные пластины, что приведет к возникновению высоких внутренних напряжений и растрескиванию крупнозернистого сплава по границам зерен. В мелкозернистом сплаве напряжения недостаточны для его самопроизвольного разрушения. При более низких температурах скорость упорядочения снижается, и на доменных границах успевает образоваться сетка выделений. Создание сетки выделений обогащенной никелем фазы ограничивает размер доменов при упорядочении по АВ и позволяет избежать самопроизвольного разрушения сплава по границам зерен, однако требует длительных выдержек при термической обработке.

Сплавы 583-й пробы. Сплавы золота 583-й и родственной ей 585-й пробы обладают хорошими технологическими свойствами, имеют красивый внешний вид, высокие антикоррозионные и механические свойства.

Сплавы золота 585-й пробы приведены в соответствие с международным стандартом и имеют положительный ремедиум 5 единиц. Если на сплавах 583-й пробы концентрированная азотная кислота может оставлять мутный налет, то на сплавы 585-й пробы она не действует.

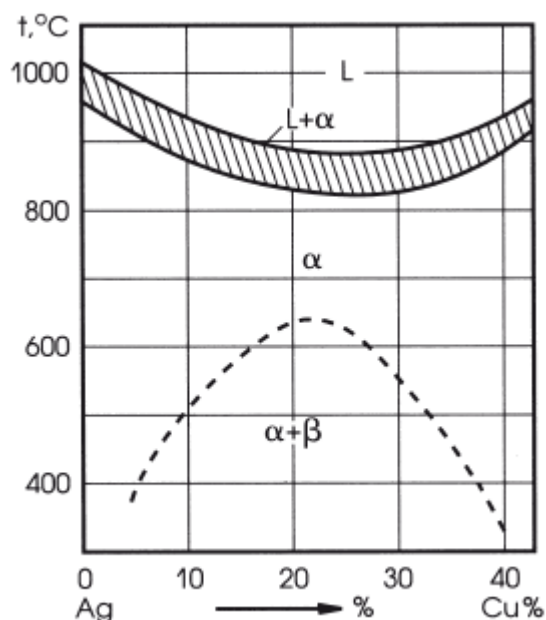


Рис. 11.4. Влияние количества Си и Аг на температуру кристаллизации сплава золота 585-й пробы.

Наиболее легкоплавкими являются сплавы с атомной долей меди в пределах от 22 до 25 % с соотношением $Ag/Cu = 1$. Интервал затвердевания всех сплавов 583-й пробы остается сравнительно узким и не превышает 50 °С. После затвердевания структура сплава представляет собой однофазный твердый раствор. При температурах и концентрациях, соответствующих пунктирной кривой на рис. 11.4, происходит распад перенасыщенных однофазных твердых растворов на две фазы. Максимальная температура перехода, равная 660 °С, соответствует сплаву с содержанием меди около 21 %. С увеличением и уменьшением содержания меди в сплаве золота 583-й пробы температура фазового перехода уменьшается. В результате протекания вышеуказанных фазовых превращений сплавы золота 583-й пробы могут изменять свои физико-механические свойства (см. рис. 11.5).

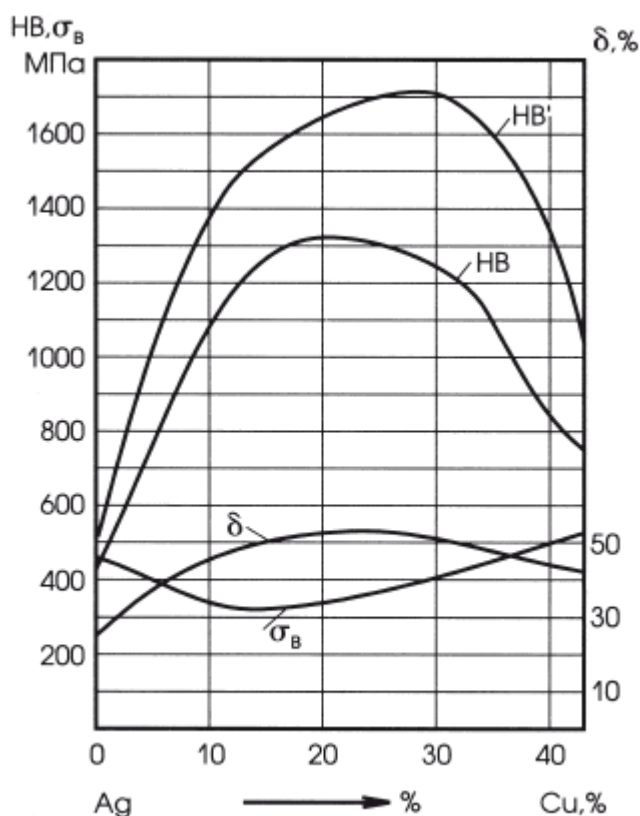


Рис. 11.5.

Влияние состава на механические свойства сплавов золота 585°.

HВ1 – твердость после закалки и старения.

Наиболее широко в ювелирной промышленности применяется сплав ЗлСрМ583-80.

В таблице 11.6 приведены свойства сплавов золота родственной 585-й пробы в закаленном состоянии.

Последний сплав, приведенный в таблице 11.6, очень близок к отечественному стандартному сплаву марки ЗлСрМ583-80 (58,3 % Au; 8 % Ag; остальное Cu). Для данного сплава характерно деформационное упрочнение.

Таблица 11.6

Свойства сплавов золота 585-й пробы

Цвет сплава	Содержание, %			Область плавления, °C	НВ, МПа	$\sigma_{в'}$, МПа	δ , %
	Au	Ag	Cu				
Бледно-желто-зеленый	58,5	38,25	3,25	970–990	690	300	35
Желтоватый	58,5	28,0	13,5	830–870	1180	510	33
Желтый	58,5	18,75	22,75	810–850	1310	530	36
Розовый	58,5	9,0	32,5	850–890	1140	510	44



Рис. 11.6. Микроструктура сплава золота 585-й пробы. Увеличение x 400.

При низкотемпературных отжигах в интервале температур 290–200 °С, когда в сплаве происходит упорядочение, наблюдаются резкое повышение предела прочности и снижение пластичности. Хрупкость сплава обусловлена возникновением мелкодисперсионной структуры с большими упругими искажениями решетки. Эффект охрупчивания проявляется сильнее всего у крупнозернистого материала. Если хрупкость вызвана структурно-фазовыми превращениями в сплаве, то она может быть ликвидирована кратковременным нагревом до температуры 700 °С с последующей закалкой.

Микроструктура сплава после электрохимического травления показана на рис. 11.6.

Сплавы золота низких проб. Из сплавов 375-й пробы и родственной ей 333-й пробы на ювелирных предприятиях изготавливают дешевую продукцию массового назначения. Составы и свойства некоторых сплавов золота 375-й пробы приведены в таблице 11.7.

Таблица 11.7

Свойства сплавов золота 375-й пробы

Содержание элементов, %				HV, МПа	Интервал плавления, °С
Au	Ag	Cu	Pd		
37,5	2,0	60,5	—	1310/2370*	966—986
37,5	10,0	52,5	—	1530/2650	926—940
37,5	16,0	46,5	—	1510/2410	882—901
37,5	17,0	48,5	3,8	1530/2320	850—975

* В числителе – после отжига, в знаменателе – после деформации

Сплав 375-й пробы с палладием (последний состав) по коррозионным свойствам превосходит другие сплавы, но имеет плохие литейные свойства из-за большого температурного интервала плавления.

Наибольшую пластичность сплав 375-й пробы имеет при комнатной температуре. Сплавы с большим содержанием меди имеют красноватый

оттенки, но по сравнению с медью более светлые. Среди сплавов с высоким содержанием меди только сплав состава 37,5 % Au, 2 % Ag, 52 % Si, 8 % Sn, 0,5 % Co имеет желтый цвет.

Некоторые свойства сплавов золота родственной 333-й пробы приведены в таблице 11.8.

Таблица 11.8

Свойства сплавов золота 333-й пробы

Цвет сплава	Содержание, %			Интервал плавления, °С	НВ, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	Au	Ag	Cu				
Бледно-желто-зеленый	33,3	53,4	113,3	790–870	990	410	28
Желтый	33,3	44,5	22,2	800–820	1100	470	24
Оранжевый	33,3	33,3	33,4	800–825	1150	580	25
Розовый	33,3	20,0	46,7	800–900	1090	480	30
Красный	33,3	9,5	57,2	860–950	990	440	35

В зависимости от содержания серебра и меди микроструктура сплавов может значительно различаться. Пример литой структуры сплава Au – Ag – Si 333-й пробы показан на рис. 11.7, а микроструктуры заэвтектического сплава той же пробы – на рис. 11.8.

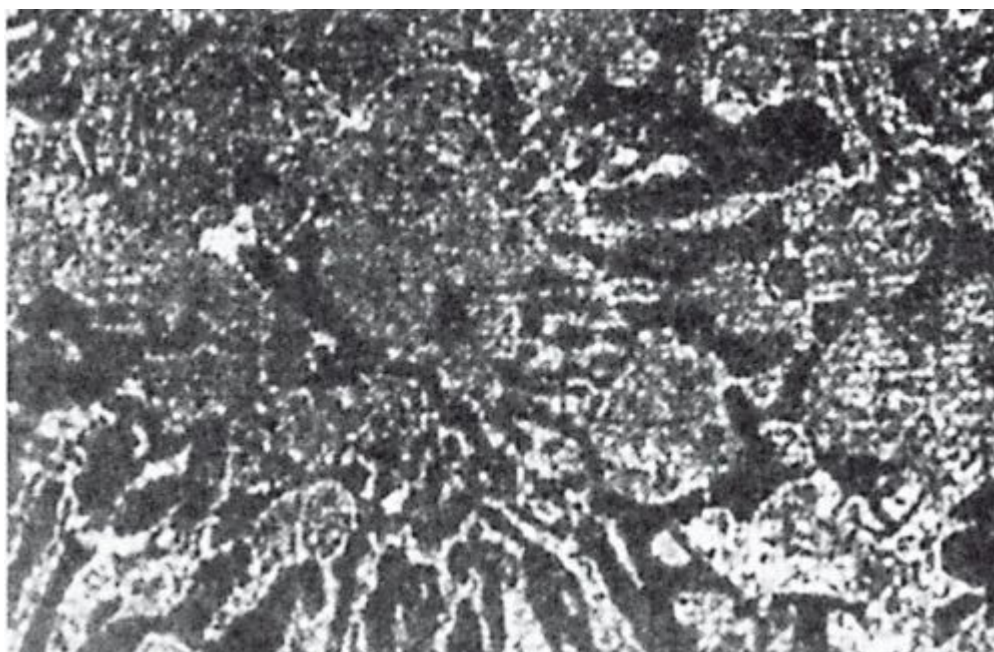


Рис. 11.7. Микроструктура сплава Au – Ag – Си 333-й пробы в литом состоянии. Увеличение x 500.

При содержании серебра выше 15 % низкопробные золотые сплавы упрочняются при термообработке, но в значительно меньшей степени, чем сплавы 583-й и 750-й проб. У сплавов, лежащих на границе областей твердых растворов, и доэвтектических сплавов, содержащих около 10 % меди, благодаря старению твердость увеличивается в 2 раза. Упрочнение в обедненных золотом сплавах происходит за счет дисперсионного твердения в системе золото – медь. Отрицательным свойством сплавов является их низкая коррозионная стойкость, в результате чего сплавы на воздухе довольно неустойчивы и быстро тускнеют.

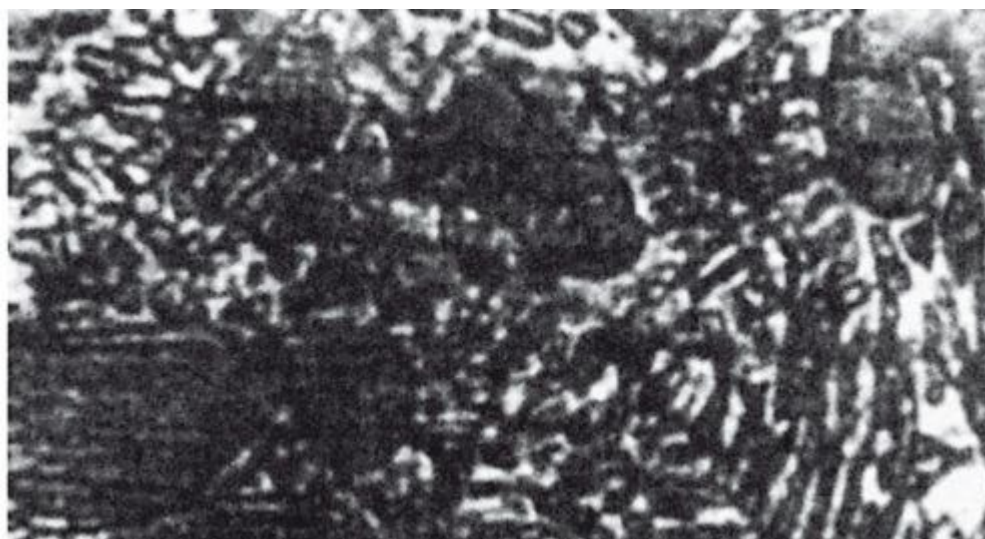


Рис. 11.8. Микроструктура заэвтектического сплава Au – Ag – Си 333-й пробы в литом состоянии. Увеличение x 500.

ВНИИ Гознака разработан низкопробный золотой сплав ЭлСрПдМ375-100-38, содержащий 37,5 % золота, 3,8 % палладия, 10 % серебра, остальное медь, обладающий повышенной по сравнению с известными отечественными и зарубежными сплавами коррозионной стойкостью. С увеличением содержания меди сплавы приобретают красноватый оттенок, а при содержании 66,7 % меди – красный цвет.

Структура сплавов, содержащих менее 12 и свыше 50 % меди, представляет собой однородный твердый раствор. Сплав с содержанием

меди 28,5 % имеет эвтектическую структуру. Сплавы с содержанием меди от 12 до 28,5 % затвердевают с выделением сначала α -фазы, а сплавы с содержанием меди от 28,5 до 50 % – с выделением вначале β -фазы. Остаточный расплав в обоих случаях затвердевает с одновременным выделением мелких α - и β -кристаллов эвтектики, располагающихся вокруг первоначально затвердевших крупных зерен α - или β -фазы.

По коррозионной стойкости в атмосферных условиях и при ношении (изделия из него), а также по цвету, механическим и технологическим свойствам сплав ЗлСрПдМ375-100-38 аналогичен сплаву ЭлСрМ583-80. Сплав хорошо обрабатывается давлением в холодном состоянии, допуская деформацию до 70–80 %, и в настоящее время применяется для серийного изготовления обручальных колец. При этом в наклепанном состоянии твердость по Виккерсу достигает 232, а в отожженном – 153 единицы.

11.4. Влияние легирующих элементов и примесей на свойства сплавов золота

Легирующие элементы и примеси оказывают следующее действие на свойства сплавов золота.

Никель. Золото и никель обладают неограниченной растворимостью в жидком, а при высоких температурах и в твердом состоянии. Сплавы системы золото – никель имеют гранецентрированную кристаллическую решетку. Легирование золота никелем, так же как и легирование никеля золотом, сопровождается повышением твердости легируемого металла. Никель хорошо растворяется в меди, а в серебре он практически нерастворим. Никель входит в состав менее благородного, чем с палладием, белого золота системы золото – медь – никель – цинк. Для придания сплаву белого цвета достаточно, как правило, содержания в сплаве от 10 до 14 % Ni. Максимум белой окраски достигается при 17 % никеля.

Палладий. Золото и палладий обладают неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии.

В ряде работ установлено наличие в сплавах Au – Pd упорядочения составов 15–80 % Pd. Максимум упорядочения отвечает атомной доле палладия 40 %.

При исследовании механических свойств сплавов установлено, что кривая изменения твердости сплавов в зависимости от состава проходит через максимум при содержании около 75 % Pd для отожженных и 60 % Pd для наклепанных сплавов.

Содержания 16 % Pd достаточно для того, чтобы сплав золота приобрел приятный белый цвет. Белое золото с добавками палладия превосходит по своим свойствам сплавы золота с никелем и является более благородным. Белое золото на основе палладия дороже, чем на основе никеля, однако при этом оно имеет ряд преимуществ: обладает более высокой пластичностью, чем сплавы, легированные никелем, имеет лучший блеск; белый цвет более устойчив при нагреве.

Цинк. Растворимость цинка в металлах тройной системы составляет до 4 % в золоте, до 20 % в серебре и до 40 % в меди. Чистое золото уже с 5 % Zn образует хрупкое соединение $AuZn$, которое, однако, не образуется в тройном сплаве из-за растворимости цинка в меди. Добавка нескольких десятых процента цинка в расплав системы Au – Ag – Cu перед разливкой оказывает раскисляющее действие и повышает жидкотекучесть сплава. Благодаря добавкам цинка сплавы золота красноватого цвета приобретают желтоватый оттенок.

Цинк имеет большое значение при изготовлении припоев. Небольшие добавки цинка значительно сужают область плавления тройного сплава. Введение цинка в сплавы белого золота системы Ag – Cu – Ni делает их технологичнее, снижает температуру плавления, уменьшает твердость.

Кадмий. Золото растворяет в твердом состоянии до 20 % кадмия, серебро – свыше 30 %, медь кадмий практически не растворяет. Благодаря добавкам кадмия сплавы Au – Ag зеленоватого цвета приобретают более интенсивную окраску. Кадмий еще более, чем цинк, понижает область плавления тройной системы. Одновременное введение

цинка и кадмия более существенно понижает температуру плавления тройной системы, чем введение их порознь.

Цинк и кадмий – важнейшие присадочные материалы, используемые для изготовления припоев благородных металлов.

Следует отметить, что при введении в сплавы золота более 4 % Zn и 20 % Cd при открытой плавке и разливке на воздухе сплавы образуют окислы, которые прочной пленкой покрывают слиток и при деформации приводят к шиферному излому.

Алюминий. Пластичность и склонность к потускнению сплавов золота увеличивается из-за присутствия в сплаве незначительного количества алюминия. Однако, как только количество алюминия превысит растворимость его в серебре и меди, образуется фиолетовое хрупкое соединение AuAl – «аметистовое золото». Алюминий действует и как легирующий элемент (растворяется в сплаве), и как раскислитель (очищает металл от газов и закиси меди). Поскольку в результате раскисления в расплаве остается окись алюминия Al₂O₃, поверхность сплава ухудшается уже при содержании 0,01 % Al, а при 0,05 % Al прокат имеет значительные дефекты поверхности. Предельно допустимое содержание алюминия в сплаве ЭлСрМ583-80 равно 0,005 % по массе, что соответствует максимальному фактическому содержанию алюминия в сплаве централизованной поставки.

Олово. Воздействует на механические свойства так же, как и алюминий, и тоже ухудшает качество поверхности металла. Установленный предел содержания в сплавах – 0,005 % по массе.

Железо. Из-за высокой температуры плавления и легкой окисляемости железные и стальные частицы, попавшие в сплав золота, присутствуют в нем в виде инородных включений. Эти включения не оказывают какого-либо влияния на свойства сплава при обработке давлением, но значительно ухудшают обрабатываемость металла резанием и при доводочных операциях.

Согласно ГОСТу 6585-72, содержание железа в золотых сплавах, применяемых в ювелирной промышленности, не должно превышать 0,18%

Кремний, мышьяк, свинец, висмут образуют с золотом хрупкие интерметаллические соединения, которые выделяются в виде эвтектики по границам зерен. Эти твердые выделения настолько снижают пластичность сплава, что уже нескольких сотых процента достаточно для того, чтобы сплав стал хладноломким. Кремний может попасть в сплав при восстановлении из материала тигля, содержащего кварц. Остальные элементы могут содержаться в загрязненных легирующих металлах.

Кремний. При взаимодействии с элементами тройной системы Au – Ag – Si кремний растворяется только в меди. С золотом кремний образует эвтектику с температурой плавления 730 °С, содержащую 17,4 % Si. Кремний повышает твердость и хрупкость золота, затрудняет обработку сплавов давлением. При введении 0,008 % Si пластичность сплава ЗлСрМ583-80 резко снижается: относительное удлинение – на 40 %, глубина вытяжки и количество перегибов – в два-три раза. Рекомендуется ограничить содержание кремния в сплаве ЭлСрМ583-80 значением 0,003 % по массе, т. е. верхним пределом содержания его в партиях централизованной поставки.

Сурьма. Золото создает с сурьмой только одно химическое соединение $AuSb_2$ (55,26 % Sb), образующееся по перитектической реакции при 460 °С и вступающее в эвтектическую реакцию с золотом при 380 °С. В эвтектике содержится 25 % Sb.

Присутствие небольших количеств сурьмы резко снижает пластичность золота. Содержание сурьмы и висмута в сплавах золота, применяемых для изготовления ювелирных изделий, согласно ГОСТу 6835-72, не должно превышать 0,005 %.

Висмут. Присутствие даже небольшого количества висмута приводит к образованию легкоплавкого ($t_{пл} = 373$ °С) и необычайно хрупкого соединения Au_2Bi (фаза Лавеса), которое при кристаллизации выделяется по границам зерен и вызывает в сплаве явление хладно- и горячеломкости.

Сера. Сера попадает в сплавы золота при плавке и отжиге под слоем древесного угля, содержащего серу, загрязненного сернистыми соединениями газа (используемого для расплавления), а также при

пайке изделий в гипсовых формах. Остатки серной кислоты после травления при отжиге и пайке, разлагаясь, тоже приводят к загрязнению сплава серой.

Растворяясь в расплавах золота, серебра и меди, сера нерастворима в этих металлах в твердом состоянии. При затвердевании сера выделяется из расплава в виде газообразного соединения. Поэтому расплав золота 583-й пробы, обогащенный серой, при затвердевании «кипит» даже при наличии 0,02 % серы. Полученный слиток характеризуется наличием газовой пористости и для прокатки непригоден. С золотом сера не взаимодействует, однако она активно реагирует с легирующими элементами: серебром, медью, никелем и палладием. С серебром и медью сера образует твердые сульфиды, которые располагаются по границам и внутри зерен, охрупчивая основной металл. Белое золото с никелем и палладием и содержащие палладий сплавы золота очень чувствительны к примесям серы. Эти металлы образуют с серой хрупкие и легкоплавкие сульфиды Ni_3S_2 и Pd_4S , которые делают сплавы красно- и хладноломкими. Кроме того, эти соединения образуют легкоплавкие эвтектики. Так, например, никель с сульфидом никеля Ni_3S_2 при содержании серы менее 0,05 % образует эвтектику, имеющую температуру плавления 645 °С. Сплавы золота с содержанием никеля более 1 % очень чувствительны к примесям серы, и при их обработке необходимо тщательно избегать контакта с серой. Палладий при 600 °С образует эвтектику с сульфидом палладия Pd_2S , которая располагается по границам зерен. Если в сплаве имеется серебро, то образуется двойной сульфид $Ag Pd_3S$, имеющий температуру плавления 940 °С, который при 700 °С образует с сульфидом серебра эвтектику.

Сера в количестве нескольких сотых долей процента в никель- и палладийсодержащих сплавах золота делает их полностью непригодными для обработки давлением.

Во избежание попадания в сплав белого золота серы в процессе плавки последнюю проводят в корундовых тиглях, а не графитовых.

В стаже ЗлСрМ583-80 содержание серы также необходимо ограничить 0,005 % по массе.

Фосфор. Применяется в виде фосфористой меди для раскисления металла при выплавке сплавов золота. Как и кремний, фосфор растворяется только в меди, практически не растворяясь ни в золоте, ни в серебре. Не реагируя с золотом, с легирующими компонентами, фосфор образует хрупкие соединения Ag_2P , Cu_9P и Ni_3P , которые, в свою очередь, образуют легкоплавкие эвтектики с Ag, Cu и Ni.

Действуя как раскислитель, фосфор повышает пластичность сплавов золота. Избыточный фосфор, располагаясь по границам зерен в виде фосфидной эвтектики, приводит к разрушению сплава при нагреве выше температуры плавления (например, при нагреве под пайку до температур порядка 800 °С). В сплаве ЗлСрМ583-80 при содержании фосфора до 0,03 % по массе сохраняется хорошая поверхность проката, по границам зерен появляются выделения эвтектики (рис. 7.6). В связи с этим рекомендуется ограничить в сплаве ЗлСрМ583-80 массовую долю фосфора 0,01 %.

При исследовании на краснеломкость сплавов ЗлСрМ750 пробы централизованной поставки установлено, что склонность к растрескиванию при нагреве проявляют полуфабрикаты, содержащие более 0,001 % P и имеющие величину зерна более 0,03 мм.

11.5. Влияние газов на свойства сплавов золота

Встречающиеся при плавке газы, такие как кислород, водород, углеводороды, азот, моно- и диоксид углерода, сернистый газ, пары воды, образующиеся при попадании водорода в кислородосодержащий раствор, и т. п., ни в твердом, ни в жидком состоянии в чистом золоте не растворяются. Попадая в расплав, они становятся причиной получения пористых слитков или образуют химические соединения с легирующими элементами золотых сплавов. В обоих случаях пластичность сплава значительно снижается.

При отжиге деформированных слитков, содержащих газопористые включения и раковины, появляются вздутия поверхностного слоя (дефекты, аналогичные «дутому» серебру).

Отношение сплавов системы золото – серебро – медь к кислороду при отжиге определяется их составом.

Обедненные золотом сплавы 333-й и 375-й проб при высоких температурах окисляются так же, как и сплавы серебро – медь. Сплавы с большим содержанием серебра имеют значительную зону внутреннего окисления; у красноватых сплавов, обогащенных медью, преобладает внешнее поверхностное окисление.

У сплавов, в составе которых более 50 % Au, при большом содержании серебра окисление при отжиге незначительное, в то время как при отжиге сплавов такой же пробы с большим содержанием меди могут появиться внутренние оксидные зоны (рис. 7.7).

Сплавы золота 750-й пробы имеют наименьшую склонность к окислению. При отжиге образуется лишь тонкий оксидный слой на поверхности металла, легко удаляющийся травлением.

11.6. Золотые сплавы для припоев

При изготовлении ювелирных и художественных изделий из сплавов золота используется пайка. Состав и интервал температур плавки ювелирных припоев для пайки сплавов золота приведен в табл. 11.9. Маркировка золотых припоев осуществляется так же, как припоев из серебра.

Таблица 11.9

Состав и свойства припоев на основе золота

Марка припоя	Содержание элементов, %						Температура, °С	
	Au	Ag	Cu	Cd	Ni	Zn	нач. плав.	конец плав.
I. Припои для пайки жёлтого золота								
1. ПЗл375Ср37,5М	37,5	37,5	25,0	—		—	840	860
2. ПЗл375Ср28,5м30Ц	37,5	28,5	30,0	—		4,0	800	820
3. ПЗл375Ср11М43Ц	37,5	11,0	43,0	—		8,5	820	840
4. ПЗл583Ср18М15Кд	58,3	18,0	15,3	8,4		—	800	820
5. ПЗл5в3Ср16М21Ц	58,3	16,0	20,6	—		4,6	820	840
6. ПЗл583Ср12,5М26Кд10Ц	58,3	12,5	26,2	—		3,0	760	780
7. ПЗл583Ср8М22Кд	58,3	8,0	21,7	12,0		—	820	850
8. ПЗл750Ср3М10Кд	75,0	3,0	10,0	12,0		—	720	740
9. ПЗл750Ср6М10Кд7Ц	75,0	6,2	10,4	6,9		1,5	740	760
10. ПЗл750Ср9,5М10Ц	75,0	9,5	9,5	—		6,0	760	780
11. ПЗл750Ср15М7Ц	75,0	15,0	7,3	—		2,7	820	840
II Припои для пайки белого золота								
12. ПЗл58ЭСр25Кд	58,3	24,7	—	17,0			1100	1100
13. ПЗл5в3Ср28М3Кд	58,3	27,7	2,6	10,0		—	900	1000
14. ПЗл583М23,5Н12Ц	58,3	—	23,5	—	12,2	6,0	850	900
15. ПЗл5в3Ср15М11Н8Ц	58,3	14,7	11,0	—	8,0	8,0	840	860
16. ПЗл750Ср12Кд	75,0	12,0	—	13,0	—	—	900	1100
17. ПЗл750Ср10,5М4Кд	75,0	10,5	4,5	10	—	—	800	1000
18. ПЗл750М10Н10Ц	75,0	—	10,0	—	10,5	4,5	840	880
19. ПЗл750Ср7М6Н4Ц	75,0	7,0	6,0	—	4,0	8,0	780	820

Содержание золота в припоях должно соответствовать пробе паяемого сплава. Жесткие требования предъявляются к цвету припоя: он должен строго соответствовать цвету паяемого металла. Кроме припоев на основе золота и серебра в ювелирной технике применяются припои

на основе меди – медно-цинковые и медно-фосфорные, которые дополнительно могут содержать олово, марганец, железо, алюминий и другие металлы. Эти припои выдерживают высокие механические нагрузки. Для снижения поверхностного натяжения и улучшения растекания припоя используют флюсы. Для пайки ювелирных изделий часто применяют растворы буры и борной кислоты.

11.7. Эксплуатация изделий из золотых сплавов

Ювелирные изделия в процессе носки в контакте с кожей подвергаются сильному коррозионному воздействию ее выделений. Свидетельством коррозии украшений служит появление на коже плохо смываемых черных отметин.

Потемнение кожи – процесс до конца не изученный и не объясненный. У кого-то на руке кольцо ведет себя безукоризненно, а у другого под ним может появиться черная полоса. Это обусловлено различным составом выделений кожи, т. е. индивидуальными особенностями человеческого организма. Даже наиболее стойкие к коррозии сплавы 750-й пробы вызывают, хотя и в редких случаях, потемнение кожи. Наименее стойкими к коррозии являются тускнеющие сплавы 333-й и 375-й проб.

11.8. Особенности литья золотых сплавов

Сплавы золота (ЭлСрМ583-80 и ЗлСрМ750-150) плавят в графитовых тиглях. На дно тигля засыпают флюс (борную кислоту или березовый уголь) в количестве, обеспечивающем покрытие зеркала расплава. Тигель нагревают до температуры не менее 1000 °С. Затем под слой жидкого флюса добавляют чистое золото, отходы сплавов золота собственного производства (не более 60 % от массы шихты) и лигатуру медь – серебро. После расплавления шихты при температуре 1000–1100 °С производят раскисление металла фосфористой медью (0,1 % от массы шихты). Выдержка расплава для удаления продуктов раскисления составляет 2–3 мин. Перед заливкой с поверхности металла снимают шлак и расплав тщательно перемешивают. Температура

заливки сплава ЗлСрМ583-80 составляет 1000–1200 °С, сплава ЗлСрМ750-150 – 1100–1200 °С.

Сплав золота ЗлМНЦ750 плавят в корундовых тиглях. Использование графитовых тиглей невозможно из-за взаимодействия никеля с углеродом. В качестве флюса используют плавленную борную кислоту, которую загружают на дно тигля слоем толщиной 5–10 см. После этого тигель нагревают до температуры не менее 1000 °С, флюс расплавляется, и под его зеркало вводят сначала чистое золото, а затем лигатуру медь – никель – цинк. Раскисление металла не производят в связи с наличием в сплаве большого количества цинка. Температура заливки сплава ЗлМНЦ750-150 составляет 1150–1200 °С, перед литьем шлак снимают и металл тщательно перемешивают.

Вакуумную плавку сплавов золота (за исключением сплава ЗлМНЦ 750) и сплавов серебра осуществляют путем расплавления шихты и выдержки жидкого металла в вакууме не ниже 133,3 Па. Время выдержки расплава в вакууме не более 15 мин для шихты (массой 0,4–0,5 кг). Перед литьем плавильную камеру заполняют инертным газом до атмосферного давления. Наличие над жидким металлом вакуума ниже 133,3 Па и увеличение времени выдержки расплава в вакууме ведет к резкому увеличению потерь серебра и золота. Рафинирование сплава ЗлМНЦ750 в вакууме возможно только в твердом состоянии из-за высокой упругости паров цинка.

Второй вариант вакуумной плавки ЗлМНЦ750 и сплавов серебра осуществляют путем расплавления шихты и выдержки жидкого металла в вакууме по предыдущему варианту. Перед загрузкой шихты на дно тигля насыпают плавленную борную кислоту. Отдельно сплавляют отходы производства (стружку, опилки) с борной кислотой. Тигель разогревают до 1000 °С и расплавляют в нем сплав опилок с борной кислотой. По выражению литейщиков, создают «болото». Далее загружают лигатуру серебро – цинк – медь состава Ag – 64 %, Zn – 3,5 %, Си – 32,5 %. По расплавлению лигатуры сплав перемешивают кварцевой палочкой и отливают пробник для определения химического состава экспресс-методом. Далее дошихтовывают расплав нужным количеством чистого

золота, доводят температуру сплава до 1150–1200 °С, сплав перемешивают, снимают шлак и производят разливку.

Для получения желтого сплава золота 585-й пробы используют следующий состав лигатуры: Ag – 24,5 %, Zn – 16 %, Cu – 59,5 %.

Для получения красного сплава золота 585-й пробы используют следующий состав лигатуры: Ag – 10 %, Zn – 3 %, Cu – 87 %.

Для получения красного сплава золота 375-й пробы используют следующий состав лигатуры: Ag – 5 %, Zn – 3 %, Cu – 92 %.

12. Платина

Платина – химический элемент, символ Pt, имеет порядковый номер 78, атомная масса 195, плотность 21,45 г/см³, $t_{пл} = 1769$ °С. Кристаллическая решетка – ГЦК. Твердость по Бринеллю в отожженном состоянии 50. Относится к группе благородных металлов. Металл имеет бело-серую окраску, практически нерастворим в воде, кислотах, за исключением горячей «царской водки», с которой образует платинохлористоводородную кислоту $H_2(PtCl_2)$. Платина очень пластична, хорошо полируется и обладает большой отражательной способностью. Платина в чистом виде очень мягка, поэтому ее легируют, например, иридием, палладием, родием и другими металлами. Для изготовления ювелирных изделий в сплав, кроме указанных компонентов, добавляют еще и медь. Металлы платиновой группы (иридий, палладий, родий) в химическом отношении схожи с платиной.

Иридий

Химический элемент, $t_{пл} = 2410$ °С, атомная масса 192,22, твердость по Бринеллю в отожженном состоянии 172. Относительное удлинение при растяжении составляет лишь 2 %. Поддается обработке при высоких температурах. При небольшой добавке к платине значительно повышает твердость последней.

Палладий

Имеет более светлую окраску, чем платина, химически устойчив на воздухе и в воде, растворяется в горячей, немного разбавленной азотной кислоте с образованием нитрата палладия $Pd(NO_3)_2$. При температуре от 400 до 850 °С палладий покрывается светло-фиолетовым оксидным слоем, который исчезает при более высоких температурах.

В ювелирных изделиях он используется в большей степени, чем другие металлы платиновой группы, из-за его

хорошей обрабатываемости. Палладий улучшает свойства платины, осветляет сплав, используется при получении так называемого «белого золота».

12.1. Сплавы платины Система платина – иридий

Платина с иридием образует непрерывный ряд твердых растворов (рис. 12.1). При увеличении содержания иридия температура плавления сплавов повышается. Все сплавы системы платина – иридий имеют довольно узкий интервал кристаллизации. При понижении температуры происходит распад твердого раствора. Максимальная критическая температура распада составляет 975 °С, при 50 атомных % Ir, а пределы двухфазной области при 700 °С – 7 и 99 атомных %. Сплавы платины с иридием имеют кристаллическую гранецентрированную решетку ГЦК.

Легирование платины иридием способствует резкому возрастанию твердости и прочностных характеристик сплавов (см. табл. 12.1).

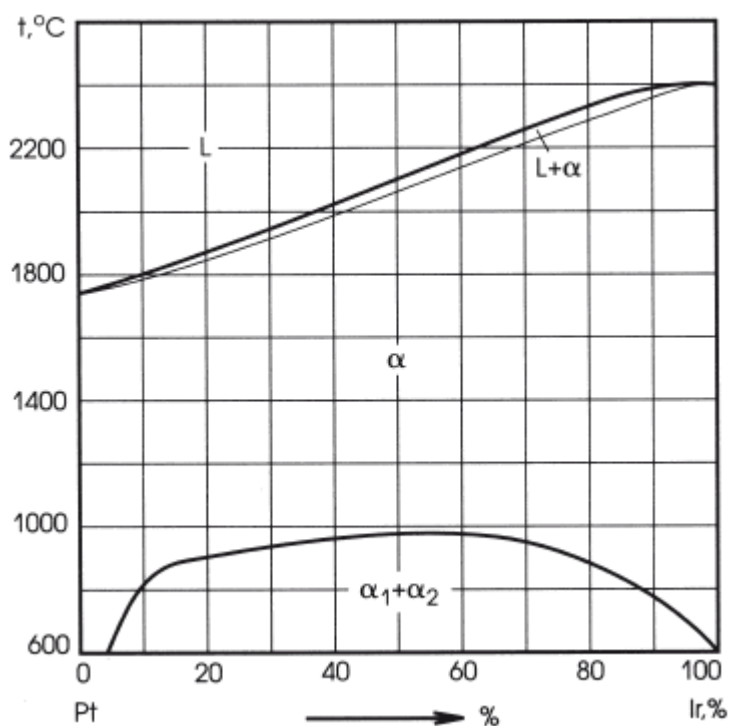


Рис. 12.1. Диаграмма состояния Pt – Ir.

Таблица 12.1

Твердость по Бринеллю и прочность отожжённых сплавов платины с иридием

Содержание Ir, %	НВ, МПа	σ_r , МПа
0,25	31	106
1	35	133
2	43	192
5	61	255
10	94	322
20	182	613

Сплавы с 5 и 10 % Ir при холодной прокатке допускают обжатие в 75 % между промежуточными отжигами, а сплав с 25 % Ir – только в 50 %. Холодная деформация заметно повышает прочностные характеристики, но резко снижает (от 20–32 % до 2–2,5 %) относительное удлинение сплавов. Сплавы с иридием по сравнению с другими сплавами платины наиболее химически устойчивы, особенно по отношению к кислотам. Содержание платины в ювелирном сплаве составляет, как правило, не менее 95 %. В отечественной ювелирной промышленности единственным сплавом платины является сплав ПЛИ5, состоящий из 95 % Pt и 5 % Ir. Температура плавления сплава на диаграмме состояния составляет около 1790 °С. Сплав при высокой температуре является однородным твердым раствором. С понижением температуры (ниже 700 °С) происходит распад твердого раствора.

Механические свойства сплавов в холоднодеформированном и отожженном состояниях приведены в табл. 12.2 и 12.3. За рубежом для изготовления ювелирных изделий также используются в основном сплавы платины 950-й пробы. Так, хорошо зарекомендовал себя сплав состава: 95 % Pt, 4,5 % Pd и 0,5 % Ir. Добавки палладия снижают температуру плавления, повышают пластичность, улучшают обрабатываемость и ковкость сплавов платины, осветляют их цвет.

Таблица 12.2

Свойства сплавов Pt – Ir в холоднодеформированном состоянии (протяжка с обжатием 50 %)

Содержание Ir, %	Свойства в холоднодеформированном состоянии			
	$\sigma_{\text{упр}}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	ψ , %
0	190	258	3,5	96
5	376	486	2	92
10	380	578	2,5	94
20	709	988	2,5	84,5

Таблица 12.3

Свойства сплавов Pt – Ir в отожженном состоянии

Содержание Ir, %	Температура отжига, °С	Свойства в отожженном состоянии			
		($T_{\text{упр}}$, МПа	($\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	ψ , %
0	1050—1100	60—46	176—162	21—29	94—95
5	1100—1200	162—126	292—274	22—32	85—94
10	1100—1200	253—211	386—373	25—27	85—94
20	1200—1400	436—415	717—654	20—21	88—89

В последнее время за рубежом кроме сплавов 950-й пробы стали широко применяться сплавы платины 900-й и 850-й проб.

12.2. Влияние примесей на свойства сплавов платины

Кремний

В системе платина – кремний было обнаружено три промежуточных фазы: Pt₅Si₂, Pt₂Si и PtSi. Между твердым раствором кремния в платине, содержащим до 0,2 % по массе Si (1,4 атомных %), и соединением Pt₅Si₂ обнаружена низкоплавкая эвтектика. Температура эвтектики 830 °С, эвтектическая точка – 4,2 % по массе Si (23 атомных %). Незначительные примеси кремния делают сплавы платины красноромкими, хрупкими и непригодными к обработке.

Алюминий

Подобно кремнию, он вызывает красноломкость сплавов платины, образуя с ней хрупкое соединение, которое имеет температуру плавления порядка 787 °С и располагается по границам зерен. Достаточно нескольких десятых долей процента алюминия, чтобы сплав стал непригодным к дальнейшей обработке. По данным В. М. Савицкого и других, в системе платина – алюминий обнаружено образование широкой области твердых растворов на основе платины и девяти химических соединений, наиболее легкоплавким из которых является соединение PtAl, образующееся по перитектической реакции при температуре 806 °С. Также установлено, что максимальная растворимость алюминия в платине 16 атомных % резко снижается и составляет 3 атомных % при 500 °С. При комнатной температуре в платине растворяется до 2 % Al по массе.

Углерод

Растворимость углерода в твердой платине исчезающе мала, но в расплавленном состоянии платина растворяет значительное количество углерода, который при затвердевании выделяется в виде графита. Форма выделяющегося графита зависит от условий плавки и кристаллизации. Сплавы платины с углеродом, полученные методом расплавления платины в графитовых тиглях в высокочастотной печи, имели в микроструктуре игольчатый графит, что отрицательно сказывается на пластичности платины при обработке ее давлением. Однако при расплавлении платины в контакте с графитом в дуговой печи с вольфрамовым электродом платина закристаллизовывалась в крупные зерна, а выделения графита имели сферическую форму.

Сера и фосфор

Сера и фосфор оказывают вредное воздействие на свойства платины и ее сплавов, как и на свойства сплавов белого золота. Сера образует с платиной соединение эквиатомного состава и соединение PtS₂.

Фосфор образует с платиной два фосфида – PtP7 и PtP2. Соединение PtP2 при взаимодействии с платиной образует эвтектику при температуре 588 °С.

12.3. Газы в сплавах платины

Газы не оказывают заметного действия на сплавы платины, однако, попадая в расплав, они удерживаются в нем и образуют поры и раковины – очаги разрушения.

Платина и сплавы на ее основе адсорбируют на поверхности пары воды, кислород, водород, окись углерода.

Кислород

Платина незначительно растворяет кислород и образует три окисла: PtO, Pt3O4 и PtO2. На поверхности платины всегда существует прочно связанный с ней слой кислорода.

Азот

Платина и иридий не растворяют азот и не образуют нитридов.

Водород

Платина принадлежит к числу металлов, быстро и необратимо адсорбирующих водород аналогично палладию и никелю. В нагретом состоянии платина обладает высокой проницаемостью по отношению к водороду, причем скорость диффузии и растворимость водорода значительно увеличиваются с повышением температуры. Однако растворимость водорода в платине даже при высоких температурах мала.

12.4. Особенности литья сплавов платиновой группы

Плавку платины и ее сплавов ведут в тигельных индукционных высокочастотных печах с набивной футеровкой из оксида кальция, магнезита или оксида циркония. Тигли для плавки изготавливают из тех же огнеупоров. Шамотовые и графитовые тигли не пригодны для плавки

платиновых сплавов из-за образования хрупкого силицида платины и насыщения расплава углеродом. В тех случаях, когда необходимо получать изделия, не содержащие примеси кальция или магния, плавку осуществляют в тиглях из оксида тория или оксида циркония. Плавку проводят в окислительной атмосфере без применения флюса.

В качестве шихтовых материалов используют губчатую платину, спрессованную в брикеты, или скрап. Легирующие компоненты вводят в расплавленную платину при 1850–1900 °С. Несмотря на слабое взаимодействие платины с печными газами, плавку ведут форсированно. Раскисление расплава перед заливкой не производят из-за риска загрязнения сплавов избытком раскислителя.

Заливку платиновых сплавов ведут с небольшим перегревом расплава в подогретые стальные или туфовые (известковые) формы.

Плавку палладия ведут в окислительной атмосфере в магнезитовых тиглях. При плавке в кварцевых тиглях особенно вредна восстановительная атмосфера, так как она способствует загрязнению расплава кремнием. При содержании в расплаве 0,003 % кремния в отливках появляются горячие трещины. Перед разливкой палладий раскисляют 0,1 % алюминия. Флюс при плавке не применяют.

Для плавки чаще всего используют индукционные печи с магнезитовой футеровкой и окислительной атмосферой. В качестве раскислителей используют алюминий и силикокальций.

При плавке благородных металлов и сплавов особое значение придается созданию условий, обеспечивающих их минимальные безвозвратные потери. В частности, не допускаются излишне высокий перегрев расплавов над температурой ликвидуса и длительная выдержка при температурах литья.

13. Термическая обработка ювелирных сплавов

Основной вид термической обработки ювелирных сплавов – рекристаллизационный отжиг. Он назначается или как промежуточный этап между операциями холодной пластической деформации, или как заключительный – для того, чтобы повысить пластичность и уменьшить прочность сплава. Температура рекристаллизационного отжига назначается на 100–150 °С выше температуры порога рекристаллизации, которая, в свою очередь, зависит от состава сплава и степени холодной пластической деформации.

К некоторым сплавам на основе серебра, золота и платины применяется упрочняющая термообработка: закалка и старение.

13.1. Термическая обработка сплавов на основе серебра

Термически обрабатываются сплавы системы Ag – Cu, так как медь ограниченно растворима в серебре и ее растворимость изменяется с температурой.

Режим термообработки состоит в закалке сплава с температурой 700 °С в воде с последующим старением.

Оптимальных условий старения достигают путем выдержки при 300 °С и медленного охлаждения. Наибольшее значение твердости при старении происходит у сплава с 92,5 % Ag. После старения твердость увеличивается в 2,5–3 раза (до 1600 НВ), у заэвтектических сплавов эффект незначителен.

Упрочнение сплавов происходит за счет выделения из перенасыщенного твердого раствора Ag – Pt мелкодисперсных частиц β -фазы.

13.2. Термическая обработка сплавов на основе золота

Двойные сплавы золото – серебро термически не упрочняемые, так как серебро и золото неограниченно растворимы в твердом состоянии.

Тройные сплавы системы Au – Ag – Si упрочняются термической обработкой. Эффект упрочнения в результате закалки и старения зависит от состава сплава.

В связи с тем что медь и серебро ограничено растворимы, сплавы системы Au – Ag – Si двухфазны при комнатных температурах, если содержат до 25 % меди и серебра в сумме, т. е. сплавы до 750-й пробы.

Сплавы 333-й пробы закаливаются из области гомогенного твердого раствора. Температура закачки – 650 °С, охлаждение – вода. Температура старения 250–300 °С (табл. 9.1). Время старения 10–15 мин. Упрочнение происходит за счет распада пересыщенного твердого раствора и образования мелкодисперсных выделений вторичных фаз.

Сплавы 583-й и 585-й пробы. Значительное упрочнение наблюдается и в сплавах 583-й и 585-й проб (табл. 9.1). Содержание меди в золоте 583-й и родственной ей 585-й пробы изменяется от 3,25 до 32,5 % при соответствующем содержании серебра от 38,25 до 9,0 %. Разрез тройной диаграммы состояния для сплавов 585-й пробы показан на рис. 7.4. После затвердевания все сплавы имеют однофазную структуру твердого раствора. При температурах ниже 600 °С происходит распад с выделением частиц второй фазы. В равновесном состоянии структура сплавов $\alpha + \beta$ – твердые растворы. Температура начала распада твердого раствора зависит от состава, и она максимальна для сплава, содержащего 21 % меди, и составляет 660 °С. Термическая обработка этих сплавов состоит из закалки из однофазной области, от температуры 700–750 °С, и последующего старения. Температура старения сплава ЗлСрМ585-188, содержащего 21 % Си, – 450 °С, остальных – 300 °С (табл. 9.1). Упрочнение сплавов золота этой пробы происходит за счет образования мелкодисперсных выделений β -фазы.

Твердость после кратковременного низкотемпературного отжига сплавов 583-й пробы значительно повышается, если отжигу подвергать не закаленный, а деформированный металл. После дисперсионного твердения при 280 °С в течение 10 мин. твердость по Виккерсу HV закаленного сплава составляет 1850 МПа, а деформированного с обжатием 75 % – 3050 МПа.

Твердость сплавов после низкотемпературного отжига зависит от продолжительности температуры отжига. В сплавах 583-й пробы первоначальный рост твердости сменяется ее уменьшением, которое происходит тем скорее и тем резче, чем выше температура отжига.

Сплавы 750-й пробы. Термическая обработка сплавов золота 750-й пробы также зависит от соотношения меди и серебра в сплаве.

Как уже указывалось, золотые сплавы 750-й пробы делятся на цветные и белые. Декоративные и технологические свойства сплавов цветного золота 750-й пробы, представляющих собой тройные сплавы Au – Ag – Cu, зависят от соотношения в них меди и серебра. В широком диапазоне ниже солидуса эти сплавы представляют собой однофазные твердые растворы. Температура плавления сплавов ЗлСрМ750 понижается с увеличением содержания меди. При температуре 400 °С в сплаве ЗлСрМ750-125 происходит распад однородного твердого раствора. Увеличение содержания меди или серебра приводит к понижению температуры распада. Цвет сплавов ЗлСрМ750 изменяется в зависимости от компонентов от зеленого (Au – Ag) через желтый до розового и красного (Au – Cu). Всю гамму цветных сплавов ЗлСрМ750 можно условно разделить на три группы:

1) сплавы с большим содержанием серебра – зеленого цвета, наиболее тугоплавкие, имеющие сравнительно низкие механические свойства и малоупрочняемые дисперсионным твердением;

2) сплавы со средней концентрацией серебра и меди, имеющие цвет от зеленовато-желтого до розовато-желтого, обладают высокой прочностью и твердостью и упрочняются дисперсионным твердением;

3) сплавы с большим содержанием меди – розового и красного цвета, твердые и прочные. В результате фазового превращения при старении и упрочнении твердость этих сплавов повышается при одновременном снижении пластичности.

Оптимальными сочетаниями декоративных, технологических и механических свойств обладают сплавы второй группы. Сплавы первой группы слишком мягкие, а третьей – имеют бедную цветовую гамму. Влияние степени деформации на твердость золотых сплавов 750-й пробы с различным содержанием серебра таково, что наиболее сильно упрочняются холодной деформацией сплавы с высоким содержанием серебра. Самый интенсивный рост твердости наблюдается при степени деформации 30 %. С уменьшением содержания серебра в сплаве скорость упрочнения уменьшается. Сплавы с высоким содержанием серебра быстро размягчаются уже в процессе пайки. Лучшим сочетанием декоративных и технологических свойств обладают сплавы $ZlCrM750-125$ и $ZlCrM750-150$. Первый имеет ярко-желтый цвет с розоватым оттенком, второй – зеленовато-желтый. Поскольку эти сплавы склонны к быстрому росту зерна в процессе отжига, степень деформации полуфабрикатов из них должна составлять порядка 70 %, а время отжига – ограничиваться несколькими минутами в зависимости от толщины полуфабриката. Закалка в воде после отжига позволяет получить пластичный материал с гомогенной структурой.

Сложные фазовые превращения наблюдаются в сплаве белого золота 750-й пробы, содержащем (массовые доли компонентов): 15 % Си, 7,5 % Ni, 2,5 % Zn. В этом сплаве могут происходить три фазовых превращения. При температуре ниже 660 °C начинается распад гомогенного твердого раствора по механизму прерывистого распада. Скорость превращения невелика и при 660 °C заканчивается через 100 ч.

С понижением температуры отжига при 360 °C начинается упорядочение атомов золота и цинка по типу Au_3Zn , ниже температуры 290 °C происходит упорядочение атомов золота и меди по типу $AuCu$. При отжиге от 270–290 °C образование крупнодоменной структуры,

сопровождающееся формоизменением объема, может привести к самопроизвольному растрескиванию. При более низких температурах (250 °С) растрескивания не происходит, образуется мелкодоменная структура, но для завершения процесса упорядочения требуется дополнительное время.

Под влиянием процессов атомного упорядочения происходит изменение типа распада: выделение фазы по границам зерен по прерывистому механизму полностью подавляется и сменяется дисперсным выделением фазы, равномерно распределенной по объему зерна. При этом резко увеличивается скорость выделения фазы. Поэтому наибольшее упрочнение достигается термообработкой ниже 290 °С за счет совместного действия упрочнения и старения.

Сплавы золота выше 750-й пробы термически не упрочняются.

Сплавы платины и золота. Сплавы системы Au – Pt при массовой доле Au от 10 до 70 % распадаются в твердом состоянии на обогащенные Au и Pt твердые растворы. В закаленном состоянии сплавы имеют твердость по Бринеллю до 1000–1500 МПа (100–150 НВ). После старения твердость может быть увеличена до 4000 МПа.

В сплавах системы золото – палладий при всех температурах сохраняется однородный твердый раствор, поэтому эффект дисперсионного твердения не наблюдается.

В сплавах золото – никель, хотя и происходит распад твердого раствора, упрочнение при старении незначительно.

Особенно отчетливо эффект упрочнения наблюдается у сплавов 750-й пробы. Склонные к старению сплавы имеют то преимущество, что износоустойчивость изделия может быть увеличена, при этом обрабатываются они относительно легко в мягком состоянии. Также это обстоятельство позволяет в ряде случаев более экономно использовать драгметалл.

Табл. 13.1. Режимы термообработки сплавов золота

Сплав	Температура нагрева под закалку, °С	Температура старения, °С	Выдержка, мин	Твердость, НВ	
				Исходная	После термообработки
Желтый ЗлСр750-170 и ЗлСрМ750-160	750	400	5	104	195
Розовый ЗлСрМ 750-125	750	400	5	105	200
Желто-зеленый ЗлСрМ585-380	750	400	10	70	165
Желтоватый ЗлСрМ585-280	750	300	10	70	145
Желтый ЗлСрМ585-110 (7,15% Zn, 5% Ni)	700	300	20	120	200
Оранжевый ЗлСрМ585-90	750	300	10	120	160
Красный ЗлМ585	750	300	15	95	175
Желто-зеленый ЗлСрМ333-534	650	300	10	116	160
Желтый ЗлСрМ333-445	650	250	15	117	155
Красный ЗлСрМ375-160	650	300	15	95	130
Оранжевый ЗлСрМ333-333	650	300	10	103	145

Таким образом, технология термообработки дисперсионно-твердеющих сплавов золота заключается в нагреве до определенной температуры, быстром охлаждении, обычно в воде (закалке), и последующей выдержке при повышенной температуре. При термической обработке сплавов золота следует учесть, что увеличение температуры при старении даст меньший эффект упрочнения (равно как и для неблагородных сплавов); продолжительность выдержки для сплавов с более высоким содержанием золота выше: в гетерогенных областях (для

низкопробных сплавов) старение происходит быстрее, чем в гомогенных; ускорению процесса старения способствует предшествующая деформация. При этом сплавы с высоким содержанием серебра склонны к внутреннему окислению, в связи с чем при термообработке необходимо в ряде случаев применять предупредительные меры. Наиболее распространены нагрев в вакууме, в защитных атмосферах (например, в среде аммиака, угарного газа и др.), в специальных средах (например, в расплавах солей; в этом случае помимо защиты от окисления, можно с большей точностью контролировать температуру).

Простейшей закалочной средой является вода. Однако вследствие высокой скорости охлаждения на изделии могут образоваться трещины. Малогабаритные изделия часто закаливаются в этиловом спирте. Ввиду пожароопасности при закалке деталей большого размера спирт использовать нельзя!

Режимы термообработки дисперсионно-твердеющих сплавов золота приведены в таблице 13.1.

14. Основные минералы, используемые в ювелирной промышленности, и их свойства

14.1. Свойства минералов

Наиболее важными характеристиками ювелирных камней являются их оптические свойства, в частности цвет, прозрачность, показатель светопреломления, блеск, дисперсия, плеохроизм.

Прозрачность – способность кристалла пропускать свет без поглощения. Различаются прозрачные минералы (алмаз, топаз, горный хрусталь и др.), полупрозрачные (нефрит, жадеит) и непрозрачные (малахит, родонит). Прозрачные минералы могут быть бесцветными или окрашенными, причем их прозрачность зависит от интенсивности окраски.

Цвет минерала зависит от способности пропускать определенную часть видимого спектра. Так, если минерал поглощает всю желто-зеленую часть спектра (например, рубин) и пропускает только красную его часть, то он красный. Собственный цвет камня определяется наличием ионов некоторых химических элементов, которые располагаются в узлах кристаллической решетки. При этом ионы одного и того же элемента в зависимости от структуры минерала и собственной валентности могут придавать камню различную окраску. Так трехвалентный ион хрома в кубической структуре корунда обуславливает ярко-красный цвет (рубин), а в гексагональной структуре берилла – зеленый (изумруд). Кроме ионов хрома хромофорами являются ионы железа, марганца, меди, никеля, титана. Окраска некоторых минералов связана с наличием в них дисперсных частиц различных хромофорных примесей. Иногда распределение этих частиц по объему кристалла неравномерное, например концентрическое в агатах.

Светопреломление – это отклонение луча света от его первоначального направления после прохождения через кристалл. Это явление связано с изменением скорости света при вхождении луча в более плотную, чем воздух, среду. Показатель преломления определяется по формуле $\sin i / \sin r$, где i – угол падения, r – угол преломления.

Дисперсия – разложение видимого света в спектр, по длинам волн. Солнечный свет – видимая его часть – состоит из лучей разного цвета. При прохождении через призму или другие объекты он распадается на ряд цветных полос – спектр. Порядок расположения полос в спектре по длинам волн: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый. Показатель преломления зависит от длины волны излучения и свойств материала, в частности от его плотности. Так, у алмаза показатель преломления для красного цвета равен 2,408, а для фиолетового – 2,452. Дисперсия – это разность между показателями преломления для фиолетового и красного цветов. У алмаза она равна 0,044. При прохождении света через кристалл камень «играет» подобно радуге, сверкает разноцветными огоньками. Чем больше дисперсия, тем под большим углом расходятся лучи разных цветов и сильнее «игра» камня. Самые высокие показатели дисперсии у алмаза, рутила, демантоида.

Плеохроизм – изменение окраски минералов и ее интенсивности в различных направлениях. Это явление связано с анизотропией кристалла, т. е. зависимостью свойств, и в частности коэффициента поглощения, от направления в кристалле. Кристаллы с кубической решеткой плеохроизмом не обладают, так как их анизотропия выражена слабо. В кристаллах с тригональной, тетрагональной и гексагональной решетками проявляется дихроизм – два цвета, в кристаллах с триклинной, моноклинной и ромбической решетками – три цвета, или трихроизм.

Классификация драгоценных и цветных камней была предложена А. Е. Ферсманом в 1952 г. Все минералы он разделил на две большие группы: А – ограночный материал, самоцветы и Б – поделочный материал, цветные камни. В основу классификации положено такое свойство минерала, как твердость. Именно от этой характеристики камня зависят способы и приемы их обработки.

Группа А содержит три порядка. В *первый порядок* входят алмаз, рубин, сапфир, изумруд, александрит, хризоберилл, благородная шпинель. *Второй порядок* объединяет аквамарин, топаз, турмалин красный, берилл, аметист, альмандин, уваровит, гиацинт, благородный опал, циркон. *Третий порядок*: гранат, кианит, диопраз, турмалин зеленый и полихромный, горный хрусталь, дымчатый кварц, аметист светлый, халцедон, агат, сердолик, гелиотроп, хризопраз, полуопал, солнечный камень, лунный камень, лабрадор, обсидиан, гагат, гематит, рутил и др.

Группа Б имеет четыре порядка. *Первый*: нефрит, лазурит, амазонит, лабрадор, содалит, орлец (родонит), малахит, авантюрин, кварц, агат и его разновидности, яшма, розовый кварц. *Второй*: лепидолит, серпентин, стеатит, обсидиан, мраморный оникс, флюорит, каменная соль. *Третий*: селенит, мрамор, порфиры, кварциты и др. *Четвертый*: жемчуг, коралл, янтарь, гагат.

Цена камня определяется множеством факторов. Это в первую очередь сама природа камня. Основную роль играют также для неокрашенных камней степень прозрачности, а для окрашенных, например сапфира или изумруда, интенсивность окраски. Наличие видимых внутренних дефектов может резко снизить стоимость камня. Цена его зависит также от качества огранки, а в некоторой степени определяется и внешними факторами, такими как мода, эффект редкости и пр.

14.2. Основные минералы, используемые в ювелирной промышленности

Камень – широко распространенный материал, который издревле служит человеку. Использование камня зависело от его природных возможностей и от культурных традиций разных стран. Это относится и к драгоценным и поделочным камням. Так, в Египте изготавливались различные пекторали, фигуры птиц из золота со вставками из хризолита, малахита, амазонита, серпентина сердолика, горного хрусталя.

В Китае наибольшей популярностью пользовался нефрит – белый или зеленый камень, который применяется и сейчас из-за высоких механических свойств (сопротивление раздавливанию). Из нефрита в Китае делали различные ювелирные украшения, статуэтки, амулеты, знаки власти царя и чиновников, письменные принадлежности.

В странах Ближнего Востока существовало 14 священных камней, каждому из которых приписывалась своя добродетель: изумруд, гранат, сапфир, топаз, аметист, яшма, халцедон, карнеол, хризолит, лазурит, берилл, гелиодор, оникс, агат (см. рис. 14а – н). (Рис. 14а – н, 14.1, 14.6, 14.7 – из Куманин В. И. и др. Дизайн. История, современность, перспективы: под ред. И. В. Голубятникова. М.: Астрель, 2011; рис. 14.2 – 14.5, 14.8—14.13 – из Куманин В. И., Жижикина Е. Ю. Дизайн ювелирных изделий. М.: МГУПИ, 2010.)



Рис. 14а. Изумруд.



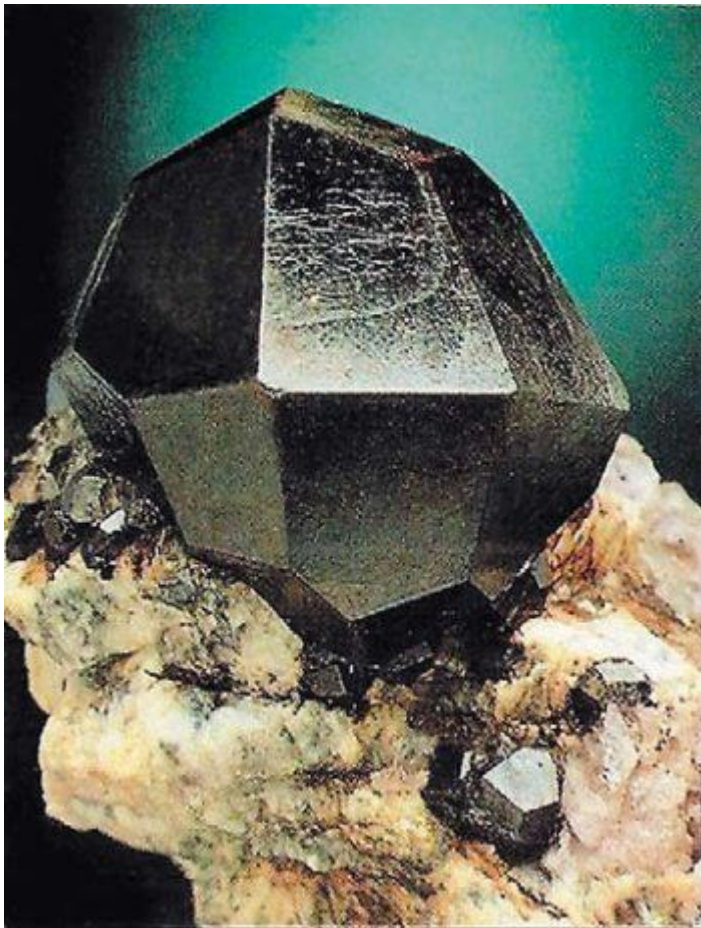


Рис. 146. Гранаты.

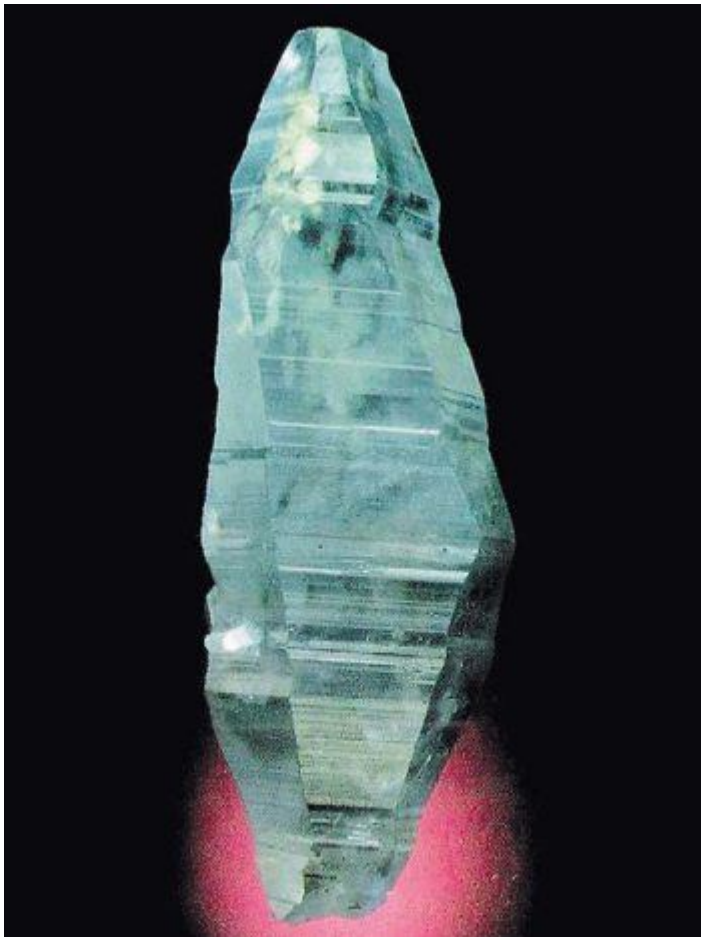


Рис. 14 в. Сапфир.

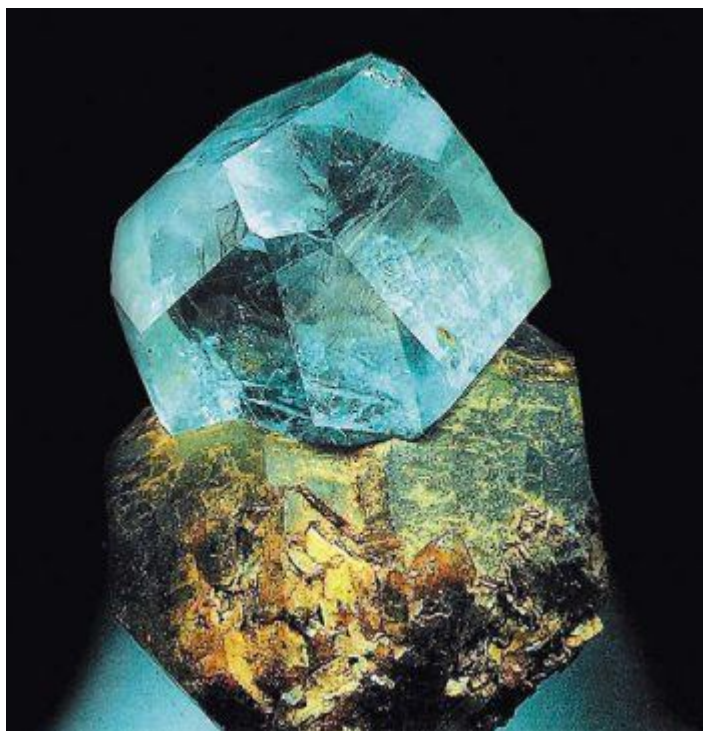


Рис. 14 г. Топаз.





Рис. 14д. Аметисты.







Рис. 14е. Яшма.



Рис. 14ж. Халцедон: а – обработанный, б – природный.



Рис. 14з. Карнеол.

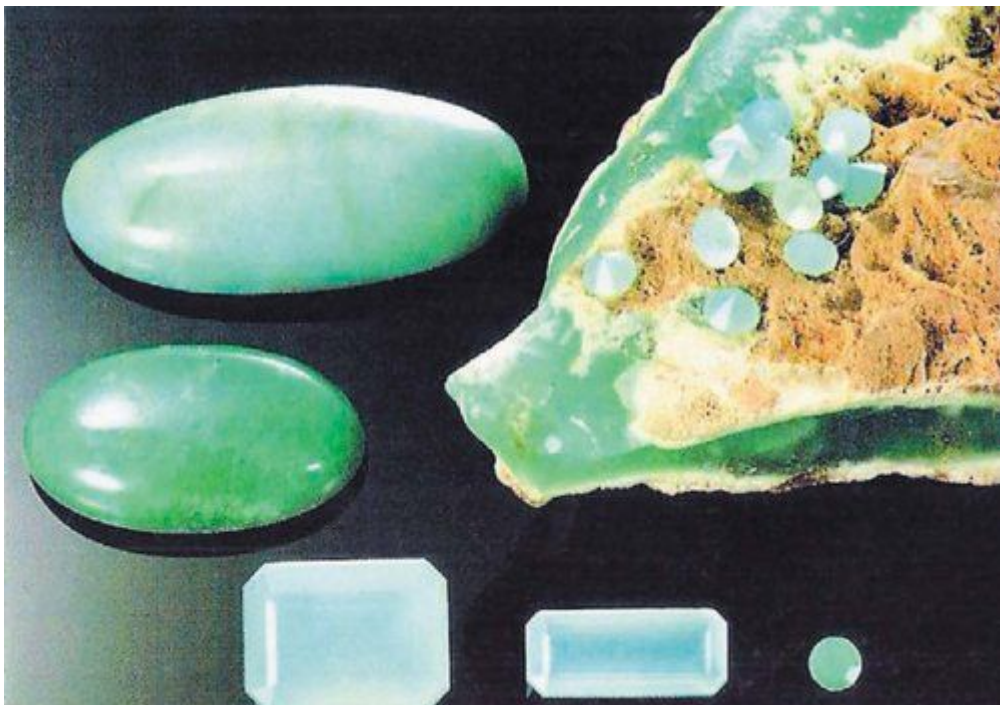


Рис. 14и. Хризопраз.



Рис. 14к. Лазурит.



Рис. 14л. Гелиодор.

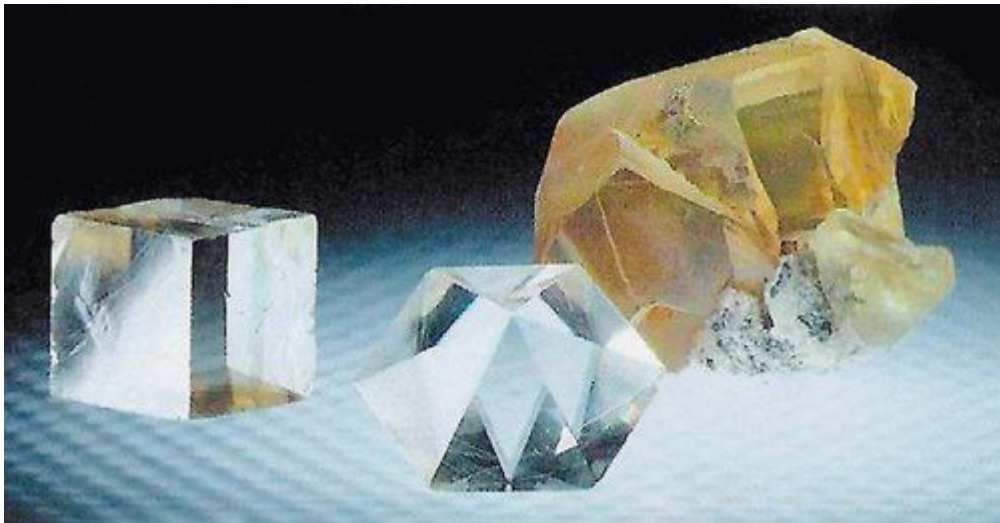


Рис. 14 м. Оникс.

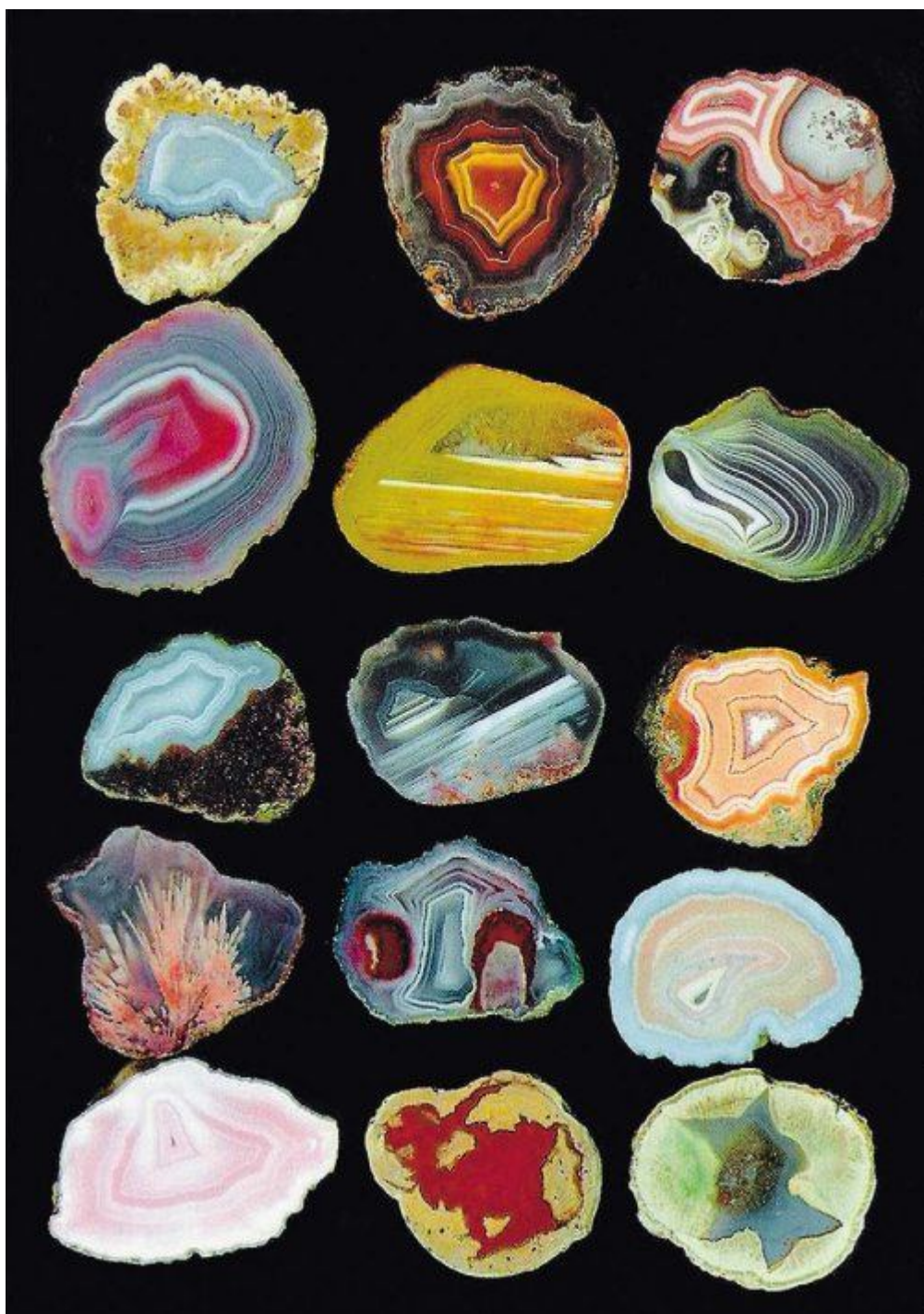


Рис. 14н. Агат.



Рис. 14.1. Брошь с ограненными алмазами разного диаметра.

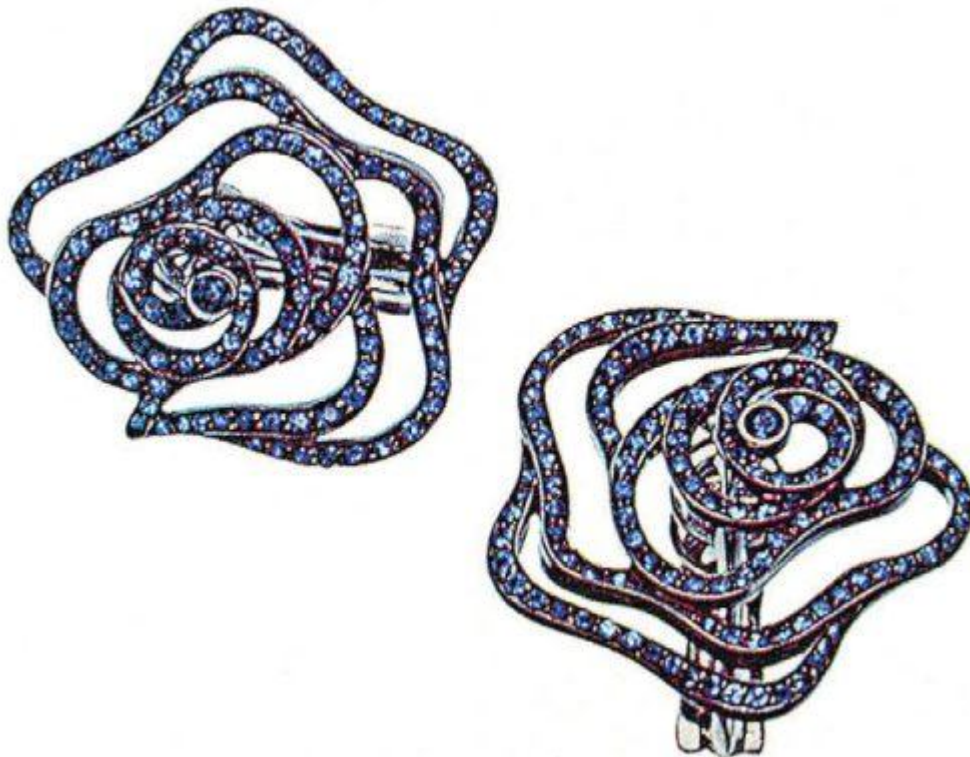


Рис. 14.2. Серьги. Черное золото, сапфиры. Около 1540 г.



Рис. 14.3. Подвеска. Платина, аквамарин, алмазы.



Рис. 14.4. Кольцо. Желтое золото, бриллианты сапфиры, изумруды, цитрин.



Рис. 14.5. Кольцо. Желтое золото, мексиканский огненный опал, бриллианты.



Рис. 14.6. Брошь с голубым топазом.



Рис. 14.7. Гранатовый браслет.



Рис. 14.8. Кольцо. Белое золото. Халцедоны, аметисты, бриллианты.



Рис. 14.9. Серьги. Платина. Аквамарины, турмалины, алмазы.

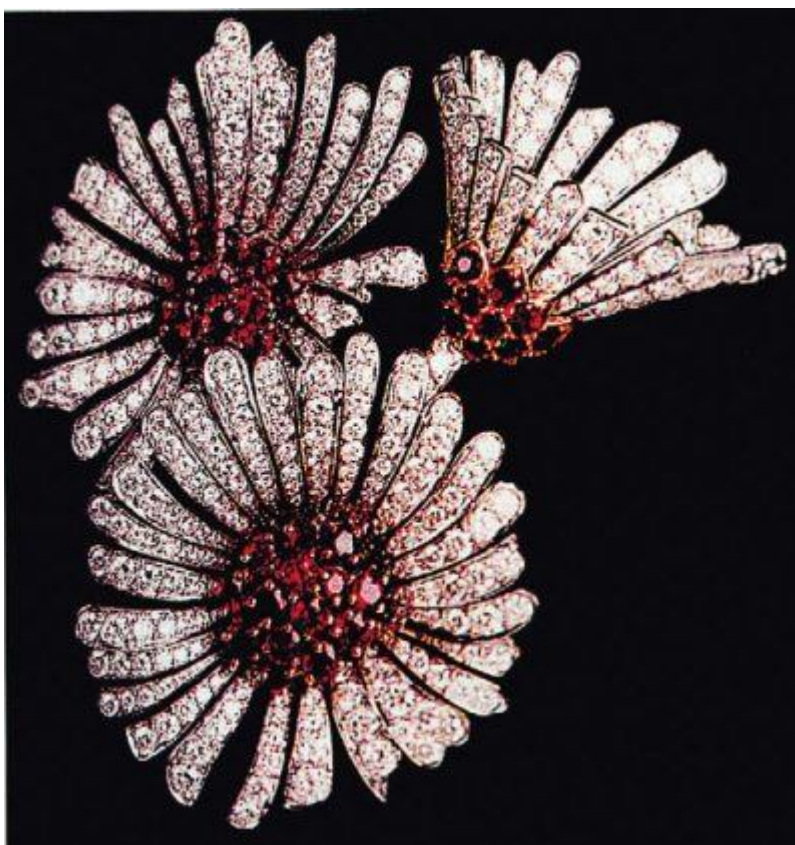


Рис. 14.10. Подвеска. Белое и розовое золото, бриллианты, рубины



Рис. 14.11. Кольцо. Белое золото, бриллианты, черный и белый жемчуг.



Рис. 14.12. Кольцо. Желтое золото, коралл, бриллианты.



Рис. 14.13. Колье. Желтое золото, бриллианты, черный культивированный жемчуг, хризолиты.

Алмаз

Представляет собой аллотропическую модификацию чистого углерода. Кристаллическая решетка кубическая гранецентрированная,

типа алмаза. Самый твердый из природных материалов: твердость по Моосу 10. Прозрачен. При высокой твердости алмаз довольно хрупкий материал. При ударах он раскалывается по плоскостям спаянности (четырем плоскостям) – октаэдру. Алмаз имеет высокие показатели дисперсии и светопреломления. Луч видимого света, преломляясь в кристалле алмаза, расходится широким пучком, переливаясь всеми цветами радуги. По прозрачности алмазы делятся на несколько категорий. Наиболее ценными считаются камни чистой воды – такие, у которых даже под лупой с увеличением в 10 раз нельзя различить дефекты. Многие алмазы окрашены различными примесями. Окраска может быть дымчатой, розовой, зеленовато-желтой, бутылочно-зеленой, лиловой, вишневой, чернильно-фиолетовой.

Обычные формы огранки: бриллиантовая, «маркиза», грушевидная, фантазийная. Бриллиантовая огранка встречается наиболее часто, так как позволяет наиболее полно выявить блеск и игру этого камня.

Алмаз с древности считается символом власти и богатства. В настоящее время он признается эталоном красоты. Самые крупные камни чистой воды находятся в государственных хранилищах и частных коллекциях. Наиболее представительная коллекция алмазов хранится в королевской сокровищнице Англии. В России в Алмазном фонде и Грановитой палате Московского Кремля есть уникальные алмазы, такие как «Орлов» в скипетре, «Шиханский». Крупнейший алмаз, найденный в Сибири в кимберлитовой трубке «Мир» в 1979 г., имеет массу 340 карат.

Алмазы широко используются при изготовлении ювелирных изделий, чаще всего вместе с другими камнями: изумрудом, сапфиром, рубином и т. д. На рис. 14.1. приведено ювелирное изделие с ограненными алмазами разного диаметра.

Рубин и сапфир

Эти минералы относятся к группе корунда. Химическая формула Al_2O_3 . Кристаллическая решетка триклинная. Имеют высокую твердость – 9 по Моосу. Ювелирные камни прозрачны.

Цвет собственный и обусловлен наличием хромофоров: в рубине – ионов хрома, в сапфире – титана. Эти ионы замещают алюминий в кристаллической решетке. Интенсивность окраски зависит от содержания примесей. В бледно-розовых рубинах и бледно-синих сапфирах содержание хрома и титана не превышает десятых долей процента. Ярко окрашенные экземпляры содержат до 4 % примесей.

К сапфирам относят также желтые (падпараджа), зеленые, лиловые и розовые камни. Их окраска определяется наличием таких хромофоров, как ионы железа (желтый цвет падпараджи) и марганца (розовый цвет). Совместное присутствие титана и марганца обуславливает лиловый оттенок.

В сапфирах и реже в рубинах встречаются игольчатые кристаллы рутила, ориентированные по отношению друг к другу под углом 120° . Эти включения создают характерный оптический эффект – астеризм. На отполированном камне видна светлая звездочка. Такие камни обрабатываются в виде кабошонов. Обычные виды огранки сапфиров и рубинов: «маркиза», полирная, фантазийная, бриллиантовая.

Большие рубины встречаются в природе очень редко. Ярко окрашенные крупные экземпляры ценятся очень высоко, почти так же, как алмазы.

В Древней Руси рубин – «яхонт червлень» – был одним из любимых камней и широко использовался при изготовлении украшений. В регалиях русских царей – скипетре и шапке Мономаха – 219 рубинов.

В настоящее время в ювелирном деле используются и искусственно выращенные рубины, которые по сравнению с природными имеют менее интенсивную окраску.

Сапфир – «яхонт лазоревый» – также широко применялся раньше и популярен до сих пор. Наиболее эффектно темно-синие сапфиры выглядят вместе с бриллиантами, которые своим блеском и игрой подчеркивают глубину синего цвета сапфира.

На рис. 14.2 показаны серьги выполненные из черного золота и украшенные сапфирами.

Изумруд

Этот минерал относится к группе бериллов. Химическая формула $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Кристаллическая решетка гексагональная. Твердость по Моосу 6,5–8. Хрупок. Ювелирные камни прозрачны.

Цвет минерала определяется присутствием ионов хромофоров и содержанием в некоторых бериллах до 7 % щелочей. Ярко-зеленая окраска изумруда связана с присутствием в кристаллической решетке трехвалентных ионов хрома, замещающих алюминий. Интенсивность окраски зависит от концентрации хрома. Окраска других бериллов обусловлена присутствием таких хромофоров, как железо, марганец, а также щелочей.

По цвету различают следующие бериллы: аквамарин – цвета светлой морской воды; гелиодор – золотисто-желтый; воробьевит – бледно-розовый.

Огранка бериллов, включая изумруд, – бриллиантовая, фантазийная, изумрудная, ступенчатая. Малопрозрачные камни обрабатываются в форме кабошонов.

Минералы группы берилла достаточно широко распространены в природе. Зеленый берилл и аквамарин встречаются в виде крупных кристаллов, длина некоторых достигает 15 см. Уникальный кристалл берилла, найденный на Урале, имел массу 35 кг.

Наиболее богатое месторождение аквамаринов находится в Бразилии. В 1910 г там был обнаружен аквамарин нежно-голубого цвета, абсолютно прозрачный, массой около 100 кг, длиной 50 см.

Аквамарины привлекают ювелиров своим чистым свежим цветом морской воды. Кроме того, они прозрачны и имеют достаточно крупные размеры, чтобы допускать любой вид огранки. На рис. 14.3 приведена платиновая подвеска современных ювелиров, украшенная большим аквамарином и алмазами.

Из других минералов группы берилла наиболее высоко ценится золотисто-зеленый гелиодор с астеризмом. Эти кристаллы обрабатываются в виде кабошонов.

Наиболее ценный минерал из группы бериллов – изумруд. Это обусловлено его редкостью в природе и неповторимой окраской. Ярко окрашенные прозрачные и крупные изумруды встречаются исключительно редко. Изумруды высокого качества поставляет на международный рынок в основном Индия. В России самый крупный камень массой около 2,2 кг («Изумруд Кроковина») был найден в прошлом веке на Урале. Изумруд один из самых дорогих самоцветов. Он используется в украшениях в виде вставок и обрамляется обычно бриллиантами, что позволяет наиболее полно проявить глубину и интенсивность его окраски, что прекрасно видно из рисунка 14.4, на котором изображено кольцо, выполненное из золота и украшенное бриллиантами, сапфирами, изумрудами и цитринами.

Шпинель

Двойной окисел. Химическая формула $MgAl_2O_4$. Кристаллическая решетка кубическая. Твердость по Моосу 8. Прозрачна.

Чистая шпинель бесцветна и полностью прозрачна. Встречается редко. Цвет ювелирной шпинели обусловлен присутствием в минерале хромофорных примесей, таких как железо, марганец, хром и цинк. Благородная шпинель (пикотит) – красно-рубиновая или розовая, хлоршпинель – бутылочно-зеленая, рубицелл – оранжевый. Огранка шпинелей – бриллиантовая, ступенчатая, комбинированная. Ярко окрашенную красно-рубиновую шпинель часто принимают за рубин. Так, самоцветы в сокровищнице королей Англии «Рубин Тимура» и «Рубин Черного Принца» на самом деле являются благородной шпинелью. Бутылочно-зеленую хлоршпинель можно перепутать с бериллом. Уникальный кристалл шпинели входит в число семи исторических камней, хранящихся в Алмазном фонде России. Большая императорская корона, изготовленная мастером И. Позье в 1762 г. к коронации Екатерины II, украшена 4936 бриллиантами, 78 жемчугами, идеально круглой формы, а венчает ее огромный кристалл густо окрашенной шпинели (98,72 карата).

Александрит

Химическая формула BeAl_2O_4 . Кристаллическая решетка ромбическая. Твердость по Моосу 8,5. Хрупок. Прозрачен.

Александрит является ювелирной разновидностью хризоберилла. Чистый хризоберилл бесцветен. Хромофорные ионы – железо, титан, хром, замещая ионы алюминия и бериллия в кристаллической решетке, придают ему различные цвета: голубовато-зеленый, желтоватый с коричневым оттенком, оливково-зеленый. Цвет александрита голубовато-зеленый при дневном освещении, при искусственном становится пурпурно-красным. Этот эффект вызван присутствием в решетке трехвалентных ионов хрома. Огранка хризобериллов, и в частности александрита, – ступенчатая или бриллиантовая.

Все вышеперечисленные ювелирные камни отличаются высокой твердостью – более 8 по Моосу. Вес их измеряется в каратах (1 карат = 0,2 г).

Из минералов, входящих во второй порядок первой группы, следует выделить несколько наиболее часто применяемых в ювелирных изделиях.

Группа кварца

Химическая формула SiO_2 . Существует в двух аллотропических модификациях – триклинной и гексагональной. Твердость от 6,5 до 7. Камни от прозрачных до непрозрачных.

Чистый кварц бесцветен и прозрачен и называется горным хрусталем. Кварц может содержать хромофорные ионы марганца, железа, хрома, ванадия, титана и пр., а также включения других минералов, захваченных при кристаллизации. Поэтому в группе кварца наиболее широкий спектр цветов и прозрачности кристаллов.

Аметист – фиолетовый; раухтопаз – дымчатый кварц; морион – черный полу– или полностью непрозрачный; цитрин – золотистый или лимонный; авантюрин – желтовато-бурый с включениями железной слюдки; кошачий, тигровый и соколиный глаз – разноцветные, с

включениями асбестовых волокон; волосатик-кварц с включениями рутила.

Халцедоны

Разновидность кварца с тригональной кристаллической решеткой. Содержит примеси воды (до 1,5 %) и некоторых щелочей. По цвету, прозрачности и наличию включений различают следующие камни: сердолик – желтый, красный, оранжевый; сардер – красно-бурый; хризопраз – зеленый; сапфирин – голубой; гелиотроп – зеленый халцедон с кроваво-красными включениями гематита; огненный агат – с иголочками гематита; агаты – слоистые камни, состоящие из чередующихся разноокрашенных слоев.

Опалы

Гидроокислы. Химическая формула $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$. В ювелирной промышленности используется только благородный (огненный) опал.

Огранка прозрачных разновидностей минералов группы кварца (горный хрусталь, цитрин, аметист и пр.) – бриллиантовая, ступенчатая. Полупрозрачные и непрозрачные камни гранятся обычно в форме кабошона.

В ювелирной промышленности минералы группы кварца применяются в виде вставок в кольца, серьги, кулоны и пр. в сочетании с другими самоцветами, чаще всего бриллиантами.

В месторождениях кварц и его разновидности встречаются в виде крупных образований – жил и в виде друз. Жилы используются для изготовления различных художественных изделий. На рисунке 14.5 показано кольцо из коллекции Gianmaria Donini, изготовленное из желтого золота и украшенное бриллиантами и опалами.

Топаз

Минерал подкласса островных силикатов. Химическая формула $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]$ (FОН). Кристаллическая решетка ромбическая. Твердость 8. Прозрачен. Цвет определяется присутствием ионов хромофоров, таких

как железо двух- и трехвалентное, титан, хром, ванадий и др. В частности, голубой цвет топазу придает ион титана, винно-желтый – хрома и железа, розовый – ванадия. Чистый минерал прозрачен и бесцветен.

Огранка топазов – ступенчатая овальная, типа топаза, иногда бриллиантовая и комбинированная. Топазы с включениями гранятся в виде кабошонов.

Топазы достаточно хорошо распространены в природе. Размеры их нередко достаточно велики. Встречаются топазы массой несколько килограмм и более, на Украине в 1966 г. был обнаружен топаз массой 117 кг. Поэтому цена топаза не увеличивается с увеличением массы в тех же пропорциях, как у алмаза или других более ценных камней. Невысокая стоимость топазов позволяет использовать их для имитации других более ценных минералов. При соответствующей огранке его используют для имитации алмаза. Голубой топаз имеет сходство с сапфиром, светло-голубой – с аквамарином, желтый – с цирконом.

На рисунке 14.6 приведена брошь с голубым топазом.

Гранаты

Минералы подкласса островных силикатов. Подразделяются на два ряда: альмандиновый и андрадитовый. На рисунке 14.7 приведен гранатовый браслет.

Гранаты альмандинового ряда

Химическая формула: $(Mg, Fe, Mn)_3 Al (SiO_4)_3$.

Твердость 7,0–7,5. Альмандиновый ряд включает следующие предельные минералы: пироп – $Mg_3Al (SiO_4)_3$, альмандин – $Fe_3Al (SiO_4)_3$, спессарин – $Mn_3Al (SiO_4)_3$. Цвета камней разнообразные.

На рис. 14.8 приведено кольцо с драгоценными камнями.

Пироп в чистом виде бесцветный. В природе встречается исключительно редко. Обычно содержит примеси хрома с железом и марганцем. Хром и марганец придают пиропу красный цвет, хром и железо – красно-лиловый. Наиболее ценным является родолит – розово-

красный, пурпурный пироп, в котором треть ионов магния замещены железом.

Альмандин. Цвет красный, фиолетово-красный. Самый распространенный из ювелирных гранатов.

Спессарин. Цвет медово-желтый, желто-оранжевый, оранжевый. Крупные кристаллы встречаются редко. Из группы гранатов один из самых дорогих.

Андрадитовый ряд

Химическая формула $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$. Твердость 6,5–7,5.

Уваровит. Химическая формула $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$. Цвет ярко-изумрудный.

Гроссуляр.

Химическая формула $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$. Цвет зеленый, цвета крыжовника. Зеленый цвет придают ему ионы железа и хрома. В чистом виде бесцветен (лейкогранат).

Демантоид.

Химическая формула $\text{Ca}_3(\text{Fe,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$. Цвет ярко-зеленый, травяно-зеленый. Наиболее ценен с ювелирной точки зрения. Характеризуется прекрасной игрой света.

Блеск и игра камня обеспечиваются высоким показателем преломления света (1,88–1,89) и дисперсией (0,057). Эти характеристики выше, чем у алмаза.

Турмалин.

Боросиликат. Химическая формула $(\text{Na,Cr})(\text{Mg,Fe,Li})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4$. Состав турмалина непостоянен. Ионы натрия, калия, железа, марганца, лития и алюминия могут замещать друг друга в различных количествах. Кроме того, турмалины содержат различные примеси: калий, хром, титан, ванадий, бериллий, рубидий, цинк, цезий. Кристаллическая решетка тригональная. Твердость 7,0–7,5.

Цвет турмалинов весьма разнообразен. Часто окрашены полихромно, встречаются двух-, трех-, четырех- и иногда пятицветные. Различают следующие разновидности турмалинов. Шерл – черный; железистый. Рубеллит – розовый; марганцовистый. Дравит – коричневый, желтый, бурый, магниевый. Инголит – синий, полихромный; натриево-литиевый. Хром-турмалин – зеленый; хромистый. Турмалины могут иметь множество различных оттенков. Крупные прозрачные турмалины редки. Г ранят розой, бриллиантовой огранкой, комбинированной.

Все турмалины используются в ювелирной промышленности в виде монокристаллов. Кроме камней-монокристаллов используют некоторые поликристаллические минералы, которые относят к группе поделочных камней. Из них изготавливают вставки для недорогих кулонов, колец и т. п. К таким минералам относятся жадеит, малахит, лазурит, нефрит, полевые шпаты.

На рисунке 14.9 приведены серьги фирмы Tiffany, выполненные из платины с драгоценными камнями.

Жадеит. Химическая формула $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. В структуре натрия часто замещается кальцием, алюминий – магнием, железом, хромом. Твердость 6,5–7,5, Цвет минерала зависит от состава. Чаще всего встречается яблочно-зеленая разновидность. Изумрудно-зеленый жадеит ценится наиболее высоко. Его цвет обусловлен присутствием ионов хрома (в прозрачных камнях – в сотых долях процента, в непрозрачных – до 7,0 %). Существуют также белые, черные, розовые, синие, желтые, красные и фиолетовые разновидности жадеита. Огранка непрозрачных, полупрозрачных камней – кабошон.

Нефрит Химическая формула $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_{40}\text{n}]_2 (\text{OH})$. В качестве примесей может содержать титан, хром, ниобий. Кристаллическая решетка моноклинная. Твердость 5,5–6,5. Цвет зеленый различных оттенков. Непрозрачен. Просвечивает только в тонких сколах.

Широко используется в ювелирной промышленности для изготовления бус, браслетов, вставок в кольца и т. п.

На рис. 14.10 показана подвеска из белого и розового золота с драгоценными камнями.

Полевые шпаты. Алюмосиликаты. Химическая формула $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – альбит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – анортит. Кристаллическая решетка – триклинная. Твердость 5–6,5.

Разновидности полевых шпатов применяются в ювелирной промышленности для различных вставок в дешевые изделия. Среди них «солнечный камень» – альбит, в котором рассеяны мельчайшие включения гетита и гематита, создающие эффект оранжево-красного свечения. «Лунный камень» – анортит с нежно-синеватым перламутровым отливом. Лабрадорит – темно-серый с синим или зеленым отливом. Амазонит – голубовато-белый или зелено-белый.

Лазурит. Химическая формула $\text{Na}_3\text{Ca}_2 [\text{AlSiO}] (\text{SO}_4)_r/$ Кристаллическая решетка кубическая. Твердость 5–6. Непрозрачный. Цвет ярко-синий, цвета лазури. Из лазурита изготавливают вставки, бусы, браслеты и др.

Малахит. Химическая формула $\text{Cu}_2[\text{CO}_3] (\text{OH})_2$. Твердость 3,5–4. Непрозрачен. Цвет зеленый различных оттенков.

Окраска малахита неоднородна. Строение зональное. На полированном срезе отчетливо видны чередующиеся зоны – темно-зеленые и светло-зеленые. У бирюзового малахита расположение зон концентрическое и их размер – десятые доли миллиметра. Темные зоны обычно более крупные. Рисунок бирюзового малахита муаровый. Плисовый малахит имеет радиально-лучистое строение и используется в ювелирных изделиях реже.

Бирюза. Химическая формула **$\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** . Состав непостоянный. Может содержать дополнительно железо, кремний, кальций, магний, хром и пр. Кристаллическая решетка – триклинная. Твердость 5–6. Непрозрачна. Цвет – небесно-голубой, голубовато-зеленый, серовато-зеленый. Часто содержит включения кристаллов пирита, кварца, рутила и других минералов. Легко обрабатывается. Обычно придают форму кабошона. Наиболее ценится бирюза небесно-голубого и зеленовато-голубого цвета без включений и примесей.

Кроме неорганических природных минералов в ювелирных изделиях применяют некоторые органические вещества: янтарь, жемчуг, кораллы.

Янтарь. Ископаемая смола. Химическая формула $C_{10}H_{16}O$. Твердость 2–3. Прозрачность – от прозрачного до непрозрачного. Цвет – все оттенки желтого: от светло-желтого, почти бесцветного, до желто-оранжевого, красного, коричневого, реже – черного. Иногда куски янтаря имеют включения насекомых или растений. Из янтаря изготавливают бусы, браслеты, различные вставки и пр.

Жемчуг. Химический состав – углекислый кальций 85–90 %, органика 4–6 %, вода 3–4 %. Твердость 3–4. Прозрачность – от прозрачного до непрозрачного.

Жемчуг образуется в раковинах некоторых моллюсков, которые выделяют перламутр. Небольшая песчинка, случайно попавшая между створками раковины и мантией моллюска, обволакивается перламутром. Слои перламутра нарастают со временем, и происходит рост жемчужины.

Жемчуг может быть разных цветов: белый, голубой, желтый, зеленоватый, розовый, серый, черный. Механически не обрабатывается.

На рис. 14.11 приведено золотое кольцо с черным и белым жемчугом.

Коралл. Карбонат кальция. Скелеты некоторых морских полипов. Твердость 3–4. Непрозрачен. Цвет – молочно-белый, телесно-розовый, бледно-розовый, ярко-розовый, оранжево-розовый, красный, черный.

На рисунке 14.12 приведено кольцо, украшенное кораллами и бриллиантами. Коралл обрабатывается для вставок в форме кабошонов или уплощенных бусин. Имитация ювелирных камней.

Имитация – использование различных материалов, сходных по свойствам с драгоценными камнями, а также искусственно выращенные минералы и искусственно выращенный жемчуг. Для имитации используется в первую очередь стекло – стеклянная имитация. Также применяются для имитации дублеты– и триплеты-склейки нескольких материалов, пластмасса и полимеры.

На рис. 14.13 приведено кольцо, выполненное из желтого золота и украшенное бриллиантами, черным культивированным жемчугом и хризолитами.

Использование наноматериалов в ювелирных изделиях в настоящее время ограничено. Это связано с высокой стоимостью их получения и трудностью очистки от загрязнений истирающими материалами измельчаемого порошка. Тем не менее в ювелирном деле применяют такие вещества, как аэрозоли, красящие пигменты, а также нанопленки и нанопокртия, используемые для увеличения коррозионной – и износостойкости. Особенно хорошо они защищают ювелирные изделия от биокоррозии, т. е. коррозии в результате захвата руками. Кроме того, нанопокртия прекрасно защищают поверхность серебряных украшений от потемнения, которое имеет место при образовании сернистого соединения на поверхности серебряного изделия. (Сероводород, находящийся в атмосфере, реагирует с серебром и образует сернистое соединение черного цвета.)

Можно предположить, что в ближайшем будущем в ювелирном деле будет использоваться механическое легирование, в результате которого можно будет получать нанопорошки легированных сплавов, имеющих самую неожиданную окраску, включающую поверхностные узоры и радужные оттенки основного цвета. Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых в расплавах очень мала.

Приложения

П.1. Материалы для пресс-форм

Гипс. Гипс достаточно часто используется для изготовления пресс-форм, так как при этом возможно изготовление эталона практически из любого материала, например из пластилина, воскообразных материалов, дерева и пр. Недостатком гипсовых пресс-форм является низкая прочность и недолговечность. Количество съемов не превышает нескольких десятков. Однако гипсовые пресс-формы в художественном литье обладают неоспоримым преимуществом в сравнении с другими материалами. Во-первых, пресс-формы, изготовленные из гипса, выполняются из множества больших и малых кусков, которые удерживаются на моделях с помощью толстого слоя гипса – раковины, дающей возможность точной сборки кусков при вынутой модели. Во-вторых, гипсовые куски можно подгонять друг к другу срезанием выступающих наружных частей при изготовлении и установке раковины. В-третьих, гипсовые формы обходятся относительно недорого.

Эпоксидные смолы. Для индивидуального производства удобно и экологически целесообразно изготавливать пресс-формы и из холоднотвердеющих эпоксидных смол методом свободной заливки на эталон. Пресс-форма, полученная таким способом, имеет высокую механическую прочность, не подвержена короблению, разбуханию, коррозии и обеспечивает хорошее качество моделей.

Эпоксидно-диановые неотвержденные смолы, или эпоксидные смолы, являются растворимыми реакционноспособными продуктами на основе этилхлоргидрина и дифенилолпропана. Они могут переводиться в твердое неплавкое состояние под действием отверждающих агентов различного типа (полиамины, полиамиды, фенолформальдегидные смолы и др.) при нормальной температуре. Чаще всего применяют полиэтиленполиамид по СТУ 49-2529-62.

Для улучшения свойств отвержденной смолы применяют пластификатор дибутил-фталат (ГОСТ 3863-79). Эпоксидные смолы, применяемые для пресс-форм, малотеплопроводны, что удлиняет время изготовления моделей. Для ускорения процесса отверждения и

повышения теплопроводности в жидкую смолу вводят инертные наполнители-порошки: железный, алюминиевый и медный.

Формопласт. Применение эластичных материалов – формопластов, висксинта, резины и других синтетических каучуков – значительно упрощает изготовление пресс-форм. Большая упругость эластичных материалов и их способность сохранять первоначальную форму позволяют при извлечении модели как угодно деформировать пресс-форму, удаляя модели с поднутрениями и обратными углами и конусами. При отсутствии готового термопласта его можно изготовить самим. Для этого используются следующие материалы (по массе): полихлорвиниловая смола – 20 %, дибутилфталат – 76 %, стеарат кальция – 2 %, касторовое масло – 2 %. Материалы нагревают в эмалированной посуде на масляной бане под вытяжкой до 100 °С при энергичном перемешивании деревянной или алюминиевой мешалкой. При получении однородной массы температуру доводят до 120–130 °С и поддерживают при этой температуре до полного расплавления массы и удаления пузырьков воздуха. Жидкий формопласт разливают в емкости, в которых он затвердевает.

Висксинт – смола холодного отверждения. К этим смолам относят силиконовые герметики У-1-18, У-4-21, У-2-28 и др. Существуют и герметики специального назначения.

Например, У-30М; УТ-32; У Т-3 4 и пр., но из них наиболее распространены висксинты. Висксинтовые формы в металлическом и гипсовом кожухах могут широко использоваться как для запрессовки воска в пастообразном состоянии, так и для заливки жидкого модельного состава. Для получения эластичных форм применяют различные резиновые герметики. Лучшие показатели достигнуты при использовании силоксановых герметиков типа «Висксинт У-1-18», основные свойства которого приведены ниже:

- жизнеспособность – 0,5–6 ч;
- условная прочность при разрыве – 2,5 МПа;
- относительное удлинение при разрыве – не менее 170 %;
- твердость по Шору – 50–60;

- соотношение виксинт – катализатор – 100: 0,4;
- вид материала – паста белого цвета;
- жизнеспособность – не более 72 ч.

Виксинтовая пресс-форма обеспечивает высокую точность отпечатка, и ее не нужно смазывать разделительным составом.

Модели можно получать как свободной заливкой модельного состава, так и под небольшим давлением.

Пресс-форма может быть получена по эталону из различных материалов: металла, дерева, пластилина, глины, воскоподобных материалов и др.

Ласил. Ласил-Т – это высокопрочная силиконовая резина для изготовления пресс-форм и литейных форм для легкоплавких сплавов с температурой плавления ниже 350 °С, которая подходит для детального воспроизведения поверхностей и объектов при разработке прототипов, а также в художественных и реставрационных работах.

Силиконовая резина Ласил-Т представляет собой двухкомпонентный материал, состоящий из основы и катализатора (реагента), при смешивании которых в массе происходит процесс вулканизации при комнатной температуре. Ласил не имеет запаха и усадки, он прозрачен и выдерживает температуру до 350 °С. В формы, изготовленные из ласила, можно непосредственно заливать сплавы на основе цинка, олова, свинца, а также сплавы Вуда и Розе. В формы из отвержденного силикона можно отливать изделия из целого ряда неметаллических материалов: воск, гипс, полиуретан, бетон, полиэфир и другие терморезистивные смолы.

Ласиловые формы обладают смазывающей способностью и при работе не требуют использование тальковой пудры. Кроме того, прозрачность формы облегчает работу форматора и процесс создания восковых моделей. Приводим техническую характеристику ласила-Т.

Основа в несмешанном виде

Цвет	прозрачный, бесцветный
Вязкость, МПа·с	550

Смесь 100 частей основы и 10 частей отверждающего реагента по весу

Вязкость, МПа·с	55000
Плотность, кг/см ³	1,12
Отверждение с отверждающим агентом SILASTIC T-2 (Отверждение в течение 24 часов при 25 °С)	
Твердость по твердомеру (Шор А)	42
Предел прочности при растяжении, МПа	5,5
Удлинение при разрыве, %	300
Прочность на разрыв, штамп В, кН/м ²	21
Линейная усадка через 24 часа при 25 °С, %	0%
Время работы со смесью при 23 °С, мин	60

Резина. Для пресс-форм используют сырую резину на основе искусственного каучука. Используют СКН-40М, СКИ-3, СКН-26, СКЕИГОМ. В качестве вулканизирующих агентов используют ПДК (пероксид дикумила), Ф-40 (пероксимон), ХДО (хинондиоксим) и ХДО + МпО₂. Вулканизацию проводят при 150 °С в течение 20–45 мин. После вулканизации получается эластичная пресс-форма со следующими физико-механическими свойствами.

Резина СКН-40М с вулканизирующим агентом ПДК при 150 °С в течение 35 мин дает $\sigma_{в} = 11$ МПа, $\delta_{ост} = 4$ %, $\delta = 400$ %, твердость по ТМ-2 = 55.

Резина СКИ-3 с ПДК при 150 °С в течение 35 мин дает $\sigma_{в} = 14$ МПа, $\delta_{ост} = 6$ %, $\delta = 780$ %, твердость по ТМ-2 = 36.

Резина СКН-26 с Ф-40 при 150 °С в течение 35 мин дает $\sigma_{в} = 14,8$ МПа, $\delta_{ост} = 6$ %, $\delta = 810$ %, твердость по ТМ-2 = 38.

Резина СКН-40М с ХДО при 150 °С в течение 45 мин дает $\sigma_{в} = 12$ МПа, $\delta_{ост} = 24$ %, $\delta = 850$ %, твердость по ТМ-2 = 34.

Резина СКН-40М с ХДО + МпО₂ при 150 °С в течение 20 мин дает $\sigma_{в} = 14$ МПа, $\delta_{ост} = 16$ %, $\delta = 740$ %, твердость по ТМ-2 = 42.

Металлические материалы. Для изготовления пресс-форм отливок **серийного** производства с **несложным профилем**

применяются легкоплавкие сплавы, чаще всего оловянно-свинцовые, и реже легкие, такие как сплавы на алюминиевой основе (табл. П.1).

Таблица П. 1

Сплавы для литых пресс-форм

№ п.п.	Наименование сплава	Состав, %							Температура, °С	
		Pb	Sb	Sn	Si	Cu	Zn	Al	плавления	заливки
1	Свинцово-сурьмянистый	87	13						247	320
2	Свинцово-оловянно-сурьмянистый (типографский сплав)	80	12	8	—	—	—	—	245	320
3	Цинко-алюминиево-медный марки ЦАМ4-3	—	—	—	—	2,5—3,5	Остальное	3,9—4,3	380—420	400—480
4	Силумин марки АЛ2	—	—	—	10—13	—	—	Остальное	570	620—700

П.2. Материалы для моделей

В практике ювелирного литья применяются только воскоподобные модельные материалы с температурой плавления ниже 100 °С. Это позволяет удалять их горячей водой, паром или в термическом воздушном шкафу.

Такие воскоподобные составы используются для изготовления моделей как в расплавленном, так и в пластифицированном и пастообразном состояниях.

Главными компонентами легкоплавких смесей являются парафин, натуральный и синтетический стеарин, буроугольный или горный (монтановый), а также торфяной воски (битумы), сложные эфиры высших кислот, синтетические, полиэтиленовые, реже натуральные воски.

В качестве добавок, улучшающих реологические свойства составов, повышающих их прочность и теплопроводность, снижающих хрупкость, используются кубовой остаток термического крекинга парафина, касторовое масло, этилцеллюлоза, канифоль, полиэтилен и др.

Требования, предъявляемые к модельным составам

- Состав должен точно воспроизводить полость пресс-формы и не прилипать к ней.

- Модели после затвердевания должны иметь достаточную прочность, чтобы не деформироваться на всех технологических операциях.

- Состав должен быть несложным в приготовлении и содержать недорогие компоненты.

- Состав должен обладать хорошей жидкотекучестью в расплавленном состоянии для изготовления и выплавления его из формы.

- Плотность состава должна быть менее 1 кг/см³.

- Модельный состав должен хорошо смачиваться суспензией.

- Зольность состава должна быть минимальной.

- Модельный состав должен быть пригоден для многократного использования.

- Состав должен быть безвреден для работающих. Свойства отечественных модельных составов приведены в таблице 2.1.

В ювелирной промышленности ряда производств применяют специальные импортные и отечественные модельные составы. Последние представлены в таблице 2.2.

Модели обычно изготавливаются методом свободной заливки жидкого модельного состава, методом запрессовки жидкого модельного состава и методом запрессовки пластифицированного состава или пасты (смесь модельного состава с 10–15 % воздуха).

Растворимые модели

В художественном литье растворимые модели применяются достаточно редко. Их применяют главным образом для изготовления стержней, выполняющих различные полости в моделях из обычных парафино-стеариновых составов.

Таблица П.2.1

Выплавляемые модельные составы

Обозначение (торговая марка)	Температура, °С		Предел прочности при изгибе, МПа более	Зольность, % не менее	Свободная линейная усадка, %	
	каплидения	тепло- устойчивости			расплава	пасты при 10—12% воздуха
П25Б35Т35Тэ5 (ВИАМ-02)	77—65	40	4,8	0,15	0,3—1,5	0,8—0,9 0,8—0,9
П70Б15Т15 ПБТ	74—79	32	3,3	0,15	1,2—1,3	0,7—0,8 0,7—0,8
П59Б26Псм15 (ИПЛ-2)	75—85	33	3	0,15	1,1—1,5	0,7—1
П40Ц45ББ10Пэв8 (М-2)	75—85	35	5	0,15	1,3—1,5	0,7—0,8
П70Цс13Б10Пэв8 (М-2)	78—90	33	4,5	0,1	1,3—1,5	0,7—0,8
П70Цс13Б12Ко5 (Р-3)	78—82	31	3	0,02	1,2—1,4	0,6—0,9
П67Ц25Пэв8	75—80	40	5	0,02	1,2—1,5	0,9—1,1
П50С50	47,5—53	30	2,4	0,003—0,1	1,3—1,5	0,8—1,1

Условные обозначения: П – парафин; Б – буроугольный воск; Т – торфяной воск; Тэ – триэтиламин; Псм – пластичный смазочный материал ПВК (ГОСТ 9537-83); Ц – церезин; Пэв – полиэтиленовый воск (низкомолекулярный полиэтилен); Цс – синтетический церезин; Ко – Кубовый остаток крекинга парафина; С – стеарин.

Таблица П.2.2

Специальные модельные составы

Соотношение воск — парафин, %	Температура, °С		Усадка, %	Хрупкость, см	Плотность, кг/м ³
	каплепадения	затвердевания			
20 : 80	69	60	0,7	16	923
40 : 60	71	65	1,3	10	937
60 : 40	73,5	68,5	1,6	6	952
80 : 20	73,5	71	3,2	5	962

Такие стержни устанавливают в пресс-форму и затем запрессовывают или заливают модельный состав. Материалом такого стержня служит карбамид. Удаление карбамидного стержня из модели производят растворением в воде. Полученная после этого полость модели точно отображает внешнее очертание растворившегося стержня с чистой и гладкой поверхностью и большой точностью общей конфигурации. Этот способ применяют для изготовления моделей с полостями, которые нельзя выполнить другими стержнями из-за различных поднутрений. Растворенный в воде карбамид может быть повторно использован. Возвращение растворенного материала производится выпариванием воды. Хранение карбамида должно осуществляться в сухом помещении из-за его гигроскопичности.

Растворимый воск

В настоящее время появились водорастворимые литьевые воски ISM Hydrowax, которые поставляются в гранулах. Работа с ними заключается в следующем. Воск расплавляют при 100 – 120 °С и выдерживают в расплавленном состоянии не менее 24 часов. Перед началом работы его вакуумируют и выдерживают под вакуумом не менее 8 часов. Затем воск охлаждают до 72–76 °С и шприцем или инжектором производят заполнение холодной эластичной пресс-формы, в которой его выдерживают не менее 3-х минут. Растворение проводят в воде при комнатной температуре в течение 5 минут.

С помощью растворимого воска можно значительно улучшить приведенный технологический процесс и получить более точную восковку, отливая ее целиком.

П.3. Материалы для изготовления оболочки восковых моделей (литейных форм)

В процессе литья по выплавляемым моделям большую роль играют литейные формы. Они должны быть, с одной стороны, огнеупорны (во избежание пригара), прочны, чтобы выдерживать давление заливаемого металла, и не должны выделять газов, а с другой стороны, форма должна иметь гладкую рабочую поверхность и небольшие изменения в рабочей конфигурации при нагреве. Последний фактор очень важен в художественном литье.

Для удовлетворения таких высоких требований применяются высокоогнеупорные мелкораздробленные формовочные материалы и специальные огнеупорные связующие материалы.

Для облицовочного огнеупорного покрытия применяются твердые огнеупорные материалы и жидкие связующие материалы: этилсиликат и жидкое стекло.

Огнеупорные наполнители

В качестве наполнителя были опробованы различные типы огнеупорных материалов: кремнеземистые, алюмосиликат-ные, глиноземистые, магнезиальносиликатные, цирконовые и др. Наилучшими из них были кремнеземистые огнеупоры, аморфный и кристаллический кварц, кварцевый песок, кристобалит, динас и асбест. За рубежом применяют только кристобалит, а в России – динас и асбест. Часто кристобалит получают из кремнеземистого сырья.

Асбест. Асбест и асбест-хризотил состоят из волокон различной длины и представляют гидросиликат магния $\beta\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В зависимости от его насыпной плотности асбест делится на группы (марки) от 0-й до 7-й. Чем выше плотность, тем выше группа. При 360 °С асбест выделяет адсорбционную воду, а при 700 °С обезвоживается и

легко превращается в порошок. Он при добавлении в гипсовую массу создает каркас, который и воспринимает значительную часть нагрузки при изготовлении формы, ее сушке и заливке металлом.

При создании литейных форм применяют 6-ю и 7-ю группы. Остальные группы не рекомендуются, так как при этом гипсовая смесь теряет текучесть и затрудняется заполнение узких полостей модели. 6-я и 7-я группы приведены в таблице П.3.1.

Таблица П.3.1

Фракционный состав 6-й и 7-й групп асбеста

Группа (марка)	Остаток на ситах с размером стороны сечения в свету (мм), % по массе не менее			Фракции не менее 0,4 мм, % по массе не более	Насыпная плотность, г/дм ² не более
	12,7	4,8	1,35		
А-6-40	0	0	40	13	—
А-6-20	0	0	20	14,5	—
А-7-370	0	0	—	—	370
А-7-450	0	0	—	—	450
А-7-520	0	0	—	—	520

Кремнеземистые огнеупоры подразделяются на 5 марок по химико-минералогическому составу и на 8 классов в зависимости от зернового состава. Огнеупоры 1—4-го классов в отсутствие более мелких следует размалывать в шаровых мельницах. Обычно используют огнеупоры 5—8-го классов, причем чем тоньше рисунок изделия, тем более мелкий класс. Для литья по выплавляемым моделям применяют молотый пылевидный кварц, изготовленный из кварцевого песка.

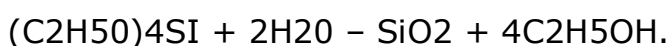
Кристобалит. Это наиболее качественный наполнитель для гипсовых форм, что обуславливается его динамометрической характеристикой. Большое термическое расширение кристобалита при 230–280 °С составляет – 1,6 %, а при 800 °С – около 1,8 %, что позволяет компенсировать усадку гипсовых форм при их прокаливании, а также устранять влияние усадки металлов и легкоплавких моделей на размеры получаемых изделий. Пологость кривой линейного расширения

формовочных материалов с кристобалитовым наполнителем при 260 °С обуславливается стабильностью размеров форм в большом интервале температур, что положительно влияет на точность отливок и сохранение целостности форм. Отсутствие кристобалита привело к использованию искусственных тридимита-кристобалитовых диансов и к получению искусственного кристобалита из песка.

При нагреве до 1600–1650 °С в течение 1,5–2 ч кварцевый кристобалит превращается в кристобалит. Введение в песок 0,5–1 % щелочного минерализатора Na₂CO₃ позволяет снизить температуру обжига кварцевого песка до 1350–1400 °С с выдержкой от 10 до 35 мин. Полученный после такой обработки материал содержит 91–97 % кристобалита.

Этилсиликат и его подготовка

Технический этилсиликат (C₂H₅O)₄Si является прозрачной жидкостью желтовато-зеленоватого цвета с удельной массой не выше 1,0. Он содержит (по массе) 30–40 % кремнезема (SiO₂) и до 15 % соляной кислоты (HCl). Применение этил силиката как связующего объясняется тем, что, взаимодействуя с водой, он способен выделять кремнезем по реакции



Сначала образуется золь, коллоидный раствор, т. е. тончайшая взвесь твердого материала в жидкости, для смешивания с пылевидным кварцем. В дальнейшем, при сушке, золь переходит в гель (студенистый нерастворимый осадок), обволакивающий и склеивающий отдельные песчинки, затем – в аморфный кремнезем, а после прокаливания – в кристаллический кремнезем.

Таким образом, после прокаливания огнеупорное покрытие состоит только из кристаллического кремнезема (кремнезема кварцевого песка и кремнезема этилсиликата), что обеспечивает высокую огнеупорность покрытия.

Спирт, образующийся при гидролизе, удаляется из огнеупорного покрытия испарением при сушке.

Однако вода с этилсиликатом почти не смешивается, поэтому реакция гидролиза идет очень медленно. Для введения воды в этилсиликат и ускорения реакции применяют растворители, растворяющие в себе и воду, и этилсиликат. Этот раствор называют гидролизованным раствором этилсилката. Растворителями могут быть этиловый спирт (C_2H_5OH), эфираальдегидная фракция (83–85 % C_2H_5OH , 1,5 % метилового спирта, менее 3 % эфира, менее 2 % сивушных масел и до 1 % кислот), ацетон (CH_3COCH_3) и растворитель № 16 (более 90 % C_2H_5OH и по 2 % воды и толуола).

С целью улучшения процесса гидролиза, увеличения прочности облицовочного огнеупорного покрытия и ускорения его сушки применяют в небольших количествах соляную кислоту с плотностью 1,18–1,19 г/см³. (Возможны случаи применения борной кислоты и глицерина.) Соляная кислота ускоряет гидролиз этилсилката, способствует выделению геля оксида кремния и схватыванию его при нанесении и сушке огнеупорного покрытия. Количество соляной кислоты будет рассмотрено ниже.

Гидролиз может быть одноступенчатый и двухступенчатый. При одноступенчатом гидролизе в спирт вводят необходимое по расчету количество воды и остальные добавки, после чего смешивают с определенным количеством этилсилката. Одноступенчатый гидролиз является более простым и распространенным, но в нем процесс гидролиза протекает более медленно, а в связи с этим уменьшается время его хранения.

При двухступенчатом гидролизе количество растворителя и воды вводят в два приема. Его преимущества заключаются в большей устойчивости раствора, который можно хранить при температуре не выше 23 °С до 10 месяцев.

Приводим пример двухступенчатого гидролиза. Количество дистиллированной воды и растворителя (C_2H_5OH) или ЭАФ (эфираальдегидной фракции) определяют в зависимости от модельного состава и количества кремнезема в этилсилкате по таблице П.3.2.

Первая ступень гидролиза состоит из смешивания меньшей части растворителя с необходимым количеством подкисленной воды и этилсиликата. При смешивании подкисленная вода и этилсиликат вводятся постепенно при непрерывном перемешивании при нагреве не более чем до 38–50 °С. В случае подъема температуры выше 50 °С введение подкисленной воды и этилсиликата прекращают до необходимого понижения температуры. После введения всего количества ингредиентов раствор продолжают перемешивать еще около 30 мин. Такой раствор может храниться длительное время.

Таблица П.3.2

Количество воды и растворителя в зависимости от модельного состава.

Модельный состав	Содержание кремнезема в исходном этилсиликате, %	Количество добавок (к объему этилсиликата), %		
		Подкисленная вода	Спирт или ЭАФ	
			I ступень гидролиза	II ступень гидролиза
Парафино-стеариновые	29—34	15	10	40
	35—36	13	10	70
	37—41	10	15	85

Вторая ступень гидролиза производится за несколько дней до употребления раствора. При этом после первой ступени гидролиза в частично гидролизованный раствор вводят остальную часть растворителя, перемешивают и выдерживают не менее суток. Срок хранения после полного гидролиза составляет не более 15 суток.

На ряде производств вместо дорогостоящего этилсиликата применяют жидкое стекло.

Жидкое стекло

В качестве жидкого стекла наиболее употребительным является натриевое стекло содовой варки состава



Углекислый газ, находящийся в воздухе, вызывает разложение жидкого стекла по формуле



Поэтому жидкое стекло желательно хранить в закрытой таре. При разложении выпадает кремнезем в виде студенистого осадка. Такое стекло к работе непригодно.

Плотность жидкого стекла определяется ареометром. Пленку, которая может образоваться на поверхности жидкого стекла, перед измерением плотности удаляют.

Характеристикой жидкого стекла является модуль. Модуль – это отношение числа граммолекул кремнезема к числу граммолекул оксида натрия. Модуль натриевого жидкого стекла определяется по формуле

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,032\%,$$

где SiO_2 – содержание кремнезема, % (по массе); Na_2O – содержание оксида натрия, % (по массе); 1,032 – отношение молекулярных весов оксида натрия и кремнезема.

В зависимости от способа приготовления жидкого стекла его состав, модуль и плотность незначительно отличаются (табл. 3.5.2).

Таблица П.3.3

Типы жидкого стекла

Характеристика	Жидкое стекло		
	садовое	садово-сульфатное	сульфатное
Состав, % по массе:			
кремнезем	32—34,5	28—32	28—32
оксид натрия	11—13,5	10—12	10—12
оксид кальция	0,20	0,30	0,35
оксид железа вместе с оксидом алюминия,	0,25	0,40	0,50
вода	57	60	60
модуль	2,6—3,0	2,56—3,0	2,56—3,0
Удельная масса	1,5—1,55	1,43—1,5	1,43—1,5

Жидкое стекло перед употреблением подвергают подготовке тремя способами и в зависимости от его дальнейшего применения:

- 1) разбавляют водой до необходимой удельной массы;
- 2) повышают модуль хлористым аммонием;
- 3) отделяют оксид натрия от кремнезема.

В художественном литье применяют первый способ подготовки жидкого стекла.

Требуемое для разбавления жидкого стекла количество воды определяется по формуле

$$V_b = V_c \cdot \frac{\gamma_c - \gamma_{pc}}{\gamma_{pc} - 1},$$

где V_b – объем воды, л; V_c – объем исходного разбавляемого жидкого стекла, л; γ_c – удельная масса исходного жидкого стекла, т/м³; γ_{pc} – необходимая удельная масса разбавленного жидкого стекла, т/м³.

Обычно разбавление жидкого стекла производят до удельной массы 1,32.

Количество воды для разбавления часто определяют из графика (рис. П.3.1). Например, жидкое стекло удельной массой 1,1 следует разбавить до 1,32.

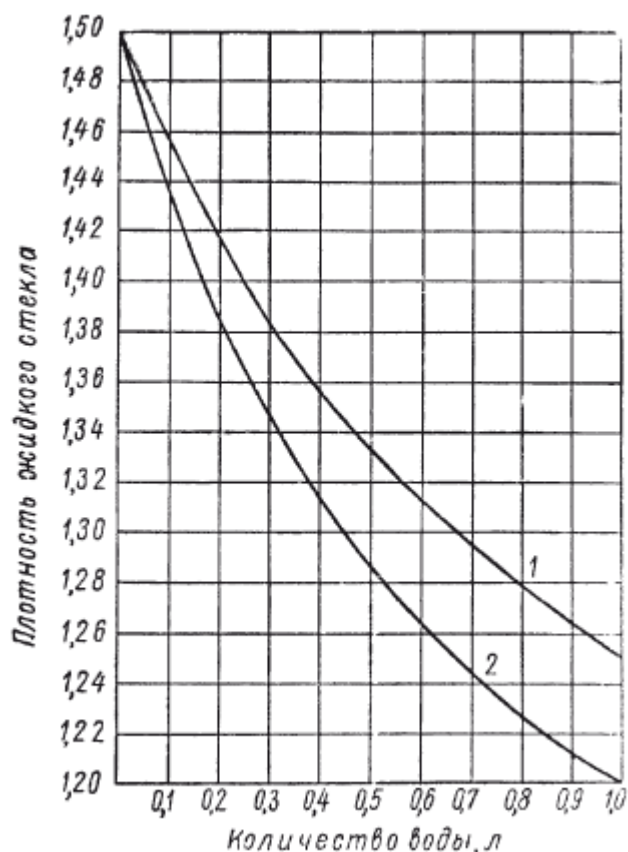


Рис П.3.1.

График для определения количества воды при разбавлении жидкого стекла:

- 1 – на 1 л;
- 2 – на 1 кг.

На вертикальной оси графика находим значение требуемой удельной массы 1,32. Проводим горизонтальную линию от этой величины до пересечения с линией 2. Из точки пересечения опускаем вертикальную линию вниз и по горизонтальной шкале находим, что на 1 кг жидкого стекла необходимо ввести около 0,4 л воды.

П.4. Материалы для декоративной отделки ювелирных изделий

Эмалирование

Эмалирование – вид декоративной отделки, связанный с покрытием участков ювелирного изделия легкоплавкой стекловидной массой

Эмаль представляет собой легкоплавкий сплав различных цветов.

При производстве ювелирных изделий из драгоценных металлов используют горячие эмали. Их наносят в порошкообразном состоянии на поверхность отливки, а затем наплавляют, подвергая обжигу. Эмаль не только украшает изделия (кольца, броши, кулоны и пр.), но и защищает их от коррозии.

В состав эмали входят кремнезем, глинозем и другие оксиды, называемые «плавнями». По химическому составу эмаль состоит из соли кремниевой кислоты. Компонентами сплава являются окислы свинца, кремния, калия, бария, натрия, трехоксида мышьяка, сурьмы и окислы красящих металлов. Цвет эмалей может быть самый различный и зависит от входящих в них веществ. Красные цвета получают включением оксида хрома, металлической меди, соединений золота, оксида железа. Черный получают добавлением оксида иридия, оксида марганца. Желтый цвет дают оксид хрома, титановая кислота, трехокись сурьмы, соединения серебра. Синий и голубой получаются от оксида кобальта, зеленый – оксида меди и оксида хрома. Бирюзовый цвет – соединением оксида олова с фосфорнокислой медью, а также металлической медью. Некоторые вещества в разных пропорциях придают сплаву различную окраску. Это: оксид хрома, оксид железа, металлической меди, оксид марганца.

Цветные эмали могут быть прозрачными и непрозрачными (глухими). Непрозрачными эмали получаются в результате добавления в состав сплава оксида олова, трехоксида мышьяка, фосфорной кислоты и других веществ, заглушающих прозрачность.

Преобладание тугоплавких соединений (оксида кремния) приводит к частичной кристаллизации, к расстекловыванию.

Легкоплавкие соединения (оксид натрия, калия и др.) снижают прочность эмали.

Художественные эмали должны быть с температурой плавления до 800 °С, химически стойкими к отбеливанию, обладать хорошей кроющей и адгезионной способностью, ярким цветом и блеском. Процесс

эмалирования включает три основных этапа: подготовка изделия, нанесение эмали и обжиг.

Изделие готовят следующим образом: очищают от загрязнений, крацуют, обезжиривают и травят. Перед наложением эмали ее куски размалывают в порошок с частицами размером до 0,01 мм. Стремятся к тому, чтобы эмалевый порошок был однородным по размеру зерен. Пылевидные частицы после разлома обычно удаляют, промывая порошок водой.

Размолотую эмаль смешивают с водой в виде кашицы и накладывают на изделие кистью или шпателем. Для получения качественного покрытия важно, чтобы температурный коэффициент расширения эмали был близок к коэффициенту расширения металла.

Для литья и эмалирования более всего подходит золото. На дошедших до нас фигурках из серебра эмаль в большей или меньшей степени сколота, так как эмаль плохо сцепляется с серебром. Фигурки золотого литья моделируют в основном за счет эмали, а не золота. Золото образует только остов – металлический стержень, покрытый толстым эмалевым слоем. В таких изделиях эмали больше, чем металла. Это объясняется тем, что только так можно обеспечить сцепление эмали с металлом и исключить возникновение напряжений в металле. Напряжение, возникающее на границе между облитым металлом и эмалью можно уменьшить, если эмаль наносить на небольшие плоскости, т. е. расчленить поверхность металла на ячейки и выемки. Идеальным способом будет покрытие литой поверхности тугоплавкой белой эмалью, смешанной с клеем (трагантом), который наносится на поверхность литого изделия слой за слоем кисточкой или шпателем. Следует использовать шероховатость отливки, по возможности усилить ее обработкой штихелем.

После наложения эмали изделие тщательно просушивают и обжигают при температуре 600–800 °С в муфельных печах с открытой спиралью. Каждое ювелирное изделие помещают на специальные подставки из никеля или жаропрочного сплава эмалью вверх.

В процессе обжига наблюдают за состоянием поверхности эмали. Как только она приобретает стекловидный блеск, подставку с изделиями извлекают из печи. После обжига металлические части изделия, не покрытые эмалью, отбеливают для удаления оксидов. Отбеливание производят в слабом растворе серной кислоты (до 15 %) или в концентрированной соляной кислоте. Для эмалей с пониженной кислотостойкостью рекомендуют применять лимонную или щавелевую кислоту.

Техника художественного эмалирования разнообразна. В одних случаях эффект достигается введением в композицию небольших цветковых пятен, в других – эмаль является основным декоративным элементом. Иногда эмалью покрывают почти все изделие, а металл служит только конструкционной основой.

Эмали бывают выемчатые, перегородчатые, прозрачные, гладкие и живописные (финифть).

Для декоративной отделки ювелирных отливок чаще всего применяют выемчатые эмали. Перегородчатые и гладкие эмали применяются достаточно редко и описываться не будут, а прозрачные эмали применяются практически во всех случаях изготовления ювелирных отливок, и потому некоторые сведения о них будут изложены.

Выемчатые эмали. Для декорирования отделки художественных отливок чаще всего применяют выемчатые эмали. При этом на поверхности изделия (на модели) предусматриваются специальные углубления – выемки, которые затем заполняют эмалью. Глубина выемки влияет на прозрачность эмали; чем глубже выемка, тем глуше цвет. Обычно литьем можно получить выемку глубиной примерно 0,5 мм с вертикальными стенками. Необходимую доработку выемок следует осуществлять «облагораживанием», т. е. обжигом.

Дно углубления служит отражателем света, поэтому его тщательно зачищают. Для непрозрачных эмалей металлическую основу оставляют шероховатой.

Углубление может быть заполнено как частично, так и на всю глубину. В первом случае эмалью покрывают только дно, и тогда получается цветной мениск. Во втором случае, после многократного нанесения эмали и обжига, эмаль заполняет углубление в поверхности отливки заподлицо с краями.

Прозрачная эмаль – очень хорошо смотрится на литом ювелирном изделии, например в брошках, кулонах, значках и пр. Техника заключается в том, что невысокий металлический рельеф сплошь покрывают прозрачной эмалью так, что скрывают его выступы. Рельефное изображение просвечивает сквозь эмаль, причем выступающие элементы просвечиваются сильнее. Своеобразный эффект света и тени как бы увеличивает глубину рельефа. В литых изделиях это выполняется довольно просто, так как точные методы литья дают большую размерную точность сложнопрофильной ювелирной отливки при глубокой проработке деталей поверхности.

Чернение

Чернение – вид декоративной отделки, заключающийся в наложении на поверхность изделий легкоплавкого сплава черного цвета. Чернью покрывают ювелирные изделия из драгоценных металлов – золота и серебра. Цвет и блеск черни зависит от состава сплава.

Вот некоторые рецепты черни:

- 1) серебро 3, медь 2, свинец 2;
- 2) серебро 3, медь 1, сера 3;
- 3) серебро 1, медь 2, олово 3, бура 6;
- 4) серебро 1, медь 3, свинец 3, бура 6;
- 5) серебро 2, медь 4,5, свинец 4,5, сера 24, бура 1;
- 6) серебро 2, медь 5, свинец 3, сера 24, бура 1;
- 7) серебро 1, медь 2, свинец 3, сера 12, бура 1;
- 8) серебро 1, медь 5, свинец 7, сера 24, бура 4;
- 9) серебро 1, медь 4,5, свинец 7,5, сера 37,5, хлористый аммоний 1,2;
- 10) серебро 1, медь 2, свинец 1,4, сера 10,7, бура 1;

11) серебро 9, медь 1, свинец 1, сера 30, висмут 1. Компоненты указаны в частях.

Процесс приготовления черни

Качество черного покрытия зависит не только от состава черни, но и от способа приготовления и наложения. Различие в приготовлении черни состоит в том, что в одних случаях сначала сплавляют металлы, а потом добавляют серу; в других – сначала получают сернистые металлы, а потом их сплавляют.

При сплавке металлов плавку ведут в двух тиглях, в одном плавят металлы, в другом – серу. Потом металлический расплав выливают в тигель с серой и перемешивают. Охлажденный сплав, вылитый на чугунную плиту и измельченный, также подвергают плавке.

При способе сплавления сернистых металлов приготовление черни начинают с получения сернистых металлов. Для этого каждый из металлов выдерживают в определенном соотношении с серой в муфельных печах при нагревом до 300–400 °С в тигле. Соотношение серебра и свинца – 5:1, меди с серой – 3:1. Сернистые соединения каждого металла измельчают и для приготовления черни берут: сернистого серебра – 1,1; сернистой меди – 4,5; сернистого свинца – 4,4. Смесь сернистых соединений плавят в тигле при температуре 800 °С. Не доводя до полного нагрева, в расплав вводят хлористый аммоний из расчета 1 ч. на 3,5 ч. расплава. Полностью расплавленный и перемешанный сплав выливают на подогретую чугунную плиту и дают ему остыть. Если чернь, приготовленную по данному рецепту, выразить в чистых веществах, то соотношение компонентов будет таким: серебра – 1, меди – 8, свинца – 4, серы – 3,5, хлористого аммония – 2,8.

Перед наложением черни поверхность изделия подготавливают – делают штихелем углубления, гравированный рисунок, потом заполняемые чернью, без глянцевого подрезки. Поверхность изделия, не покрываемая чернью, должна быть тщательно обработанной, без рисок, царапин и других дефектов.

Перед нанесением порошок черни доводят до сметанообразного состояния, разбавляя его раствором буры, поташа, поваренной соли. Затем кашицу накладывают на участки, подлежащие чернению, предварительно обезжирив их. После выравнивания поверхности фильтровальной бумагой удаляют влагу, изделие просушивают. Обжиг проходит при температуре 300–400 °С до полного расплавления черни. После остывания изделие подвергают механической обработке, удаляя потеки и неровности, опиливают мелкими надфилями или напильниками и обрабатывают. Чернеоксидирование металлов представляет собой получение на их поверхности покрытия, аккуратно, не нарушая рисунка и конфигурации поверхности. Далее следует полировка, и чернь приобретает свойственный ей блеск и оттенок.

П. 5. Новый материал для изготовления ювелирных изделий

Недавно появился новый материал, который после придания ему нужной формы и подвергнутый термообработке превращается в монолитное металлическое изделие нужного цвета. Этот материал называется металлическая глина. На сегодняшний день выпускается бронзовая, медная и серебряная глина. После доводочных операций (шлифовке и полировке) изделие приобретает блеск. Имеется большое количество марок металлических глин. Для изготовления ювелирных изделий можно использовать металлическую глину фирмы «Прометеус». Глина представляет собой смесь металлического порошка фракции 0,022 мм с пластификатором, который добавляется в следующем соотношении: на 94 % порошка берется 6 % пластификатора. Полученная смесь доводится до однородного пастообразного состояния. После чего художник может приступить к изготовлению нужного изделия. На первом этапе работы художник лепит изделие, применяя ролики, лопаточки, ножи и другие простые инструменты. Он может придать глине фактуру с помощью штампов, листьев, тисненой бумаги.

Затем следует стадия высыхания (сушка), которая проводится на воздухе при комнатной температуре или в струе горячего воздуха. В

ряде случаев сушку проводят в сушильном шкафу при температуре 40–60 °С. Затем изделие обжигают при 700 °С в течение 30 мин. для небольших изделий массой приблизительно до 200 г и в течение 45 мин. для изделий большей массы. При нагреве выгорает пластификатор, и изделие в течение 3 минут начинает светиться. Серебряное – розовым цветом, медное – ярко оранжевым.

Отделочными операциями являются очистка, промывка, окраска, шлифовка и полировка. В результате изделие приобретает золотистый, медный или серебряный цвет. Готовые медные изделия можно окислить парами аммиака или в растворе серной печени, чтобы оттенить впадины и подчеркнуть текстуру, тонкий рисунок или придать налет старины. Для придания изделию разных цветов используют различные покрытия и красители.

Применение металлических глин для изготовления ювелирных изделий трудно переоценить, поскольку, во-первых, изделие, изготовленное художником вручную, после проведения термической обработки и отделочных операций представляет собой готовое украшение. Во-вторых, художник-дизайнер может экспериментировать при изготовлении орнамента, соединяя части изделия различной формы. В-третьих, при изготовлении различных сложнопрофильных тонких частей ювелирных изделий возможно объединять в одно целое отдельные части изделия разного цвета. И наконец, металлические глины являются прекрасным материалом для инкрустации.

Основные термины, использованные в учебнике

Анизотропия – зависимость физических свойств материала или среды от направления.

Виксинт – резиновый герметик. Из виксинта изготавливают формы для восковых моделей

Возврат – частичное восстановление совершенства кристаллической структуры и свойств деформированных металлов или сплавов при их нагреве ниже температуры рекристаллизации.

Газовая пористость – свойство сплавов образовывать поры в отливке. Газовая пористость образуется из-за перегрева жидкого металла, плохой его дегазации, плотной набивки формы, плохого раскисления сплава, неправильной литниковой системы и пр.

Газотворность – способность формы выделять газ при заливке металла.

Диаграмма состояния – графическое изображение соотношения между параметрами состояния термодинамически равновесной системы (температурой, химическим и фазовым составом).

Жидкотекучесть – способность сплава заполнять форму.

Знак – крепежная часть стержня, которая удерживает его в форме и в формообразовании отливки не участвует.

Коагуляция – процесс увеличения размеров частиц твердой фазы в металлах и сплавах при повышенных температурах.

Кокиль – металлическая многоразовая форма для получения отливок.

Компонент – чистый химический элемент или устойчивое химическое соединение, входящие в состав сплава.

Крапан – часть оправы ювелирного изделия, охватывающая и удерживающая драгоценный камень.

Кристобалит – жаропрочный наполнитель, представляющий собой искусственный продукт обжига аморфного кремнезема, полученного разложением минералов в щелочной среде. Кристобалит является составляющей формовочной смеси.

Ласил (лассопласт) – жидкая полиуретановая безусадочная резина. Из ласила изготавливают формы для восковых моделей.

Легирование – изменение состава материала путем введения легирующих элементов для изменения его структуры и свойств.

Ликвация – неоднородность сплава по химическому составу, структуре и неметаллическим включениям, образующаяся при кристаллизации слитка.

Ликвидус – графическое изображение на диаграмме состояния (точка, линия или поверхность) зависимости температур начала кристаллизации (или завершения расплавления) от химического состава сплава.

Литье – получение литых изделий (отливок) путем заливки расплавленных материалов в литейные формы.

Модель – 1) изделие из легкообрабатываемого материала (дерево, металл, полимер), с которого снимается форма для получения, воспроизводства и тиражирования отливок из различных металлов и их сплавов; 2) изделие из воскоподобных материалов, удаляемое из оболочки или единой смеси в литье по выплавляемым моделям.

Модификатор – добавка, вводимая в расплав для измельчения зерна и улучшения механических свойств.

Модифицирование – введение модификатора в металлический расплав.

Оболочка – огнеупорное покрытие постоянной или воскообразной модели. После удаления модели форму заполняют жидким расплавом и после кристаллизации металла отливки оболочку удаляют.

Отжиг – термическая обработка с нагревом до температур, превышающих температуру фазовых или структурных превращений, с выдержкой и с последующим медленным охлаждением; при этом обеспечивается получение равновесной структуры.

Отливка – литая заготовка или деталь, полученная в литейной форме из расплавленного металла.

Пatina – пленка различных оттенков, образующаяся на поверхности изделий из меди или ее сплавов под воздействием окружающей среды или в результате патинирования.

Предел прочности – условное напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, выдерживаемой образцом.

Пресс-форма – устройство, состоящее обычно из двух или нескольких частей для получения моделей различной конфигурации из восковых материалов. Пресс-формы заполняются под давлением, создаваемым прессом, инжектором, шприцем. Пресс-формы изготавливают обычно из гипса, резины, металла и других материалов.

Прибыль – питающий элемент литниковой системы, в котором металл застывает последним. Прибыль обычно располагают над наиболее массивной частью отливки. После остывания отливки прибыль отрезается.

Проба – содержание драгоценного металла в 1000 частей (по массе) лигатурного сплава.

Раскисление – удаление из жидких металлов и сплавов растворенного в них кислорода.

Сингония – классификационное подразделение кристаллов и кристаллических решеток по признаку симметрии элементарной ячейки, которая характеризуется определенными соотношениями между ее ребрами и углами.

Солидус – графическое изображение (точка, линия или поверхность) на диаграмме состояния зависимости температуры конца кристаллизации (или начала плавления) от химического состава сплава.

Сольвус – графическое изображение (точка, линия или поверхность) на диаграмме состояния зависимости температуры, предельной растворимости элемента в твердом состоянии от химического состава сплава.

Специальные виды литья – все виды литья, исключая литье в песчано-глинистые формы.

Старение – 1) изменение структуры и свойств металлов и сплавов в процессе длительных выдержек при комнатной температуре или при

нагреве, происходящее за счет распада пересыщенного твердого раствора или других метастабильных фаз; 2) термическая обработка, осуществляемая путем изотермической выдержки при повышенной или комнатной температуре, приводит к увеличению твердости и прочности при одновременном снижении пластичности и ударной вязкости.

Суспензия – дисперсная система, состоящая из твердой и жидкой фаз, где твердые мелкие частицы взвешены в жидкости.

Твердость по Бринеллю – твердость, определяемая как отношение нагрузки при вдавливании стального шарика в испытуемый материал к площади поверхности полученного сферического отпечатка.

Твердость по Виккерсу – твердость, определяемая как отношение нагрузки при вдавливании в испытуемый материал алмазной четырехгранной пирамидки с углом между гранями 136° к площади поверхности полученного пирамидального отпечатка.

Усадка – уменьшение объема металла или сплава при переходе из жидкого состояния в твердое.

Усадочная пористость – свойство сплавов образовывать мельчайшие поры на поверхности и внутри отливки. Возникает из-за недостатка питания жидким металлом. Зависит от скорости охлаждения, конструкции отливки и литниковой системы. Методы борьбы с усадочной пористостью пока не известны.

Усадочная раковина – полость в отливке, слитке или в прибыли, образующаяся вследствие усадки при затвердевании металла.

Условный предел текучести – условное напряжение, соответствующее определенной величине остаточной пластической деформации, превышающей 0,1 %. Наиболее распространенный условный предел текучести соответствует остаточной деформации 0,2 % ($\sigma_{0,2}$).

Фаза – однородная по химическому составу, кристаллической структуре и физическим свойствам часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная от других ее частей поверхностями раздела, на которых происходит изменение свойств.

Форма – приспособление для изготовления или обработки объемных изделий.

Чеканка – 1) отделка поверхности изделий художественного литья с целью устранения мелких дефектов; 2) получение рельефных изображений на тонких металлических листах путем ручной выколотки.

Шихта – набор металлов, сплавов и лигатуры для выплавки сплавов нужной марки.

Этилсиликат – кремнийорганическая жидкость, представляющая собой смесь эфиров поликремниевых кислот. Применяется для изготовления оболочек в литье по выплавляемым моделям.

Литература

Бошин С.Н. и др. Металлы и сплавы для художественных изделий. Кострома: КГТУ, 1997.

Бреполь Э. Теория и практика ювелирного дела. - Л Машиностроение, 1975.

Гилодо А.А. Русское серебро. - : Береста, 1994.

Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1964.

Золото и золотые сплавы. ГОСТ 6835-80. М.: Изд-во стандартов, 1980.

Колачев Б. А. и др. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1988.

Кузнецов В. П. Влияние внутреннего окисления на свойства и обрабатываемость сплавов серебра / сб. трудов ВНИИювелирпрома. М.: Машиностроение, 1971. Вып. 1. С. 94—105.

Куманин В. И. и др. Дизайн. История, современность, перспективы / под ред. И. В. Голубятникова. М.: Мир энциклопедий Аванта +; Астрель, 2011.

Куманин В. И., Жижикина Е. Ю. Дизайн ювелирных изделий. М.: МГУПИ, 2010.

Лахтин Ю. М., Леонтьева В. М. Металловедение. М.: Машиностроение, 1990.

Лившиц В. Б. и др. Ковка и литье. Изготовление ювелирных и декоративных изделий методамиковки и литья. М.: Мир энциклопедий Аванта +; Астрель, Полиграфиздат, 2011.

Магницкий О.Н., Пирайнен В.С. Художественное литье. С-Пб.: 1998.

Малышев В. М., Румянцев Д. В. Золото. М.: Металлургия, 1988.
Малышев В. М., Румянцев Д. В. Серебро. М.: Металлургия, 1976.
Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.

Марченков В.И. Ювелирное дело: - М.: Высшая школа, 1992.
Несмелов А.Ф. и др. Разработка композиций и исследование

физикомеханических свойств низкопробного антикоррозионного сплава 375-й пробы / сб. трудов ВНИИГознака - М.: 1971. Вып. 6. С 17–27.

Новиков И. И. Теория термической обработки М.: Metallurgia, 1986.

Старченко И. П., Шлычкова В. С. Исследование влияния примесей на свойства сплава ЗлСрМ585-80 / сб. трудов ВНИИювелирпрома. Л.: Машиностроение, 1976. Вып. 12. С. 69–74.

Ульянова Э. Х., Завьялова С. С. Подбор и разработка композиций литейных и деформируемых золотых сплавов цветного и белого золота 583-й и 750-й пробы / сб. трудов ВНИИГ ознака. М.: 1971. Вып. 6. С. 39–56.

Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник в 2 т. Т.1. М.: Metallurgizdat, 1962.