

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»



На правах рукописи

Усков Данил Игоревич

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ
РЕАЛИЗАЦИИ ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ЮВЕЛИРНОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Беляев Сергей Владимирович
доктор технических наук, доцент

Красноярск 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 РАЗВИТИЕ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	10
1.1 Анализ производства ювелирных палладиевых сплавов	10
1.2 Физико-механические свойства палладия как основы ювелирных сплавов	14
1.3 Исследование возможности создания новых палладиевых сплавов.....	29
1.4 Постановка цели и задач исследования.....	39
ГЛАВА 2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	41
2.1 Математическая модель определения критических температур мно- гокомпонентных палладиевых сплавов.....	42
2.2 Политермические разрезы трехкомпонентных систем на основе палладия.....	45
2.3 Разработка математической модели определения прочностных свойств для многокомпонентных палладиевых сплавов	59
2.4 Программный комплекс формирования банка данных литейных свойств палладиевых сплавов.....	62
2.5 Выбор легирующих компонентов и анализ диаграмм состояния двойных систем	64
2.6 Банк данных по химическому составу и параметрам кристаллизации для палладиевых сплавов.....	68
2.7 Выводы	73
ГЛАВА 3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ.....	75
3.1 Методика приготовления палладиевых сплавов и отбора образцов от слитков	75

3.2 Методика металлографического анализа палладиевых сплавов	77
3.3 Методика исследования технологических и физических свойств палладиевых сплавов	81
3.4 Выводы	86
ГЛАВА 4 НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЮВЕЛИРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	87
4.1 Разработка технологии плавки и литья ювелирных палладиевых сплавов 500-й, 900-й и 950-й пробы	87
4.2 Разработка технологии плавки и литья припойных палладиевых сплавов, легированных кремнием	121
4.3 Разработка технологии плавки и литья припойных палладиевых сплавов, легированных бором	132
4.4 Новые палладиевые сплавы 500-й, 900-й и 950-й пробы для ювелирного производства.....	136
4.5 Выводы	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	147
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	177

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени палладий в ювелирной промышленности применялся только в качестве осветляющей добавки для получения «белого золота», так как даже в незначительном количестве (1 %) палладий способен резко изменить цвет золота в серебристо-белый. Такое узкое использование ювелирной промышленностью палладия неоправданно; благодаря своим высоким эстетическим свойствам (серебристо-белый цвет, интенсивный блеск) его возможно применять в качестве альтернативного материала широко использующимся в настоящее время «белому золоту» и платине. По физико-химическим и механическим свойствам изделия из палладиевых сплавов практически не уступают изделиям из платины и золота, а некоторые характеристики даже их превышают. Так, например, повышенная твердость палладиевых сплавов повышает износостойкость ювелирных изделий.

Однако использование палладия в ювелирной промышленности до сих пор является проблематичным в связи с тем, что чистый палладий характеризуется плохой обрабатываемостью резанием, полируемостью, низкими литейными свойствами, трудностью обработки давлением. Кроме того, отсутствие специализированного оборудования для изготовления конечных изделий и сплавов на основе палладия ведет к нарушению и нестабильности технологического цикла при производстве ювелирных изделий. С другой стороны, применение палладия для изготовления ювелирных изделий очень выгодно, поскольку эти сплавы имеют потребительские качества, практически не уступающие платине и ее сплавам.

Разработка новых ювелирных сплавов на основе драгоценных металлов, в том числе палладия, экспериментальными методами представляет собой длительный и очень дорогостоящий процесс. Кроме того, при создании новых составов ювелирных сплавов необходимо учитывать международные требования, согласно которым ювелирные изделия, предназначенные для повседневной носки и находящиеся в непосредственном контакте с кожей человека, не могут быть изготовлены из сплавов, содержащих в своем составе никель, кобальт, которые, согласно

декларация о соответствии директиве 94/27 СЕ, отнесены к аллергенам и канцерогенным веществам, что ограничивает их применение в ювелирной промышленности.

Поэтому разработка научно-обоснованных технических и технологических решений производства ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия, соответствующих требованиям европейских стандартов, несомненно является актуальной научно-технической проблемой.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках Федеральной программы «Стратегия развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года», разработанной в соответствии с поручением Правительства Российской Федерации от 16 июля 2013 г. N ДМ-П9-53пр., а также при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 206-КФ) и в рамках выполнения хоздоговорных работ с ОАО «Красноярский завод цветных металлов» имени В.Н. Гулидова по темам:

- разработка технологии получения ювелирных палладиевых припоев 850-й пробы;

- разработка технологии изготовления ювелирных палладиевых сплавов белого цвета 500-й, 900-й и 950-й пробы, не содержащих никель, для расширения номенклатуры продукции ювелирного производства.

Благодаря исследованиям отечественных и зарубежных ученых, таких как: Г.Ф. Баландин, В.С. Биронт, А.А. Бочвар, А.И. Вейник, Б.Б. Гуляев, Л.Ф. Мондольфо, И.И. Новиков, А.Г. Спасский, Г.И. Эскин, Д.Г. Эскин и др. разработаны научные основы плавки и литья, кристаллизации цветных металлов и сплавов, внесен существенный вклад в дальнейшее развитие теории и практики литейного производства, что явилось научной базой при проведении исследований, обоснования и дальнейшего совершенствования литейных технологий производства ювелирных изделий из сплавов на основе палладия [112-118].

Существенный вклад в теорию разработки новых сплавов на основе драгоценных металлов (в том числе и на основе палладия) и развитие практики произ-

водства художественного и ювелирного литья внесли такие ученые как: Н.А. Белов, Н.П. Голикова, Ю.П. Денисов, Н.Н. Довженко, Е.В. Пальгугев, В.К. Руденко, И.Н. Саханская, Г.М. Сивков.

Объектом исследований являются новые составы литейных и припойных сплавов на основе палладия и литейные технологии для производства из них ювелирных изделий.

В диссертационной работе получил развитие метод разработки составов сплавов путем априорного планирования температур плавления и кристаллизации сплавов на основе построения политермических разрезов многокомпонентных систем, предложенный профессором Биронтом В.С [22].

Цель диссертационной работы: разработка комплекса технологических решений, обеспечивающих производство ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

- разработка программного обеспечения для создания многокомпонентных систем на основе палладия, учитывающего влияние легирующих элементов на формирование физических и технологических свойств палладиевых сплавов (далее по тексту ПС);
- создание новых ювелирных литейных и припойных ПС, соответствующих международным потребительским требованиям;
- проведение исследований структуры и потребительских свойств новых ПС;
- разработка технологических режимов литейного производства ювелирных изделий из новых ПС;
- внедрение полученных результатов исследований в ювелирное производство и использование их в учебном процессе при подготовке высококвалифицированных специалистов в области литейного производства.

Научная новизна:

1. Разработан и обоснован химический состав новых литейных и припойных палладиевых сплавов, удовлетворяющих технологическим требованиям и потребительским свойствам ювелирных изделий.
2. Результаты моделирования физических и технологических свойств, полученные с помощью программы Polytermo (Политерм), были использованы для приготовления и литья новых литейных и припойных ПС.
3. Установлены закономерности влияния химического состава на температурные параметры кристаллизации, физико-механические свойства металла и формирование в процессе литья структуры и потребительских свойств новых палладиевых сплавов:
 - кремний, как легирующий элемент, оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно снижая интервал кристаллизации;
 - в области содержания легирующих элементов в пределах 5÷10% разработанные ПС имеют дендритную структуру. Твердость ПС линейно зависит от концентрации элементов и повышается с ее увеличением, что обеспечивает качественную финишную обработку ювелирных изделий.
4. Установлено, что предложенный новый припойный сплав системы Pd – Si с содержанием кремния 3,9÷4,1 % обеспечивает высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру нагрева для пайки, не превышающую 950÷1000°C, и хорошую смачиваемость паяемых поверхностей.
5. На основе экспертной оценки эстетических свойств ювелирных изделий после финишной обработки установлено, что ПС на базе системы Pd-Ag-Si имеют более высокую отражательную способность и широкую цветовую гамму по сравнению с ГОСТированными. Улучшение указанных свойств обеспечивается за счет большей твердости сплавов данной системы, обеспеченной дисперсионным упрочнением интерметаллидом Pd₅Si.

Практическую значимость имеют следующие результаты работы.

1. Разработаны методики выбора составов новых литейных ювелирных и припойных ПС и исследований их структуры и служебных свойств.

2. Создано программное обеспечение Polytermo (Политерм) для расчета физических свойств ПС, на которое получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015660623.

3. Разработан комплекс технологических решений для производства ювелирных изделий из новых ПС, включающий:

- новые составы ювелирных ПС 500-й, 900-й и 950-й пробы, защищенных патентами РФ № 2479655, № 2479656, и евразийскими патентами № 019656, № 021269;

- новые составы припойных ПС 850-й пробы, защищенных патентами РФ № 2568406 и № 2591900;

- технологические режимы литейного производства ювелирных изделий из новых ПС, прошедшие испытания в промышленных условиях ОАО «Красцветмет».

4. Результаты исследований внедрены в учебный процесс в ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (СФУ) и используются при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» магистерской программе 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

Степень достоверности научных положений и полученных результатов обоснована применением научно-обоснованных методов исследований, планирования эксперимента, статистического анализа данных, математического моделирования, соответствием результатов исследований, полученных автором, с результатами других исследователей в этой области, практической реализацией полученных результатов в промышленных условиях ОАО «Красцветмет».

На защиту выносятся следующие основные положения:

– результаты исследования и выбора рациональных составов ПС для изготовления из них литых ювелирных изделий;

– результаты прогнозирования физических и технологических свойств ПС;

– результаты влияния химического состава на температурные параметры кристаллизации и на физико-механические свойства ПС;

– технологические параметры литья ювелирных изделий из новых ПС.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, содержащего 126 источников, и четырех приложений. Основной материал изложен на 148 страницах, включая 36 таблиц и 94 рисунка.

Настоящая работа является продолжением комплекса научно-исследовательских работ, выполняемых на кафедре «Литейное производство» Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ) ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (СФУ) в рамках научно-исследовательских работ с ОАО «Красцветмет». Включенные в диссертацию и выносимые на защиту результаты настоящей работы представляют собой ту часть общих результатов научно-исследовательских работ по рассматриваемой проблеме, которые получены автором с соавторами за годы совместной работы.

Автор работы выражает глубокую благодарность за консультации в области ювелирного производства доктору технических наук, профессору Сидельникову Сергею Борисовичу, заведующему кафедрой «Обработка металлов давлением» Института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО СФУ, доктору технических наук, профессору кафедры ОМД Горохову Юрию Васильевичу, кандидату технических наук, доценту кафедры ОМД Константинову Игорю Лазаревичу, кандидату технических наук, доценту кафедры МиТОМ Аникиной Валентине Ильиничне.

Работа выполнена при научной консультации доцента кафедры «Литейное производство» кандидата технических наук Губанова Ивана Юрьевича.

ГЛАВА 1 РАЗВИТИЕ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

1.1 Анализ производства ювелирных палладиевых сплавов

Палладий – редкий драгоценный металл платиновой группы, вместе с родием и рутением образующий триаду легких платиновых металлов. Палладий является одним из самых редких металлов, его средняя концентрация в земной коре $1 \cdot 10^{-6}$ % по массе, однако это в два раза больше, чем содержание в земной коре золота ($5 \cdot 10^{-7}$ %) [1, 5]. Палладий был открыт английским врачом и химиком Вильямом (Уильямом) Волластоном в 1803 году при изучении зерен колумбийской самородной платины, привезенной из Южной Америки. Само название нового элемента - палладий (Palladium) Волластон произвел от названия малой планеты Паллады (Pallas), открытой незадолго до этого (1801 год) немецким астрономом Ольберсом. В наше время известно около 30 минералов, в которые входит палладий. Как и платина, палладий иногда встречается в самородном виде (в отличие от остальных платиноидов), но при этом может содержать примеси других металлов: платины, золота, серебра и иридия. По внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Довольно часто палладий является примесью в самородном золоте или платине. Чрезвычайно редкий металл добывается из руд, которые обычно содержат золото, никель, медь. Основным сырьем для его получения служат медно-никелевые руды, при переработке которых палладий является побочным продуктом. Так, в рудах Норильска обнаружена палладистая платина, содержащая 40 % палладия, а в Бразилии (штат Минас Жераис) найдена очень редкая и малоизученная разновидность самородного золота — палладистое золото или порпецит. По внешнему виду этот минерал весьма трудно отличить от чистого золота, потому что он содержит всего 10 % палладия. Около трети минералов, содержащих палладий, мало изучены, некоторые из них не имеют даже названия, это связано с тем, что минералы всех платиновых металлов образуют в рудах микровключения и труднодоступны для исследования. Один из таких минералов — аллопалладий, серебристо-

белый с металлическим блеском минерал. Полностью все составляющие этого минерала не выявлены до сих пор, однако спектральный анализ показал содержание в нем ртути, платины, рутения и меди. Самые известные палладиевые минералы - это палладит PdO , станнопалладит Pd_3Sn_2 , стибиопалладит Pd_3Sb (содержит примеси $PtAs_2$), брэггит $(Pd, Pt, Ni)S$ (16÷20 % палладия), потарит $PdHg$. Последний из названных минералов был найден в 1925 году в алмазных россыпях Британской Гвинеи. Его состав был установлен обычным химическим анализом: 34,8 % Pd и 65,2 % Hg [8, 67, 81]. Самые крупные россыпные месторождения платиновых металлов (в том числе и палладия) расположены в России - на Урале. Среди других богатых палладием стран выделяются США (Аляска), Колумбия и Австралия. Однако, главным поставщиком палладия стали месторождения сульфидных руд никеля и меди, в которых палладий является побочным продуктом переработки. Содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках. Крупные залежи этих руд расположены в Африке (Трансвааль) и Канаде. В нашей стране богатейшие месторождения медноникелевых руд расположены в Заполярье (Норильск, Талнах), поэтому Россия является одним из крупнейших в мире производителей и экспортеров палладия. Палладиевая промышленность в России появилась сравнительно поздно. Лишь в 1922 году Государственный аффинажный завод выпустил первую партию русского аффинированного палладия. Этим было положено начало промышленному получению палладия в нашей стране. Сейчас на долю России приходится почти 70% мировой добычи палладия. Лидерство в этой сфере среди российских компаний принадлежит ГМК «Норильский никель». Предприятия, принадлежащие компании, ведут добычу ценных металлов на Таймырском и Кольском полуостровах. Считается, что месторождение Таймырского полуострова, принадлежащее ГМК «Норильский никель», является одним из самых богатых в мире по содержанию палладия [2-4].

Российский завод ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск) является одним из мировых лидеров в области производства аффинированных металлов платиновой группы и золота. На долю завода приходится около 30 % мирового выпуска пла-

тины, более 60 % мирового выпуска палладия и около половины выпуска российского золота. Однако доля нашей страны в мировом производстве ювелирных изделий является незначительной - менее 3%. Основными производителями ювелирных изделий, в том числе из платиноидов, являются США и Япония. Абсолютное большинство российских предприятий не имеет оборудования, необходимого для производства подобных ювелирных изделий из палладия. Кроме того, российские производители не имеют доступа к технологии пайки ювелирных изделий из платины и палладия. Припои для сварки платиноидов, доступные российским производителям, работают при низких температурах, которые не позволяют производить технологически сложные и художественные ювелирные изделия.

В 2003 году на российском рынке впервые появились ювелирные изделия из драгоценного металла - палладия, которые стали новой популярной тенденцией на консервативном российском рынке ювелирных украшений. Однако, в России, к сожалению, выпуск ювелирных изделий из металлов палладиевых сплавов пока измеряется десятками килограммов. Причин такого значительного отставания несколько:

- ПС долгое время оставались стратегическим материалом;
- не развит рынок ювелирных изделий из ПС;
- слабо освоены технологии ювелирного литья из ПС;
- отсутствие конкурентоспособных отечественных ювелирных ПС, удовлетворяющих мировым требованиям по технологичности и эксплуатационным свойствам [26-34, 88-102].

На ювелирном рынке России изделия из палладия производит пока только несколько предприятий: ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет»), ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод» (ЗАО «КМЭЗ», г. Кыштым, Челябинская обл.), ОАО «Екатеринбургский завод ОЦМ».

ОАО «Красцветмет» является одним из первых предприятий, которые начали производство ювелирных изделий из палладия. Предприятие имеет полную

линейку современного производственного итальянского и английского ювелирного оборудования для литья и выпуска ювелирных изделий. Это самый крупный в России комплекс машинного производства украшений из драгоценных металлов. ОАО «Красцветмет» выпускает ювелирные изделия широкой номенклатуры (цепи, кольца с бриллиантами, подвески, серьги и т.д.) из золота 585-й, 750-й, 999-й пробы; платины 950-й пробы, а также комбинированные изделия из серебра 925-й пробы, памятные медали, эксклюзивные изделия по индивидуальным заказам. ОАО «Красцветмет» производит более 70 наименований цепочек машинной работы и 30 видов серийных изделий, изготовленных методом микролитья, 20 видов нового плетения машинных цепей и 10 наименований цепей ручной работы, в том числе и трехцветных, изготавливаемых по индивидуальным заказам. На рис. 1.1 представлены отлитые ювелирные изделия и цепи автоматной вязки из ПС, изготовленные на ОАО «Красцветмет».



Рисунок 1.1 - Ювелирные изделия из палладиевых сплавов, содержащих Ni и Co (аллергены)

[б]: а – кольца, б – серьги, в – подвески, г – зажим для галстука, д – цепи

Широко известны и эксклюзивные изделия из платины и палладия. Уникальными и единичными являются ювелирные украшения из золотых и платиновых самородков. Полный собственный производственный цикл - от создания эскизов моделей до их воплощения в высококачественных сплавах драгоценных металлов - позволяет удовлетворять самые разнообразные запросы покупателя [83].

Продукция ОАО «Красцветмет» реализуется в 72 регионах России. ОАО «Красцветмет» имеет 11 региональных дилеров своей ювелирной продукции и свыше 50-ти крупных оптовиков по всей России. ОАО «Красцветмет» внесено в списки производителей драгоценных металлов «GOOD DELIVERY» на Лондонской, Токийской, Нью-Йоркской и Цюрихской биржах [17-19].

Однако в настоящее время на отечественном рынке преобладают ювелирные изделия из ПС китайского производства. Для выхода на мировой рынок российским ювелирам необходимо получить ПС с высокими эксплуатационными и гипоаллергенными свойствами. Принимая во внимание, что необходимую прочность ювелирным палладиевым сплавам придают такие металлы как никель и кобальт, и они же по заключению Всемирной организации здравоохранения являются металлами, вызывающим аллергию, необходимо разработать такие составы сплавов, которые удовлетворяли бы мировым потребительским требованиям и не содержали бы в своем составе эти металлы. С решением данной проблемы возникла другая, не менее сложная задача - разработка эффективной технологии производства ювелирных изделий из созданных новых сплавов. Решение данной задачи значительно усложняется тем, что ПС являются благородными, дорогостоящими и для их производства требуется уникальное оборудование, а это обуславливает необходимость уменьшения объема экспериментальных работ за счет теоретических исследований.

1.2 Физико-механические свойства палладия как основы ювелирных сплавов

ВОВ

Палладий - благородный платиновый металл серебристо-белого цвета с графцентрированной кубической решеткой типа медной ($a = 0,38902$ нм, $z = 4$), по внешнему виду более похожий на серебро, чем на платину. Палладий является самым легким и легкоплавким из платиноидов (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Теплофизические и механические свойства благородных металлов [7]

Металл	Символ	Порядковый номер	Относительная масса атома	Валентность	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Удельная теплота плавления, кДж/кг	Тепловое расширение, 10 ⁶ м/(м·К)	Теплопроводность, Вт/(К·м)	Твердость по Бринеллю, НВ	Прочность при растяжении, Н/мм ²	Относительное удлинение, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Палладий	Pd	46	106	2,3,4	12,0	1554	3387	0,227	162	11,86	72,2	47	184	25
Серебро	Ag	47	108	1	10,3	960,5	2170	0,233	104	19,17	418,7	26	137	60
Золото	Au	79	197	1, 3	19,3	1063	2600	0,131	67	14,30	311,5	18,5	131	40
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Иридий	Ir	77	192	1,2,3,4,6	22,4	2454	4800	0,129	117	6,80	59,3	179	491	6
Осмий	Os	76	190	2,3,4,6,8	22,4	2550	5500	0,130	154	6,57	87,1	350	-	-
Платина	Pt	78	195	1,2,3,4,6	21,4	1774	4350	0,133	113	8,99	73,7	56	132	41
Родий	Rh	45	103	1,2,3,4,6	12,4	1960	4500	0,247	217	8,3	149,9	127	410	9
Рутений	Ru	44	101	4	12,3	2450	2700	0,231	193	9,1	105,1	220	378	5

После холодной обработки твердость палладия возрастает в 2-2,5 раза, но снижается после отжига. Добавки родственных металлов также влияют на свойства палладия: добавка 4 % рутения и 1 % родия увеличивает прочность на растяжение почти в два раза, а добавки рутения и никеля повышают твердость. Как и все платиновые металлы, палладий парамагнитен, его магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ (при температуре 18°С) равна 5,4 электромагнитные единицы. Удельное электросопротивление при 0°С равно 10 Ом·см·10⁻⁶. Палладий пластичный и ковкий металл, который хорошо сваривается, поддается прокатке, протяж-

ке, штамповке и волочению даже при комнатной температуре. Для разогретого палладия эти качества улучшаются, из него удастся получать тончайшие листы, проволоку, цельнотянутые трубы нужной длины и диаметра. Палладий выпускается в слитках 3000 ÷ 3500 граммов, а также в виде лент, полос, фольги, проволоки и других полуфабрикатов. Палладий обладает уникальной способностью поглощать водород: в одном объеме палладия при нормальных условиях растворяется более восьмисот объемов водорода. При этом металл сохраняет металлический вид, но растрескивается и становится хрупким. Поглощенный газ легко удаляется из палладия при нагреве до 100°C в вакууме. Поэтому, из за высокой активности палладия по отношению к водороду и его уникальной диффузионной проницаемостью к водороду, плавка палладия возможна только в вакууме или в инертной атмосфере [55, 59, 62, 64, 66].

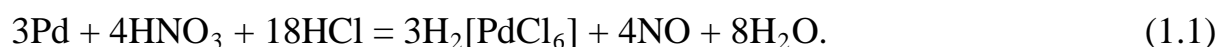


Рисунок 1.2 - Слитки палладия, отлитые на ОАО «Красцветмет» [6]

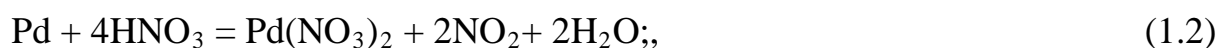
Химические свойства палладия, сорок шестого элемента, во многом определяются тем, что это единственный элемент с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом обладает высокой химической стойкостью. Поэтому на палладий при нормальных условиях не действует такой мощный окислитель, как фтор. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, чаще всего двухвалентным. На воздухе палладий устойчив до температуры 300 ÷ 350°C, а при дальнейшем нагреве до 850°C оксид палладия PdO разлагается на

металл и кислород, и при такой температуре металлический палладий становится устойчивым к окислению вновь. При температуре 500°C и выше палладий может взаимодействовать с фтором и другими сильными окислителями, а также с серой, селеном, теллуrom, мышьяком и кремнием. Помимо широкого, как и у других платиноидов, набора каталитических свойств в химических реакциях, он особо активен в катализе водородсодержащих и других газовых сред. К примеру, соединения палладия (хлорид и другие) являются классическими индикаторами, чернеющими в среде с минимальным содержанием ядовитой окиси углерода (CO), т.е. взаимодействуют с ней. Это безотказный сигнализатор - едва содержание CO в воздухе превысит допустимое (0,02 мг/л), бумажка чернеет – PdCl₂ восстанавливается в палладиевую «чернь» [7,15, 40-43].

В ряду стандартных потенциалов палладий расположен правее водорода и не реагирует с неокисляющими кислотами и водой. Палладий является самым активным из платиновых металлов и близким по химическим свойствам к платине. Палладий легко растворяется в царской водке:



В отличие от других платиновых металлов, палладий растворяется в горячих азотной и серной кислотах:



В горячей соляной кислоте палладий растворяется в присутствии окислителей (например, перекиси водорода).

При комнатной температуре реагирует с влажными хлором и бромом. Кристаллический PdCl₂ имеет цепочечное строение, каждый атом палладия в нем находится в центре квадрата, вершины которого образованы атомами хлора:



При нагревании палладий реагирует с фтором, серой, селеном, теллуrom, мышьяком и кремнием.

При гидролизе солей палладия (II, III, IV) получены черный гидроксид Pd(OH)₂, шоколадно-чёрный Pd₂O₃•nH₂O и темно-красный PdO₂.



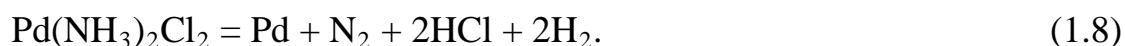
Все эти соединения проявляют сильные окислительные свойства.

Оксиды палладия (III) и (IV) при нагревании теряют кислород и переходят в PdO:



Благодаря квадратному строению, многие комплексы Pd(II) обладают оптической изомерией.

Извлечение палладия начинается с выделения и разделения платиновых металлов. Из полученного концентрированного раствора соединений платиновых металлов сначала осаждают золото и платину, затем $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Далее палладий в виде $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ очищают от примесей других металлов перекристаллизацией из раствора NH_4Cl . Полученную соль прокаливают в восстановительной атмосфере:



Приготовленный порошок палладия переплавляют в слитки. Восстанавливая растворы солей палладия, получают мелкокристаллический палладий - палладиевую «чернь».

Совсем небольшая добавка палладия (до 0,1%) к титану способна превратить этот металл в абсолютно устойчивый к агрессивным средам сплав. Чистый титан способен сопротивляться царской водке и азотной кислоте, но неустойчив к концентрированным соляной и серной кислотам. Легированный же палладием, титан спокойно переносит их воздействие. Так, за год пребывания в соляной кислоте пластинка из нового сплава теряет всего 0,1 миллиметра своей толщины, в то время как чистый титан за тот же срок утончается на 20 миллиметров. Раствор хлорида кальция вовсе не действует на сплав, титан же ежегодно теряет до двух миллиметров в агрессивной среде.

Добавки палладия повышают также химическую стойкость некоторых сортов нержавеющей и высокохромистой стали. В лаборатории коррозии сплавов Института физической химии РАН испытали действие палладия на хромистую

сталь. Детали из этой стали разъедаются многими кислотами за несколько дней. Это объясняется тем, что положительные ионы металла при этом переходят в раствор кислоты, а из раствора в кристаллическую решетку металла проникают ионы водорода, которые активно соединяются со свободными электронами. Образовавшийся водород выделяется и разрушает сталь. Когда же в кислоту погрузили деталь из стали, с добавкой палладия (до 1%), коррозия металла практически прекратилась. Исследования показали, что кислота взаимодействует в первую очередь с палладием, который покрывает поверхность стали тончайшей защитной окисной пленкой. Поэтому сталь становится практически неуязвимой, а скорость ее коррозии в кипящей серной кислоте не превышает десятых долей миллиметра в год, ранее же она достигала нескольких сантиметров [14, 15, 35].

Весь перечисленный комплекс положительных свойств и качеств палладия делает разработку прочных сплавов на основе палладия весьма перспективным, т.к. при существенно меньшей стоимости, чем у лидера ювелирной промышленности - платины, палладий по цвету и свойствам, включая взаимодействие с другими благородными и неблагородными цветными металлами, близок к платине.

Палладий, обладая уникальными свойствами, нашел широкое применение во многих отраслях промышленности (рис. 1.3 и табл. 1.2) [3-6].



Рисунок 1.3 – Структура мирового применения палладия и его сплавов в 2015 году [4]

Таблица 1.2 – Мировое производство и потребление палладия, (тонн) [4]

год	2008	2009	2010	2011	2012
Всего добыча	227.5	220.9	228.8	228.8	203.5
Вторичное производство	50.2	44.5	57.5	74.2	70.9
Всего производство	277.7	265.3	286.3	303.0	274.4
Автомобили	138.9	126.0	173.6	191.4	205.7
Химическая промышленность	10.9	10.1	11.5	13.7	16.5
Медицинская промышленность	19.4	19.8	18.5	16.8	16.5
Электротехника	42.6	42.6	43.9	42.8	37.3
Ювелиры	30.6	24.1	18.5	15.7	13.8
Инвестиции	13.1	19.4	34.1	-17.6	14.6
Прочее	2.3	2.2	2.7	3.3	3.3
Всего потребление	257.8	244.2	302.8	266.2	307.7
Баланс рынка	19.9	21.2	-16.5	36.8	-33.3

Мировой рынок палладия в 2015 г. характеризовался резким сокращением избытка поставок до 1,4 т по сравнению с 24,3 т в предыдущем году. Значительное уменьшение дисбаланса между спросом и предложением на рынке этого металла в истекшем году было обусловлено опережающими темпами роста спроса по сравнению с увеличением поставок.

В I полугодии 2015 г. выпуск палладия компанией «Норильский никель» повысился примерно на 10% относительно уровня того же периода 2014 г. - почти до 44 т. В целом за 2015 г. производство этого металла указанной компанией оценивается лишь в 84 т в связи с продолжавшимся вовлечением в эксплуатацию руд с более низким содержанием металлов платиновой группы, которое в 2014 г. исчислялось в среднем в 8,06 т/г против 8,92 т/г в 2012 г.

Развитие рынка палладия на 2016 г. в целом расценивается экспертами как благоприятное. Ситуация на мировом рынке будет характеризоваться увеличением как производства, так и промышленного использования этого металла, что должно привести к примерной сбалансированности спроса и предложения в текущем году. Развитие мировой экономики определяется разнонаправленными факторами. С одной стороны, после заметного оживления деловой активности в 2016 г. ожидается некоторое замедление темпов экономического роста, связанное с начавшимся повышением процентных ставок и завершением периода пополнения запасов во многих промышленных секторах, которое осуществлялось в 2015 г. Однако, по мнению экспертов, несмотря на более умеренный рост экономики в Европе и Северной Америке, ожидается значительное усиление активности в Китае и других развивающихся регионах, в результате чего может заметно возрасти спрос на палладий во многих сферах его потребления.

Согласно прогнозу до 2020 мировые поставки палладия возрастут, причем некоторое увеличение отгрузок ожидается почти во всех странах-производителях. При этом производство палладия в Северной Америке и России, по-видимому, останется практически стабильным, а продажи палладия из ЮАР могут заметно увеличиться. Мировые поставки палладия, общий мировой спрос и мировые потребности в палладии ювелирной промышленностью представлены на рисунках 1.4-1.6.

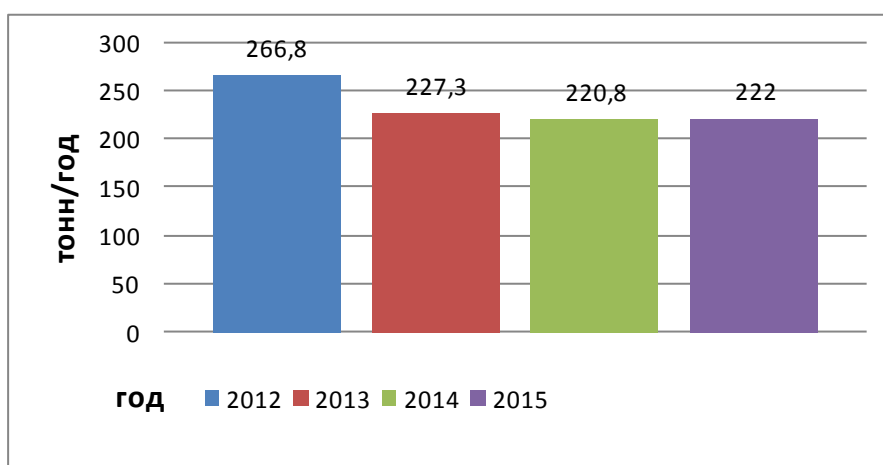


Рисунок 1.4 - Мировые поставки палладия [3]

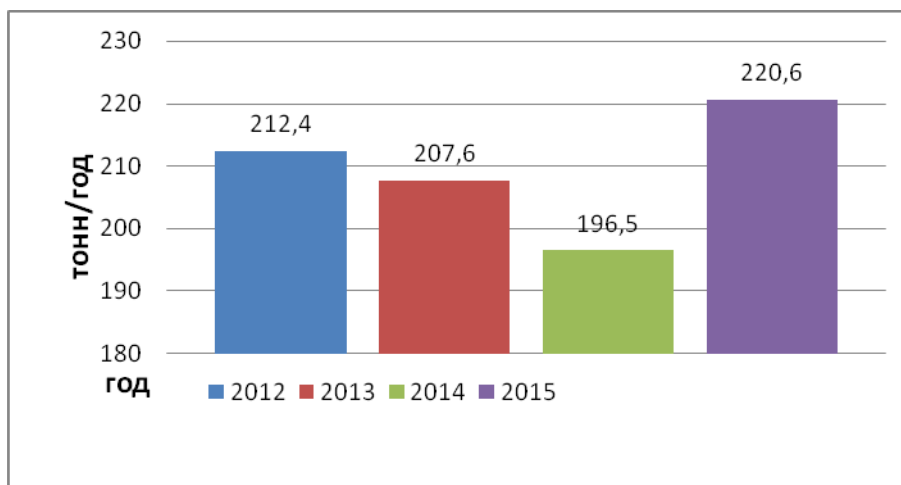


Рисунок 1.5 - Общий мировой спрос палладия [3]

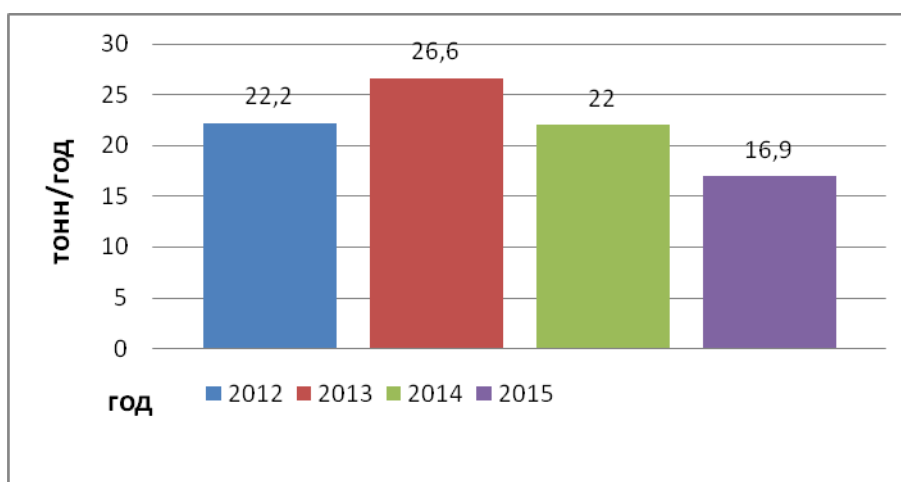


Рисунок 1.6 - Мировые потребности палладия в ювелирной промышленности [4].

Очень ценным свойством палладия является его относительно низкая цена - он стоит примерно в пять раз меньше, чем платина. Именно это качество палладия делает его самым перспективным из всех платиновых металлов, расширяя сферы его использования. Палладий, как и прочие платиновые металлы, прекрасный катализатор. В его присутствии начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции, например, процессы гидрогенизации жиров и крекинга нефти.

Палладий ускоряет процессы гидрирования многих органических продуктов гораздо лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Палладий в качестве катализатора используют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов, серной, азотной, уксусной кислот, удобрений, взрывчатых ве-

ществ, аммиака, хлора, каустической соды и других продуктов органического синтеза. В аппаратуре химических производств катализатор из палладия чаще всего используют в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Начиная с 1970-х годов, палладий активно стала использовать автомобильная промышленность в катализаторах дожигания выхлопных газов (нейтрализаторы). Между прочим, нейтрализаторы необходимы не только для очистки выхлопных газов автомобилей, но и для очистки любых газовых выбросов, например на ТЭЦ. Промышленные установки подобного назначения применяются в США, некоторых странах ЕС и Японии. Благодаря тому, что водород активно диффундирует через палладий, последний применяют для глубокой очистки водорода. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600° С. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, кислород, азот) задерживаются в трубках. Для удешевления процесса используют не чистый палладий, а сплавы его с другими металлами (серебро, иттрий) [14, 15, 35].

Палладий и сплавы на его основе широко используются в электронике — для покрытий, устойчивых к действию сульфидов. Определенное количество этого металла идет на производство реохордов прецизионных сопротивлений высокой точности (аэрокосмическая и военная техника), в том числе в виде сплава с вольфрамом (например, ПдВ-20М). В чистом виде палладий входит в состав керамических конденсаторов с высокими показателями температурной стабильности емкости, которые нашли применение в производстве мобильных телефонов, компьютеров, широкоэкранных телевизоров и прочих электронных приборов. Хлорид палладия PdCl₂ применяется в качестве активирующего вещества при гальванической металлизации диэлектриков — в частности, осаждении меди на поверхность слоистых пластиков при производстве печатных плат в электронике. Палладий используется для изготовления специальной химической посуды (например, для производства плавиковой кислоты) — перегонные кубы, сосуды, детали насосов, реторты. Часть металла расходуется на изготовление стойких к кор-

розии деталей высокоточных измерительных приборов. Палладий и его сплавы используются и в медицине - изготовление медицинского инструментария, деталей кардиостимуляторов, зубных протезов. В некоторых странах незначительное количество палладия используется для получения цитостатических препаратов — в виде комплексных соединений, аналогично цисплатине [1, 7, 61]. Также палладий используется в медицине как материал для зубопротезирования [68, 75-77, 80].

Благодаря своим уникальным свойствам палладий находит широкое применение в ювелирном производстве. Палладий отличается особой красотой, отлично полируется, не тускнеет и не подвержен коррозии. В палладиевой оправе эффектно выделяются драгоценные камни, особенно бриллианты. Сегодня начинают пользоваться большой популярностью украшения из палладия, а также из белого золота. Здесь «белое золото» нужно понимать в прямом смысле слова: это золото, обесцвеченное добавкой палладия. Палладий способен «отбелить» почти шестикратное количество золота. Палладий нечасто встретишь в качестве основы для ювелирного изделия - этот драгоценный металл служит как компонент различных ювелирных сплавов. Его часто используют при получении белого золота или в качестве основы палладиевого сплава. Дело в том, что даже 1÷2% палладия хватает, чтобы золото приобрело серебристо-белый оттенок (никелевая добавка обесцвечивает желтоватый цвет, а родий дает легкую голубизну). Но чаще всего белое золото 583-й пробы содержит 13% палладия. Оно как нельзя лучше подходит для оправы бриллиантов. А при добавлении в платину палладий обеспечивает пластичность металлу. Сам по себе металл слишком мягкий, чтобы использовать его в чистом виде. Поэтому сплавы являются самым оптимальным решением для этого благородного металла, впрочем, как и для остальных. При изготовлении ювелирных украшений в ход идет не чистый палладий, а его сплав с различными химическими элементами, самыми распространенными из которых после отказа от никеля и кобальта является и рутений. Правительство РФ официально установило 500-й и 850-й пробы палладия. Это самые распространенные виды проб, которые имеются у большинства ювелирных изделий. Еще одна палладиевая проба, поль-

зующаяся популярностью – 950-я. Это связано с тем, что из металла такой пробы делают обручальные кольца, как альтернативу кольцам из белого золота с родированным покрытием. Дело в том, что родий довольно быстро стирается с поверхности кольца, и не каждый сможет ежегодно обновлять дорогостоящее покрытие. Палладиевые кольца имеют абсолютно такой же внешний вид, как золотые, но не требуют ежегодного обновления. Помимо стандартных сплавов палладия в ювелирном производстве иногда используются декоративные соединения палладия с индием, образующие широкую цветовую гамму от золотистого до сиреневого. Однако изделия из такого сплава - большая редкость [37, 38].

ПС для изготовления ювелирных изделий в своем составе содержат элементы, образующие системы с непрерывным рядом твердых растворов (Ag, Au, Pt, Co, Rh, Ni), либо элементы, которые образуют граничные твердые растворы (W, Ru). Свойства палладия и металлов, которые могут быть использованы в качестве легирующих при создании сплавов, приведены в таблице 1.1 [9-11]. ПС, используемые в ювелирном деле, в большинстве своем имеют чистоту 95%. В качестве обычных ингредиентов сплавов выступают рутений и иридий, которые также являются металлами платиновой группы. Палладий сопоставим по весу с 9-ти и 14-тикаратным белым золотом, что обуславливает комфортность ношения даже крупных изделий из него. Палладий очень близок по цвету к платине, в силу чего практически невозможно различить эти два металла исключительно по внешнему виду [6]. Применение палладия в ювелирной промышленности регламентируется ГОСТ 30649–99 [13] (табл. 1.3). Этот стандарт устанавливает марки палладия и его сплавов, применяемых для изготовления ювелирных и других изделий бытового назначения, полуфабрикатов для их производства в виде листов, лент, полос, фольги, проволок, труб, профилей, литых заготовок в любом виде, изготавливаемых методами горячей, холодной деформации или литья. Здесь же приведен химический состав ПС по ГОСТ 30649–99 [13]. ПС в ювелирной промышленности применяются в виде сплавов с платиной, серебром, золотом как материал, из которого непосредственно изготавливаются ювелирные изделия, и как материал припоев для пайки изделий. Палладий легко поддается моделированию и формовке при

помощиковки или воздействия давления. Чистые или входящие в сплавы, эти металлы обладают высокой способностью к вытягиванию и изгибу без повреждения структуры. ПС, считающиеся соответствующими назначению, обладают твердостью непосредственно после литья в диапазоне от 110 до 135 HV (единиц по шкале твердости Виккерса), в зависимости от сплава. Эти показатели твердости относятся к тестам в сердцевине литых изделий, где обработка поверхности не оказала воздействия на природную твердость. При таком диапазоне твердости палладий относительно устойчив к вмятинам, царапинам, изгибам и обладает равной с платиной износостойкостью. Более мягкие ПС могут также соответствовать назначению, если ювелирные изделия из них изготавливаются при помощи холодной обработки - например, обручальные кольца, изготовленные из трубки или листа металла - при условии, что они не будут подвергаться отжигу после обработки [25, 36, 47, 48].

Таблица 1.3 – Химический состав сплавов на основе палладия по ГОСТ 30649–99 [13]

Марка	Про ба	Массовая доля компонента, %						
		Палладий	Иридий	Серебро	Рутений	Никель	Медь	Цинк
ПдСрН 500-450	500	50,0 - 50,5	-	44,5 – 45,5	-	Ост.	-	
ПдСрКрЦМ 500-305-0,8-03		50,0-50,5	-	30,0-31,0	-	-	Ост.	-
ПдСрН 850-130	850	85,0 - 85,5	-	12,5 – 13,5	-	Ост.	-	-
ПдМ 850		85,0 - 85,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдКМ 850-7,5		85,0 - 85,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдКМ 850-10		85,0 - 85,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдНЦМ 850-4-1,5		85,0 - 85,5	-	-	-	3,5-4,5	Ост.	1,0-2,0
ПдНЦИнМ 850-3,5-1-0,5		85,0 - 85,5	-	-	-	3,0-4,0	Ост.	0,5-1,5
ПдМКр 850-12		85,0 - 85,5	-	-	-	-	11,5-12,5	-
ПдСр 900-100	900	90,0-90,5	-	Ост.	-	-	-	-
ПдИ 900-100		90,0-90,5	Ост.	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1.3

ПдИнМ 900-5		90,0-90,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдКМ 900-5		90,0-90,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдНЦИнМ 900-4,5-2-1		90,0-90,5	-	-	-	4,0-5,0	Ост.	1,5-2,5
ПдНЦИнМ 900-3,5-0,8-0,5	900	90,0-90,5	-	-	-	3,0-4,0	Ост.	0,5-1,2
ПдМКр 900-8,5		90,0-90,5	-	-	-	-	8,0-9,0	-
ПдИ 950-50	950	95,0-95,5	Ост.	-	-	-	-	-
ПдРу 950-50		95,0-95,5	-	-	Ост.	-	-	-
ПдСрМ 950-25		95,0-95,5	-	2,0-3,0	-	-	Ост.	-
ПдСрКГа 950-35-0,8		95,0-95,5	-	3,0-4,0	-	-	-	-
ПдРе 950		95,0-95,5	-	-	-	-	-	-
ПдИнМ 950-2,5		95,0-95,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдКМ 950-3		95,0-95,5	-	-	-	-	Ост.	-
ПдКИн 950-4		95,0-95,5	-	-	-	-	-	-
ПдНЦИнМ 950-2-0,5-0,5	950	95,0-95,5	-	-	-	1,5-2,5	Ост.	0,3-0,7
ПдМКр 950-3		95,0-95,5	-	-	-	-	2,5-3,5	-
ПдРуИт 990-5	990	99,0-99,5	-	-	0,3-0,7	-	-	-
ПдЦрХ 990-0,7		99,0-99,5	-	-	-	-	-	-
ПдНХ 990-0,6		99,0-99,5	-	-	-	0,4-0,8	-	-
ПдВИт 990		99,0-99,5	-	-	-	-	-	-

Примеси в каждой марке сплава не должны превышать, %: свинец – 0,004; висмут – 0,002; платина – 0,05; золото – 0,05; всего – 0,16.

В пределах соответствующего допуска палладий обладает хорошей прочностью и, в случае соблюдения конструктивных требований, сохраняет форму и внешний вид при допустимом напряжении или сжатии. В силу ковкости палладия величины допуска должны быть слегка большими по сравнению с теми случаями, когда используются сплавы с меньшей степенью чистоты, содержащие более высокий процент более жестких основных металлов типа никеля.

ПС имеют хорошие перспективы для использования в ювелирной промышленности, поскольку, имея более светлую, по сравнению с платиной, окраску и меньшую температуру плавления, устойчивы к реагентам: начинают окисляться лишь при температуре 400°C. При нагреве же выше 850°C светло-фиолетовый оксидный слой на поверхности палладиевых изделий исчезает. Палладий имеет су-

ущественно более высокую твердость и предел прочности по сравнению с золотом и серебром, причем твердость и предел прочности палладия несколько превышают таковые характеристики платины. Палладий легко прокатывается в фольгу и протягивается в тонкую проволоку, что чрезвычайно важно в ювелирном деле.

Использование ПС в ювелирной промышленности встречает ряд определенных трудностей, одной из которых является отсутствие надежных и технологичных припоев на основе палладия, соответствующих марочному составу ювелирных ПС. Анализ имеющихся сведений о принципах создания сплавов в виде припоев, характеризующихся высокой способностью растекаться по поверхности паяемых изделий, иметь сравнительно низкую температуру плавления, обеспечивать хорошую физико-химическую связь между паяемыми поверхностями и припоем, показывает, что такие ПС могут быть созданы в системах, имеющих эвтектический характер плавления и кристаллизации. Кроме того, требования, предъявляемые к ювелирным изделиям, не позволяют выйти по химическому составу за пределы марочной концентрации основного компонента (палладия), что существенно сужает рамки поиска эвтектических систем, которые смогли бы быть использованы для припойных сплавов.

Металлическое состояние припоев, которые предназначены для пайки ПС, должны также обладать всеми теми свойствами, которые предъявляются к ювелирным сплавам в целом. Поэтому при создании новых припоев следует учитывать такие требования, как технологичность их в процессах литья, способность к пластической деформации, обеспечивающая возможность получения припоев в виде тонких фольг, проволоки и др. [45, 46].

В настоящее время наиболее распространенными сплавами в отечественной ювелирной промышленности являются ПС с серебром, никелем и медью ПдСрН 500 – 450 – (Pd – 50%, Ag – 45%, Ni – 5%), ПдСрН 850 – 130 – (Pd – 85%, Ag – 13%, Ni – 2%), ПдМ 850 – (Pd – 85%, Cu – 15 %), ГОСТ 30649-99. Однако никель по директивам ЕЭС [39, 85-86] не рекомендуется использовать в изделиях, вступающих в долговременный контакт с кожей человека. Все это затрудняет его ис-

пользование при изготовлении методами литья ювелирных изделий, ориентированных на мировой рынок.

Расширение ассортимента ювелирных изделий и повышение требований к их качеству требует внедрения новых составов ПС с легирующими элементами, которые заменят никель без ухудшения эксплуатационных свойств ювелирных изделий. Перспективу в этом отношении могут иметь комплексно легированные сплавы палладия с золотом, серебром, родием, рутением, а также небольшими добавками неблагородных металлов, включая медь, кремний, олово, цинк и некоторые другие. Создание новых многокомпонентных ПС, характеризующихся оптимальными свойствами и структурой, требует знания диаграмм на основе палладия, в том числе наиболее изученных двухкомпонентных [8-12, 63, 77, 79], а также менее изученных трех- и многокомпонентных сплавов.

1.3 Исследование возможности создания новых палладиевых сплавов

При создании новых или выборе уже существующих ювелирных сплавов необходимо учитывать что: сплавы благородных металлов, применяемых для изготовления ювелирных изделий, должны соответствовать эстетическим, эксплуатационным и технологическим требованиям, т.е. удовлетворять потребности потребителей в дальнейшем использовании ювелирных изделий, изготавливаемых из таких сплавов, а также быть пригодными (иметь соответствующие свойства) для изготовления таких ювелирных изделий.

Коррозионная стойкость ювелирных сплавов должна обеспечивать устойчивость поверхности ювелирных изделий к воздействию внешней среды в нормальных (бытовых) условиях эксплуатации. Износостойкость сплавов должна быть достаточной для сохранения качества поверхности изделий при механических воздействиях в условиях эксплуатации, то есть обеспечивать устойчивость против образования рисок и царапин на поверхности. Износостойкость ювелирных сплавов обеспечивается определенным уровнем твердости сплава.

Механическая прочность ювелирных сплавов должна обеспечивать целостность, неизменность формы ювелирного изделия и отсутствие деформации от-

дельных частей в процессе эксплуатации. Наиболее высокие требования по механической прочности предъявляются к элементам ювелирных изделий, обеспечивающих закрепление камня.

Технологические особенности конкретных ювелирных изделий определяют требования к технологичности сплавов на различных операциях, которые в общем виде можно сформулировать так: плотный однородный слиток при литье в изложницы с равномерным распространением компонентов по высоте; пригодность к пластической деформации со значительной степенью обжатия; мелкозернистая структура при точном литье, отсутствие красноломкости при пайке, возможность обратной переработки металла без заметного ухудшения прочности и пластичности сплава.

Выбор базового компонента практически всегда оказывается predetermined техническим заданием на сплав. Поэтому основное внимание при разработке или модернизации сплава отводится выбору легирующего комплекса. Выбор производится на основе оценки взаимодействия элементов периодической системы с базовым компонентом и между собой путем анализа соответствующих диаграмм состояния и зависимостей «состав - свойство». Следовательно, вид базовых диаграмм состояния и положения особых точек на них являются важнейшими характеристиками для общей оценки свойств сплавов [21].

Основные типы диаграмм состояния ПС представлены на рис. 1.7.

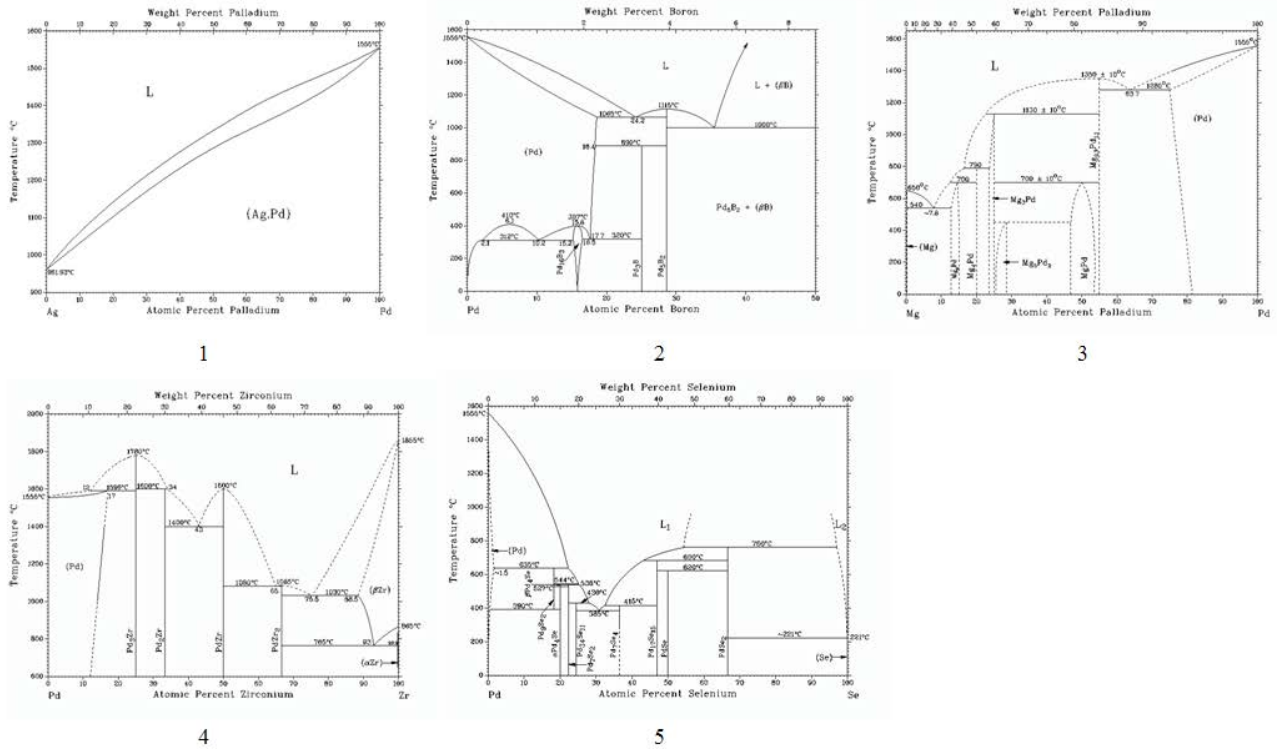


Рисунок 1.7 - Основные типы диаграмм состояния ПС «палладий - легирующий элемент» [9-11].

Непрерывные твердые растворы (рис. 1.7, блок 1) с повышающимся (или понижающимся) ликвидусом и солидусом редко используются в качестве основы ПС. Элементы, образующие блок этого типа, применяются как основные и вспомогательные добавки.

Эвтектическое превращение в системе с ограниченным твердым раствором (рис. 1.7, блок 2) наиболее характерно для ПС. Обычно рассматривается эвтектический блок «базовый компонент - ближайшее к нему химическое соединение (интерметаллид)». Если концентрация пренебрежимо мала ($<0,05\%$), то диаграмма состояния изображается в виде блока 3. Элементы, образующие с базовым металлом эвтектический блок типа 2, широко используются в качестве основных и вспомогательных добавок, в литейных сплавах. Элементы, образующие блок 3 со смещенной эвтектикой, могут являться вредными примесями.

Перитектическое превращение (рис. 1.7, блок 4) используется в ПС значительно реже, чем эвтектическое. В большинстве случаев при перитектическом превращении наблюдается небольшая предельная растворимость компонентов в

твердом состоянии и образование металлида. Элементы, образующие с базовым компонентом блок этого типа, применяются, как правило, в качестве вспомогательных легирующих добавок и модификаторов I рода.

Инконгруэнтно плавящийся металлид (рис. 1.7, блок 5) также образуется в результате перитектического превращения. Блок 5 отличается от блока 4 тем, что кривые ликвидуса и солидуса понижаются, а концентрация (С) достигает больших значений. Поэтому элементы, образующие с базовым компонентом блок такого типа, часто используются в качестве основных и вспомогательных добавок.

Монотектическое превращение, или расслоение в жидком состоянии, не характерно для ПС и для получения ПС не применяется, так как легкоплавкие включения резко ухудшают прочностные свойства ПС. В некоторых случаях подобные добавки являются модификаторами.

Рассмотренные выше превращения относились к твердожидкому состоянию ПС. В твердом состоянии в процессе охлаждения в ПС могут также протекать фазовые превращения.

В работе [20] было показано, что с помощью перечисленных факторов и системы критериев может производиться прогноз и оценка вида первых блоков диаграммы состояния на основе базового компонента.

Б.Б. Гуляев и его сотрудники построили зависимости $\sigma_B = f(C_p)$ и $\delta = f(C_p)$ для многих промышленно важных металлов, применяемых в качестве базового компонента [21]. Этими зависимостями определяется в основном потенциальная возможность использования того или иного элемента, так как в конкретных сплавах концентрация его может быть и больше, и меньше C_p . При $C_p > 0,1$ элементы практически не влияют на прочность твердого раствора. Наибольшее возрастание предела прочности (σ_B) отмечается при изменении C_p от 0,8-1,0 до 20-30 %; при очень больших растворимостях каждое новое увеличение концентрации элемента становится все менее эффективным.

Компоновка легирующего комплекса на основе оценки парных взаимодействий «основа - легирующий элемент» может быть только приближенной, так как

компоненты обычно взаимодействуют между собой с образованием сложных металлоидных фаз; во многих случаях именно это взаимодействие является решающим при определении набора легирующих элементов. Кроме того, растворное упрочнение проявляется значительно сильнее при совместном введении нескольких растворимых элементов. Поэтому комплексное легирование, как правило, оказывается более эффективным, чем легирование одной добавкой.

Разработка новых сплавов, а также корректировка химического состава сплавов с учетом взаимодействия добавок между собой производится обычно с использованием метода математического планирования эксперимента. Основными факторами (x) являются концентрации элементов и технологические условия. Интервалы варьирования факторов (Δx) определяются с учетом интенсивности их воздействия. Функцией отклика (y) являются механические и технологические свойства сплава. После проведения серии экспериментов и обработки полученных данных результат представляется в виде уравнения регрессии (1.9), которое является формальной математической моделью изучаемого процесса.

$$y = a + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} + \sum x_i x_j, \quad (1.9)$$

В дальнейшем либо ограничиваются анализом полученных моделей для нескольких выходных параметров свойства сплава, либо проводят оптимизацию сплава методом крутого восхождения по одному основному (в данном случае) свойству. Если необходимо оптимизировать сплав одновременно по нескольким свойствам путем варьирования ограниченного числа компонентов (от двух до четырех), то очень наглядно и удобно использовать метод наложенных проекций. Указанная задача часто встречается при корректировке состава существующих сплавов. Планирование опытов производят как и в предыдущем случае.

Результаты экспериментов представляют на трехкоординатных графиках «концентрация компонентов В и С - свойство» (рис. 1.8, а). Рассматриваемый участок поверхности отклика упрощается путем введения линейных зависимостей на участках между точками k , l , m . По техническим условиям задаются пороговые значения для свойств сплава (например, $HВ < 250$).

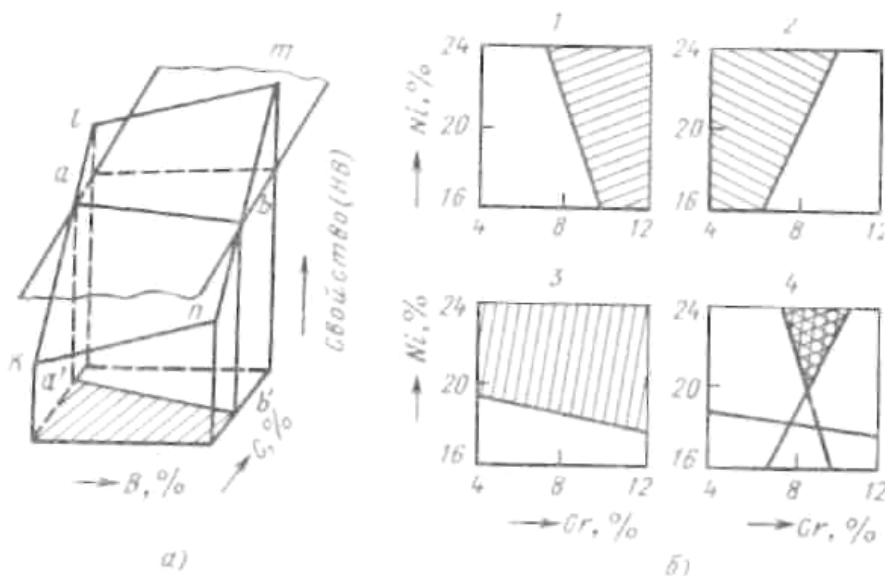


Рисунок 1.8 - Пример использования метода наложенных проекций для оптимизации химического состава сплавов: а - к методике нахождения области оптимальных значений одного из свойств; б - области оптимальных составов по свойствам (заштрихованы): по окалинстойкости (1), по обрабатываемости резанием (2), по ростуустойчивости (3); по всем характеристикам одновременно (4) [20].

На графиках (рис. 1.8) проводят изоплоскости (параллельно плоскости концентрации) на уровне заданных пороговых значений, их пересечение с поверхностью отклика упрощенно изображается прямой ab и проектируется на плоскость концентрации $a'b'$. Эта прямая отделяет область составов, обеспечивающих получение заданного значения свойства (на рис. 1.8, а заштрихована). Подобным образом определяются оптимальные концентрационные области по каждому из регламентируемых свойств. Наложение этих проекций друг на друга позволяет определить область составов, удовлетворяющих всем требуемым свойствам одновременно.

После завершения компоновки легирующего комплекса и определения оптимальной концентрации компонентов устанавливаются допустимые пределы их содержания. Иногда вывод о возможном допуске имеется в результатах работы по оптимизации сплава («треугольник перекрытия» на рис. 1.8, б) или определяется составом шихты и условиями выплавки. В общем случае допуск по химическому составу приблизительно пропорционален концентрации компонента в степени $1/2$.

На завершающем этапе разработки сплава рассматривается возможность и целесообразность использования модификаторов. Окончательное решение вопроса о составе модификатора, оптимальном количестве и технологических условиях его введения производится экспериментальным путем с использованием математических методов планирования.

Температура плавления сплавов определяет их рабочий температурный режим. Снижение температуры плавления улучшает условия литья. На рис. 1.9 схематически показано влияние легирующих добавок на температуру плавления палладия.

На схеме линией обозначена температура плавления палладия. Нанесенные на схеме точки соответствуют температуре эвтектических или перитектических превращений со стороны палладия или минимуму и максимуму на диаграмме плавкости в системах палладия с переходными металлами. Более значительное возрастание температуры плавления сплавов наблюдается при легировании палладия объемно-центрированными кубическими металлами – вольфрамом, танталом, молибденом и ниобием (рис. 1.9).

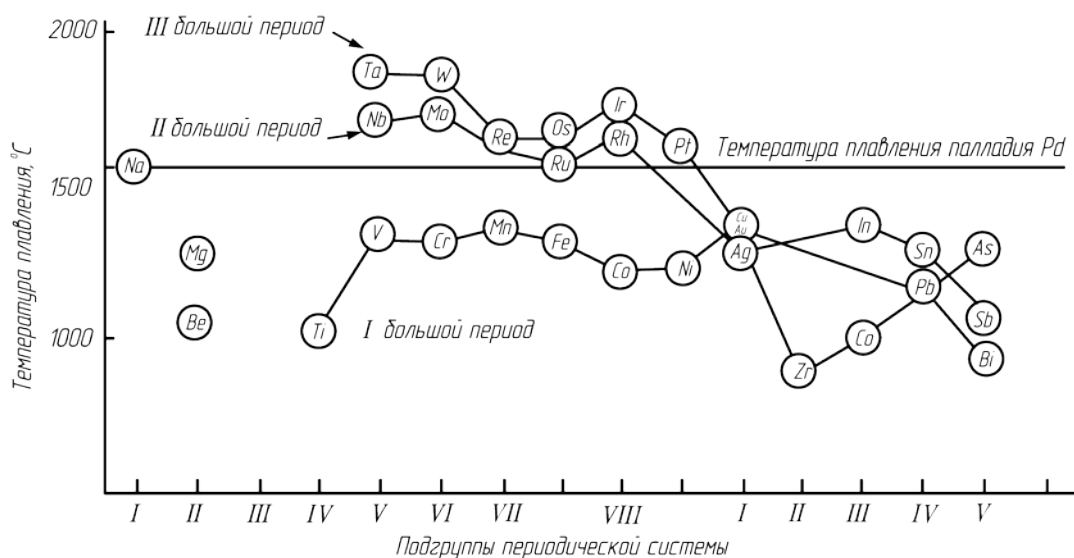


Рисунок 1.9 – Влияние легирующих добавок на температуру плавления палладия [8]

Легирование палладия переходными металлами вызывает понижение температуры плавления [69, 82].

Систематизация литературных данных и результатов экспериментов позволяют установить некоторые закономерности легирующего влияния металлов на механические и электрические свойства палладия в зависимости от процентного содержания, положения в периодической системе и кристаллической структуры легирующего металла.

Твердость по Виккерсу, предел прочности на разрыв и относительное удлинение при растяжении сплавов палладия в области твердых растворов в зависимости от содержания легирующих добавок представлены на рис. 1.10.

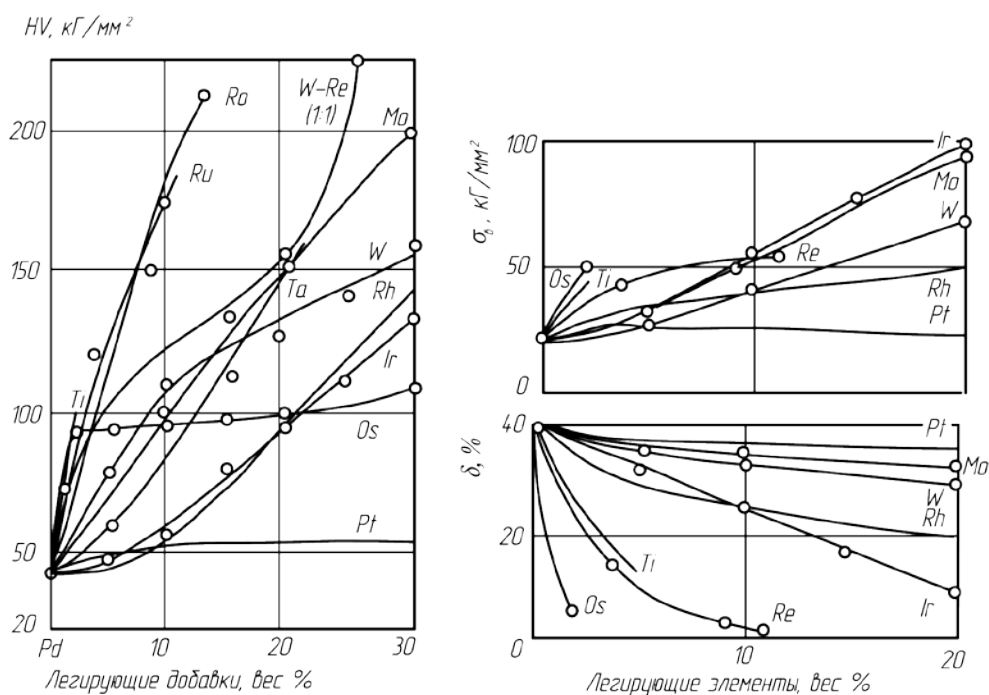


Рисунок 1.10 – Влияние легирующих элементов на механические свойства палладия [8].

Резкое возрастание прочностных характеристик палладия от легирования металлами с ГПУ структурой сопровождается столь же резким падением пластичности сплавов. Так, при содержании рения и титана 3,0 вес. % относительное удлинение падает с 40% для чистого палладия до 14 ÷ 12%, а при содержании осмия 2 вес. % $\delta = 23\%$.

При легировании палладия объемно-центрированными металлами VI группы – вольфрамом и молибденом - наряду с упрочнением твердых растворов на основе палладия, наблюдается высокая пластичность сплавов. Так, относительное удлинение при растяжении сплава палладия с 20% вольфрама

равно $26 \div 30$ % при пределе прочности на разрыв $630 \div 750$ МПа, а сплава с 20% молибдена – 34% при $\sigma_{\text{в}}=950$ МПа.

Влияние 1 ат. % добавки переходных металлов I–III больших периодов на твердость палладия схематически изображено на рис. 1.11.

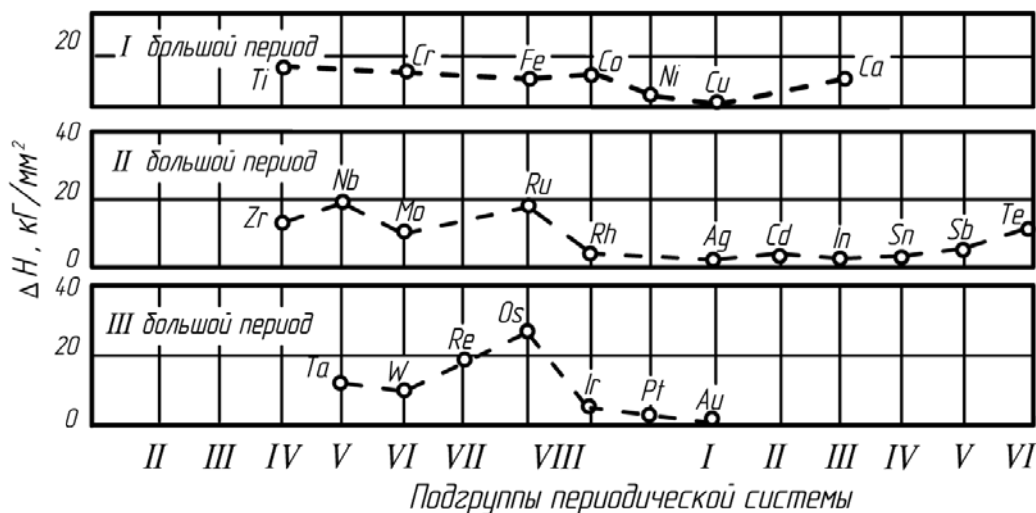


Рисунок 1.11 – Влияние 1 атомн. % добавки элемента на твердость палладия [8]

Приведенная схема наглядно показывает изменение твердости в твердых растворах в зависимости от положения металлов в периодической системе. Температурная зависимость растворимости иридия и тантала в палладии сопровождается значительным эффектом дисперсионного твердения, что позволяет получать сплавы с определенными заданными свойствами путем направленной термической обработки. В другой работе [14] изучено влияние на механические свойства палладия следующих легирующих элементов: Ag, Au, Cd, Al, Y, In, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Fe, Ru, Rh, Os, Ir, Pt.

На рис. 1.12 обобщены данные о влиянии легирующих элементов на предел текучести при комнатной температуре.

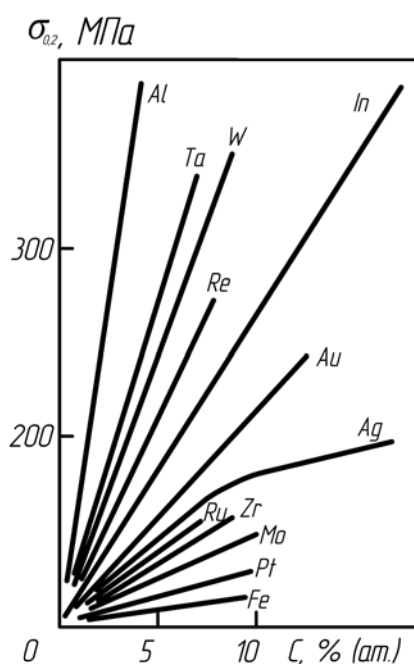


Рисунок 1.12 – Влияние легирующих элементов на условный предел текучести палладия

[15]

Предел текучести, измеренный при комнатной температуре (рис. 1.13), для всех изученных элементов описывается единой линейной зависимостью

$$\sigma_{0.2} = 0,5(nC) + 9, \quad (1.10)$$

где nC – произведение атомной концентрации на металлическую валентность легирующих элементов.

Очевидно, что палладий упрочняется с увеличением концентрации легирующих элементов практически по линейным законам. Лишь в случае больших концентраций серебра эта закономерность нарушается.

Выполненный анализ с учетом размерного фактора не выявил корреляции между размерами атомов легирующих элементов и их упрочняющим действием. Таким образом, закономерности, обнаруженные в работах для других металлов (Cu, Al, V и др.), в случае легирования палладия не подтвердились.

1.4 Постановка цели и задач исследования

Проведенный анализ проблемных вопросов производства, исследования и разработки ПС позволил сделать следующие выводы:

1. Россия является мировым лидером в производстве палладия (70%), однако только менее 1% отечественного палладия применяется в производстве отечественных ювелирных изделий.
2. Палладий и его сплавы широко применяются во многих отраслях техники и их потребление, не смотря на кризис, в том числе в ювелирном производстве, постоянно растет.
3. Для повышения конкурентоспособности отечественных ювелирных изделий из палладия и его сплавов на мировом рынке необходимо создание новых сплавов, не содержащих такие аллергены, как никель и кобальт, и обладающих требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами.
4. Использование палладия и его сплавов в ювелирной промышленности ограничено отсутствием надежных и технологичных припоев на основе палладия, соответствующих марочному составу ювелирных ПС
5. Отсутствие методик выбора рациональных составов палладиевых сплавов для изготовления полуфабрикатов и ювелирных изделий вызывает определенные трудности в разработке и производстве конкурентоспособных по эксплуатационным свойствам отечественных ювелирных изделий из ПС, исключаяющие наличие никеля и кобальта.

На основании вышеизложенного сформулирована цель диссертационной работы - разработка комплекса технологических решений, обеспечивающих производство ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

- разработка программного обеспечения для создания многокомпонентных систем на основе палладия, учитывающего влияние легирующих элементов на формирование физических и технологических свойств палладиевых сплавов;

- создание новых ювелирных литейных и припойных ПС, соответствующих международным потребительским требованиям;
- проведение исследований структуры и потребительских свойств новых ПС;
- разработка технологических режимов литейного производства ювелирных изделий из новых ПС;
- внедрение полученных результатов исследований в ювелирное производство и использование их в учебном процессе при подготовке высококвалифицированных специалистов в области литейного производства.

ГЛАВА 2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

При создании новых сплавов, в том числе на основе благородных металлов, обычно выполняется следующая последовательность этапов проведения исследований показанная на рис 2.1:

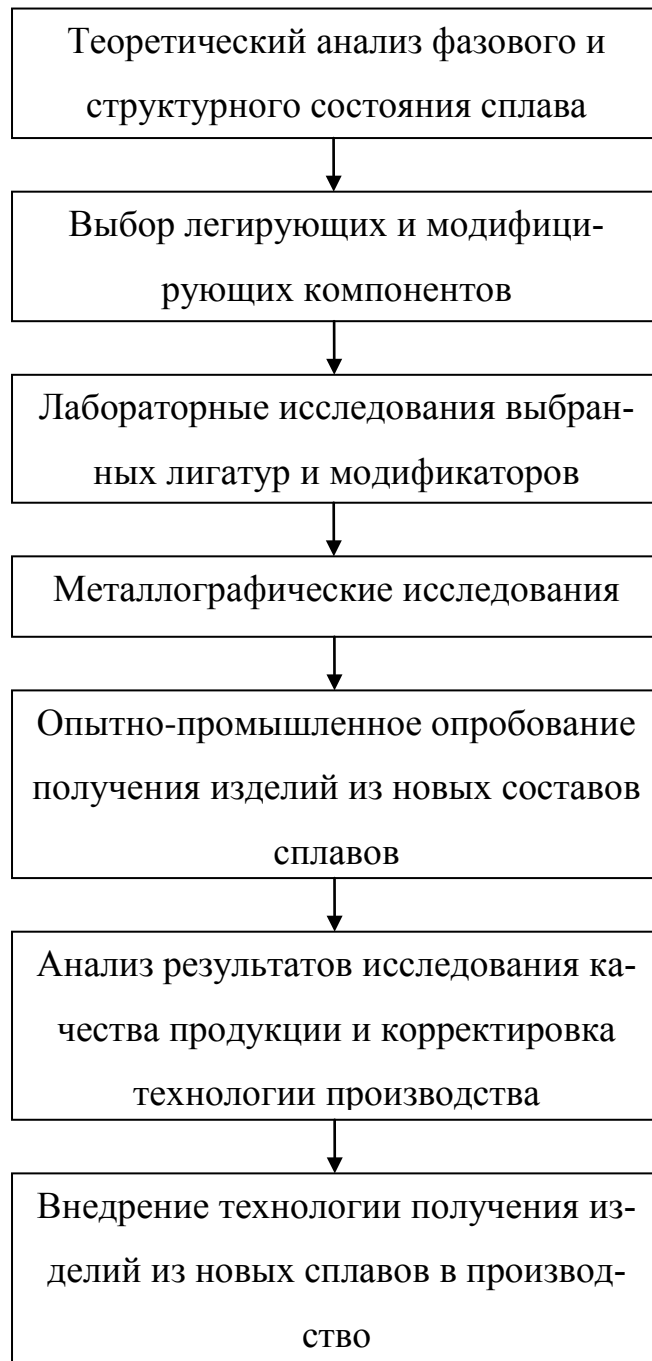


Рисунок 2.1 – Блок-схема проведения исследований

Одним из важных этапов данного алгоритма является первый этап, заключающийся в выборе химического состава создаваемого сплава, соответствующего определенным критериям.

К ювелирным ПС в виде готовых изделий предъявляются, в первую очередь, требования по гигиеническим и эстетическим свойствам. Первое требование привело к замене никеля и кобальта, как аллергенных элементов, на другие легирующие добавки без снижения потребительских свойств ювелирных изделий, что, собственно, и является одной из задач исследований. По эстетическим свойствам сплав должен обладать характерным блеском. Поэтому на этапе выбора рациональных составов сначала решалась задача выбора комплексов с заданным уровнем технологических свойств. К ним относятся критические температуры плавления и кристаллизации сплава (температуры ликвидус и солидус) и твердость (HV), характеризующая способность сплава к дальнейшей механической обработке. Для литейных и припойных палладиевых сплавов была поставлена задача снижения температуры плавления, а также уменьшения диапазона кристаллизации, равного $\Delta T = T_{лик} - T_{солид}$. Твердость литых ювелирных сплавов должна быть в пределах 110 ÷ 130 МПа.

2.1 Математическая модель определения критических температур многокомпонентных палладиевых сплавов

На сегодняшний день не существует разработанных банков данных на термомеханические свойства многокомпонентных систем на основе палладиевых сплавов как среди коммерческих, так и в свободно распространяемых программных комплексах (FactSage[®], MTDATA[®], PANDAT[®], Thermo-Calc[®], NUCLEA/GEMINI[®], JMatPro[®] и др.) [121-126]. Их разработка в данных пакетах связана с большими финансовыми затратами и требует много времени. Поэтому в работе была поставлена задача разработать банк данных на ювелирные палладиевые сплавы, которые характеризуются низким содержанием (до 15% масс.) леги-

рующих компонентов. В связи с этим были разработаны математические модели для определения термомеханических характеристик.

Для определения температурных значений ликвидус и солидус многокомпонентных систем на основе палладия выбрана методика, предложенная в работе [22], учитывающая связь между температурами плавления-кристаллизации сплавов в двухкомпонентных, трех- и многокомпонентных системах и основанная на принципе учета степени снижения температуры плавления чистого компонента, составляющего основу сплава ΔT_i при введении в него того или иного количества легирующего элемента. При этом ΔT_i – векторная величина, определяющая значение и направление изменения температуры плавления в зависимости от количества введенных в сплав компонентов. Суммирование влияния изменения температуры от введения нескольких компонентов производится по правилам сложения векторов [22]. Тогда суммарное снижение температуры плавления для сплава заданного состава и температура плавления определяются как:

$$\Delta T_{\text{спл}} = \sqrt{\Delta T_2^2 + \Delta T_3^2 + \dots + \Delta T_{n-1}^2 + T_n^2}, \quad (2.1)$$

и соответственно:

$$\Delta T_{\text{пл}} = T_0 - \Delta T_{\text{спл}}. \quad (2.2)$$

Блок-схема алгоритма определения температур плавления представлена на рис. 2.2.

Входные данные:

- температура плавления основы сплава ΔT_A ;

Для упрощения ввода реализована база данных основных характеристик химических элементов, включающая информацию об атомном номере, атомной массе, плотности, температуре плавления вещества.

- температура ликвидус – солидус в зависимости от массовой концентрации по данным двойных диаграмм фазового равновесия (Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu, Pd-Cr, Pd-Co, Pd-In, Pd-Pt, Pd-Rh, Pd-Sn, Pd-W, Pd-Zn [9-11]);

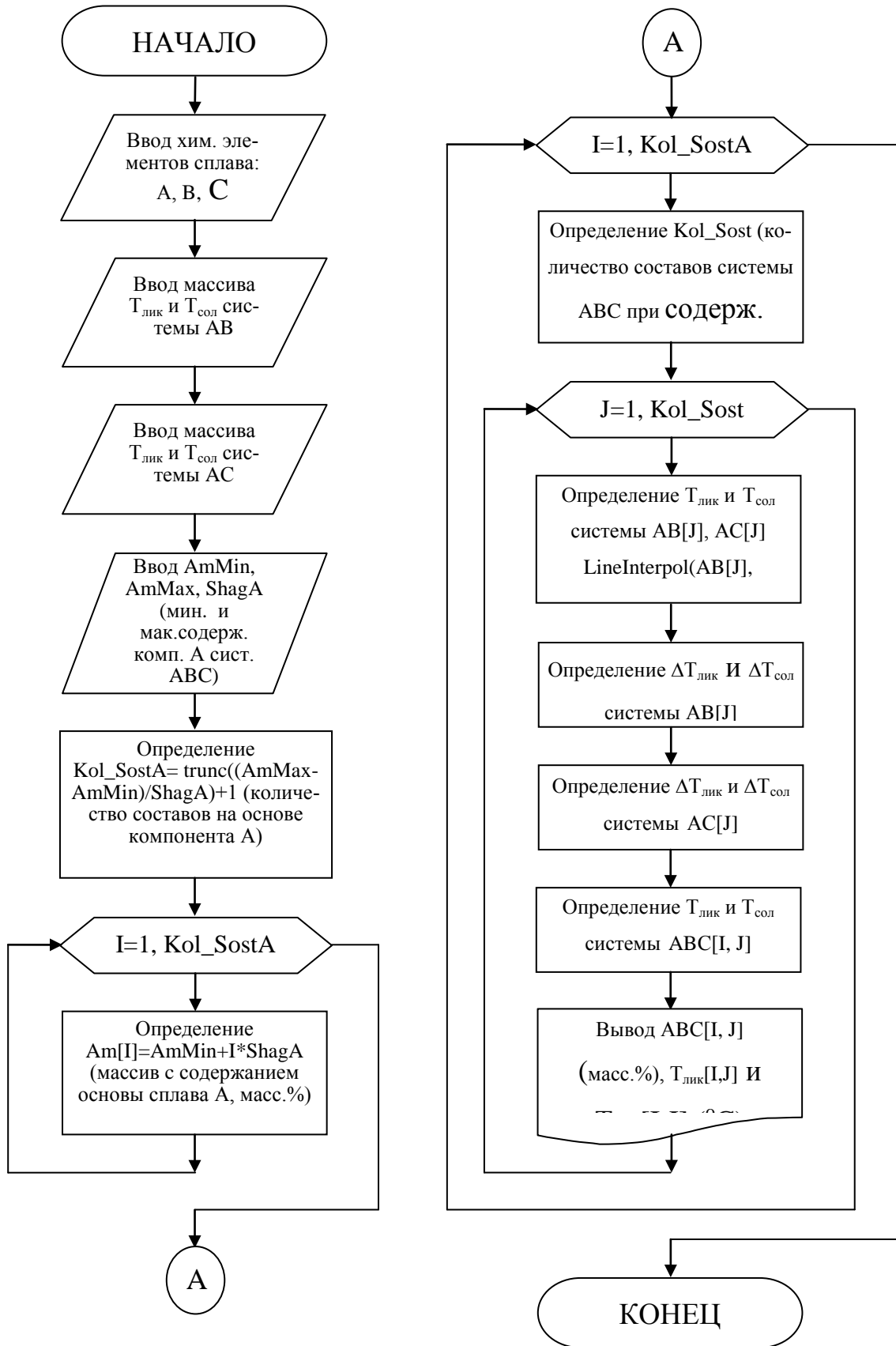


Рисунок 2.2 – Блок-схема определения температур ликвидус - солидус трехкомпонентной системы

Методика определения температуры плавления.

- 1 После ввода исходных данных определяем методом линейной интерполяции температуры ликвидус – солидус двухкомпонентных систем для искомым концентраций легирующих компонентов.
- 2 Определяем снижение температур легирующих компонентов, измеренные отдельно по температуре ликвидус и солидус двухкомпонентных диаграмм, рассчитанных в п.1., металла основы (А) с легирующими компонентами.
- 3 Определяем суммарное снижение температуры плавления для сплава заданного состава по формуле 2.1
- 4 Рассчитываем температуру плавления сплава $\Delta T_{\text{пл}}$ ликвидус и солидус по формуле 2.2.
- 5 Повторяем расчет с п.1 по п.4 для заданного интервала содержаний основы сплава и легирующих компонентов.

2.2 Политермические разрезы трехкомпонентных систем на основе палладия

Разработанное программное обеспечение для определения значений температур ликвидус и солидус позволило по результатам расчетов таких температур для ряда ПС, выбранных в определенном порядке, построить политермические разрезы тройных диаграмм ПС.

По разработанной методике и с применением соответствующего программного обеспечения выполнялись расчеты температур ликвидус и солидус для сплавов, лежащих в плоскости политермических разрезов тройных диаграмм: Pd-Cu-Ag; Pd-Cu-Au; Pd-Ag-Au; Pd-Cu-Al; Pd-Ag-Al; Pd-Au-Al при фиксированном содержании палладия, соответствующем 50, 85, 90 и 95 массовых процентов. Совокупности четырех политермических разрезов в каждой из указанных выше трехкомпонентных систем позволяют представить поверхности ликвидус и солидус соответствующих объемных представлений трехкомпонентных диаграмм. Аналогичные поверхности ликвидус и солидус могут быть построены для сечений четырехкомпонентных систем Pd-Au-Ag-Cu, Pd-Al-Ag-Cu, например, при фиксированных суммарных содержаниях двух компонентов, например, суммы палладия и

золота или палладия и алюминия, при изменении соотношения между оставшимися двумя компонентами (серебром и медью). Причем, число таких политермических сечений может быть очень большим, соответствующим каждому соотношению между палладием и золотом (палладием и алюминием) в составе основы, для которой могут быть построены множество политермических сечений, как и для трехкомпонентных систем. При этом, такие сечения также могут быть использованы для построения соответствующих поверхностей в пространственных сечениях диаграмм. Однако такие поверхности имеют больше иллюстративное значение, нежели практическое, поскольку количественные оценки температур плавления – кристаллизации легче выполнять непосредственно по политермическим разрезам и сечениям, чем по их пространственным совокупностям. Более того, математические представления и расчеты по программе «Polyterm» до предела уменьшают трудоемкость определения таких температур для каждого отдельного сплава, в том числе многокомпонентного, в связи с чем отпадает необходимость пространственных построений.

Необходимо, однако, помнить, что эти подходы можно применять лишь в относительно узких интервалах концентраций для сплавов, которые заведомо отвечают кристаллизации однофазных граничных твердых растворов в области, прилегающей непосредственно к чистому компоненту.

Далее в трех трехкомпонентных системах на основе палладия: Pd-Cu-Ag; Pd-Ag-Sn; Pd-Ag-Si для расчетов выбраны сплавы, располагающиеся на линиях концентрационного треугольника, параллельных стороне, противоположной палладию. Это означает, что анализируемые разрезы строятся при постоянных значениях содержания палладия в тройных сплавах: 50, 85, 90 и 95 % (по массе).

Для построения разрезов температуры ликвидус и солидус определялись для всех сплавов каждого разреза через один процент с построением соответствующих кривых.

На рис. 2.3 – 2.14 приведены построенные по результатам расчетов политермические разрезы в вышеприведенных системах при содержаниях палладия соответственно 50, 85, 90 и 95 процентов. На рис. 2.3 – 2.6 были построены по опи-

санной выше методике политермические сечения для сплавов системы Pd-Ag-Cu, с использованием расчетных значений температур ликвидус и солидус, представленные в табл. 2.1-2.4.

Таблица 2.1 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 95 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и меди

Содержание элемента, %		Температура, °С	
Ag(масс)	Cu	Ликвидус	Солидус
0	5	1514	1447
0,5	4,5	1517	1457
1	4	1521	1467
1,5	3,5	1524	1477
2	3	1527	1487
2,5	2,5	1530	1496
3	2	1532	1504
3,5	1,5	1533	1510
4	1	1534	1515
4,5	0,5	1533	1515
5	0	1531	1513

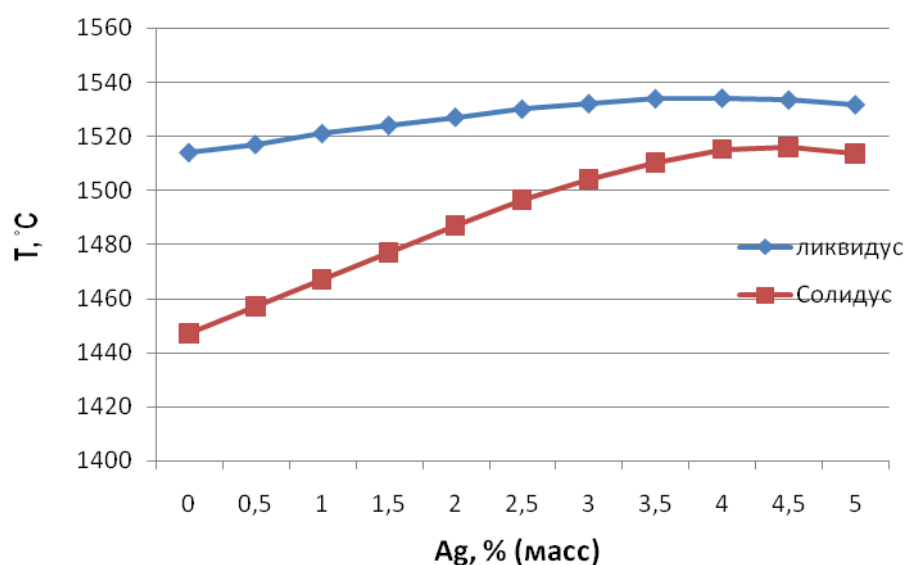


Рисунок 2.3 - Политермический разрез Pd-Ag-Cu с содержанием Pd 95%

Таблица 2.2 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 90 %Pd при изменяемых соотношениях серебра и меди

Содержание элемента, %		Температура, °C	
Ag(масс)	Cu	Ликвидус	Солидус
0	10	1476	1342
1	9	1483	1362
2	8	1490	1382
3	7	1497	1402
4	6	1503	1421
5	5	1508	1440
6	4	1512	1458
7	3	1515	1473
8	2	1515	1485
9	1	1514	1490
10	0	1510	1486

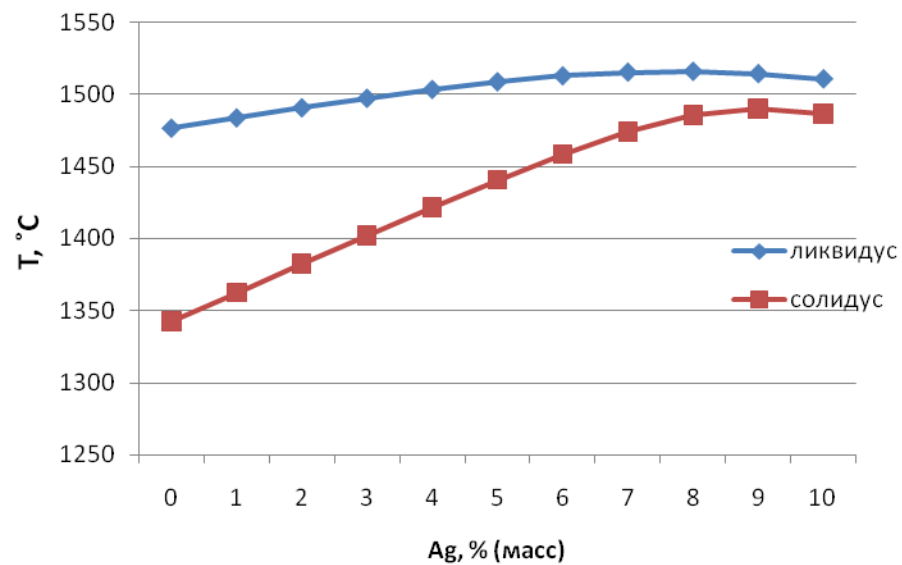


Рисунок 2.4 - Политермический разрез Pd-Ag-Cu с содержанием Pd 90%

Таблица 2.3 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 85 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и меди

Содержание элемента, %		Температура, °С	
Ag(масс)	Cu	Ликвидус	Солидус
0	15	1440	1244
1,5	13,5	1450	1272
3	12	1460	1301
4,5	10,5	1470	1329
6	9	1479	1358
7,5	7,5	1486	1386
9	6	1493	1412
10,5	4,5	1496	1436
12	3	1497	1455
13,5	1,5	1495	1463
15	0	1489	1459

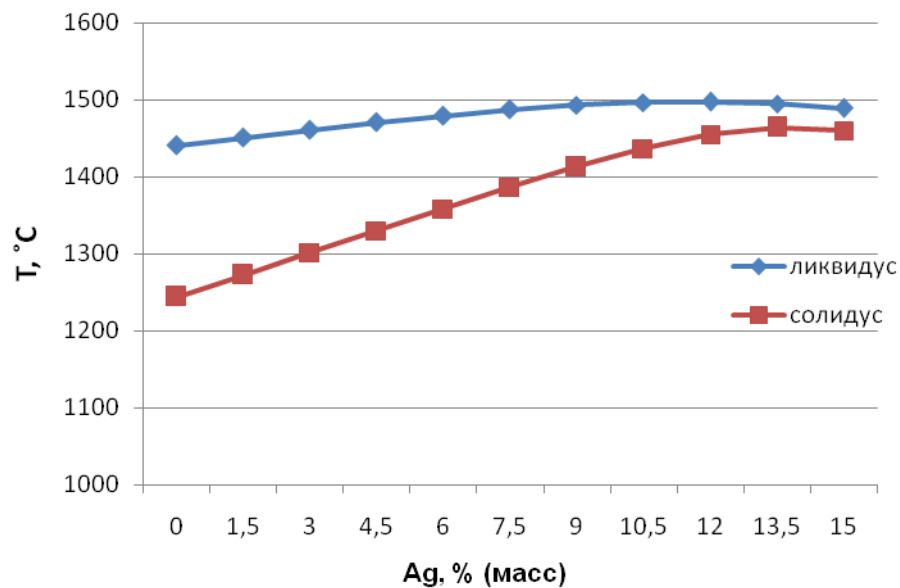


Рисунок 2.5 - Политермический разрез Pd-Ag-Cu с содержанием Pd 85%

Таблица 2.4 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 50 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и меди

Содержание элемента, %		Температура, °C	
Ag(масс)	Cu	Ликвидус	Солидус
0	50	1241,9	693
5	45	1265,21	759,32
10	40	1288,6	827,5
15	35	1311,6	898,3
20	30	1333,4	971,6
25	25	1352,8	1046,9
30	20	1376,9	1121,8
35	15	1376,2	1192,9
40	10	1372,5	1251,2
45	5	1363	1283,6
50	0	1339,6	1270,5

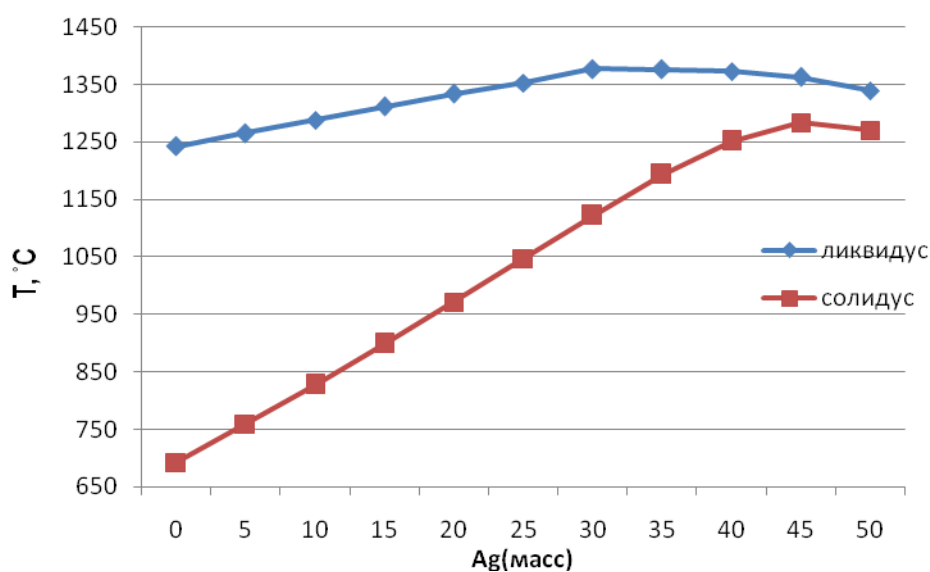


Рисунок 2.7 - Политермический разрез Pd-Ag-Cu с содержанием Pd 50%

Аналогично были построены по описанной выше методике политермические сечения для сплавов системы Pd-Ag-Sn, которые представлены на рисунках 2.7-2.8, с использованием расчетных значений температур ликвидус и солидус, представленные в таблицы 2.5-2.8.

Таблица 2.5 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 95 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и олова

Содержание элемента, %		Температура, °C	
Ag(масс)	Sn	Ликвидус	Солидус
0	5	1524	1436
0,5	4,5	1527	1448
1	4	1530	1459
1,5	3,5	1533	1470
2	3	1535	1481
2,5	2,5	1536	1491
3	2	1537	1499
3,5	1,5	1537	1507
4	1	1535	1512
4,5	0,5	1533	1514
5	0	1531	1513

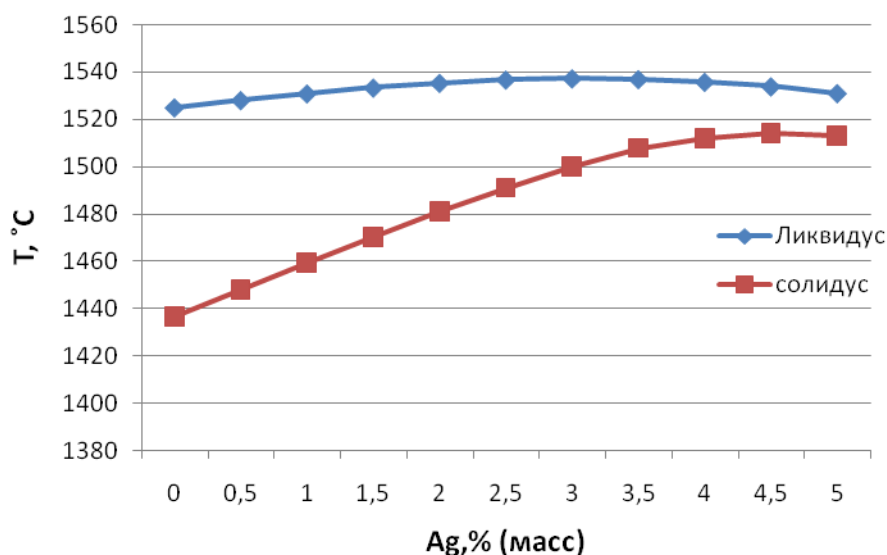


Рисунок 2.7 - Политермический разрез Pd-Ag- Sn с содержанием Pd 95%

Таблица 2.6 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 90% Pd при изменяемых соотношениях серебра и олова

Содержание элемента, %		Температура, °C	
Ag(масс)	Sn	Ликвидус	Солидус
0	10	1491	1316
1	9	1497	1340
2	8	1503	1363
3	7	1509	1386
4	6	1513	1408
5	5	1517	1430
6	4	1519	1450
7	3	1519	1468
8	2	1517	1481
9	1	1514	1488
10	0	1510	1486

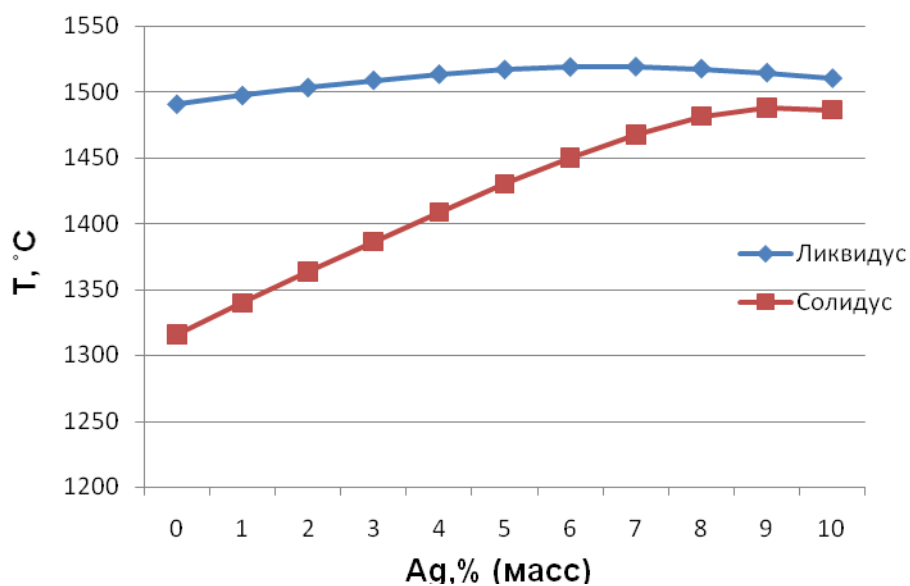


Рисунок 2.8 - Политермический разрез Pd-Ag- Sn с содержанием Pd 90%

Таблица 2.7 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 85 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и олова

Содержание элемента, %		Температура, °C	
Ag(масс)	Sn	Ликвидус	Солидус
0	15	1456	1194
1,5	13,5	1466	1230
3	12	1476	1266
4,5	10,5	1484	1301
6	9	1491	1335
7,5	7,5	1497	1368
9	6	1500	1399
10,5	4,5	1501	1427
12	3	1499	1449
13,5	1,5	1495	1461
15	0	1489	1459

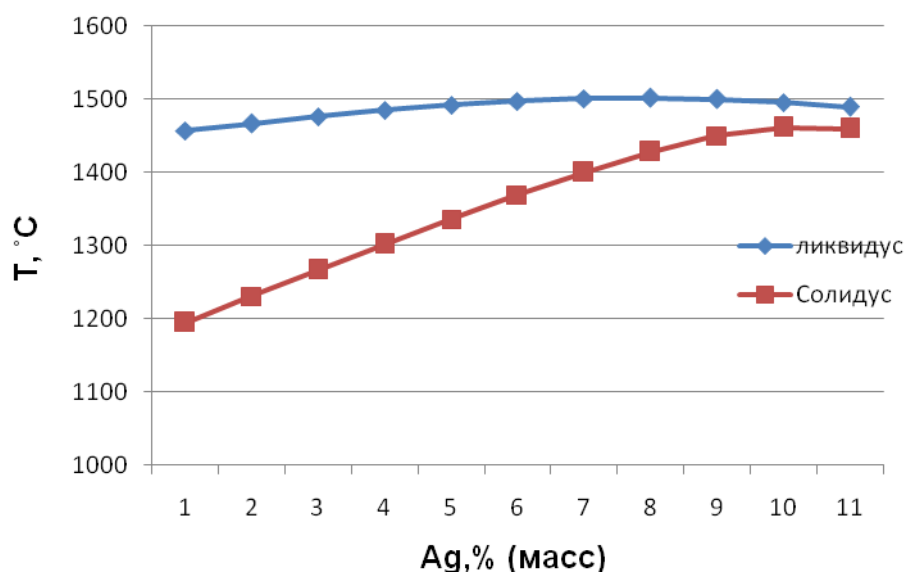


Рисунок 2.9 - Политермический разрез Pd-Ag- Sn с содержанием Pd 85%

Таблица 2.8 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 50 %Pd при изменяемых соотношениях серебра и олова

Ag(масс)	Sn	Ликвидус	Солидус
0	50	1206,3	303,2
5	45	1242,1	433,2
10	40	1275,6	561
15	35	1306,1	686,2
20	30	1332,4	808,2
25	25	1353,3	926
30	20	1367,2	1037,4
35	15	1372,7	1138,5
40	10	1369,4	1221,3
45	5	1357,8	1270,7
50	0	1339,6	1270,5

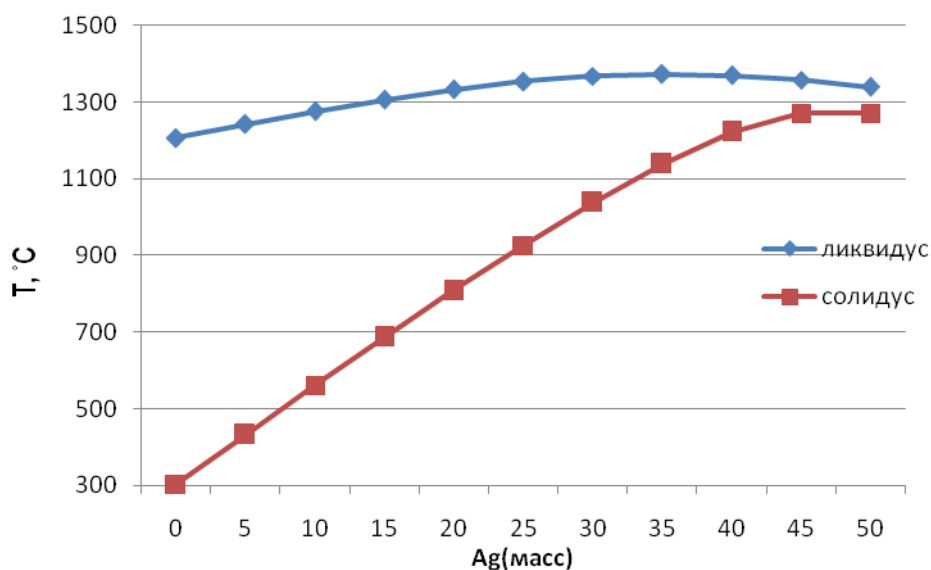


Рисунок 2.10 - Политермический разрез Pd-Ag- Sn с содержанием Pd 50%

Далее были построены по описанной выше методике политермические сечения для сплавов системы Pd-Ag-Si, которые представлены на рисунках 2.10-2.13, с использованием расчетных значений температур ликвидус и солидус, представленные в таблицах 2.9-2.12.

Таблица 2.9 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 95 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и кремния

Ag(масс)	Si	Ликвидус	Солидус
0	5	1440,6	1430,03
0,5	4,5	1450,4	1440,42
1	4	1460,3	1450,9
1,5	3,5	1470,5	1461,5
2	3	1480,8	1472,02
2,5	2,5	1491,21	1482,4
3	2	1501,6	1492,37
3,5	1,5	1511,7	1501,4
4	1	1521,2	1508,7
4,5	0,5	1528,68	1513,17
5	0	1531,6	1513,3

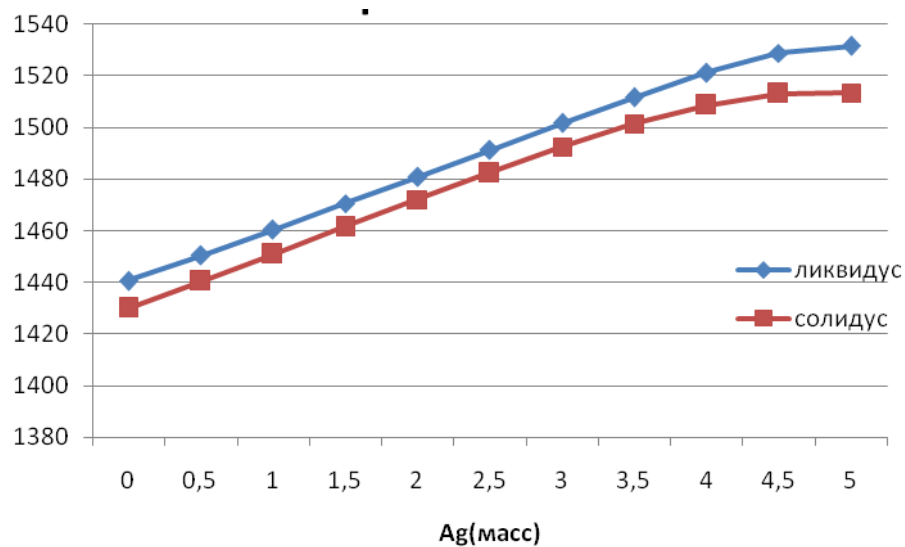


Рисунок 2.11 - Политермический разрез Pd-Ag- Si с содержанием Pd 95%

Таблица 2.10 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 90 %Pd при изменяемых соотношениях серебра и кремния

Ag(масс)	Si	Ликвидус	Солидус
0	10	1354,2	1335,3
1	9	1369,95	1352,2
2	8	1386,2	1369,7
3	7	1403,2	1387,7
4	6	1420,7	1406,3
5	5	1438,8	1425,13
6	4	1457,3	1443,8
7	3	1475,8	1461,7
8	2	1493,3	1477,02
9	1	1506,8	1486,7
10	0	1510,62	1486,62

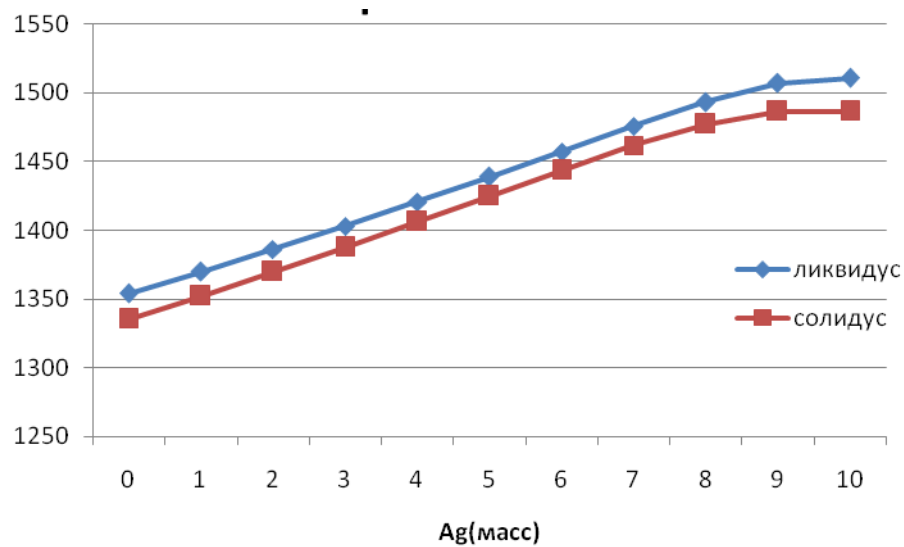


Рисунок 2.12 - Политермический разрез Pd-Ag- Si с содержанием Pd 90%

Таблица 2.11 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 85 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и кремния

Ag(масс)	Si	Ликвидус	Солидус
0	15	1284,89	1259,019
1,5	13,5	1304,13	1279,88
3	12	1324,46	1301,8
4,5	10,5	1345,95	1324,9
6	9	1368,62	1349,03
7,5	7,5	1392,45	1374,05
9	6	1417,27	1399,5
10,5	4,5	1442,53	1424,48
12	3	1466,7	1446,5
13,5	1,5	1485,4	1460,07
15	0	1489,4	1459,8

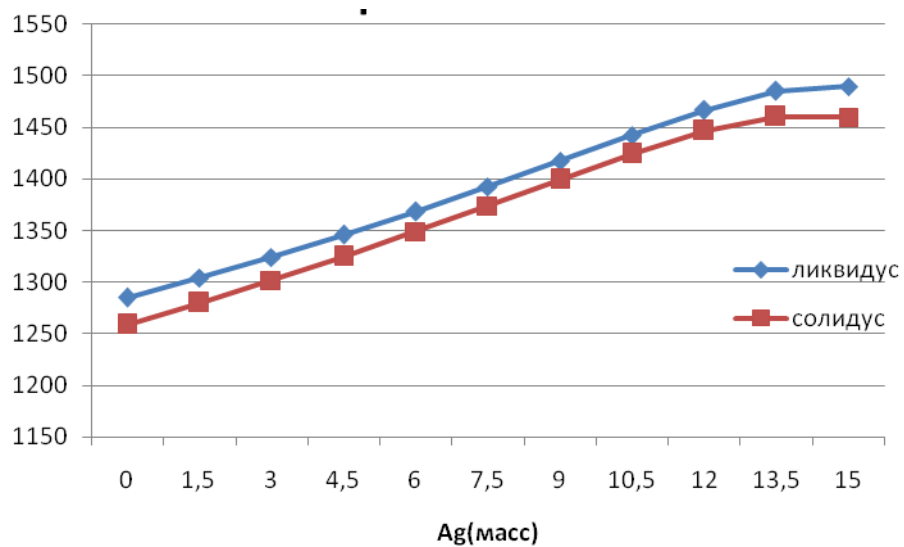


Рисунок 2.13 - Политермический разрез Pd-Ag- Si с содержанием Pd 85%

Таблица 2.12 - Расчетные значения температур ликвидус и солидус для тройных сплавов, содержащих 50 % Pd при изменяемых соотношениях серебра и кремния

Ag(масс)	Si	Ликвидус	Солидус
0	50	1025,4	973,46
5	45	1048,47	998,52
10	40	1075,3	1026,53
15	35	1103,5	1057,9
20	30	1136,57	1093,26
25	25	1174,11	1132,88
30	20	1216,6	1176,83
35	15	1263,7	1223,87
40	10	1312,4	1268,8
45	5	1349,7	1295,68
50	0	1339,6	1270,5

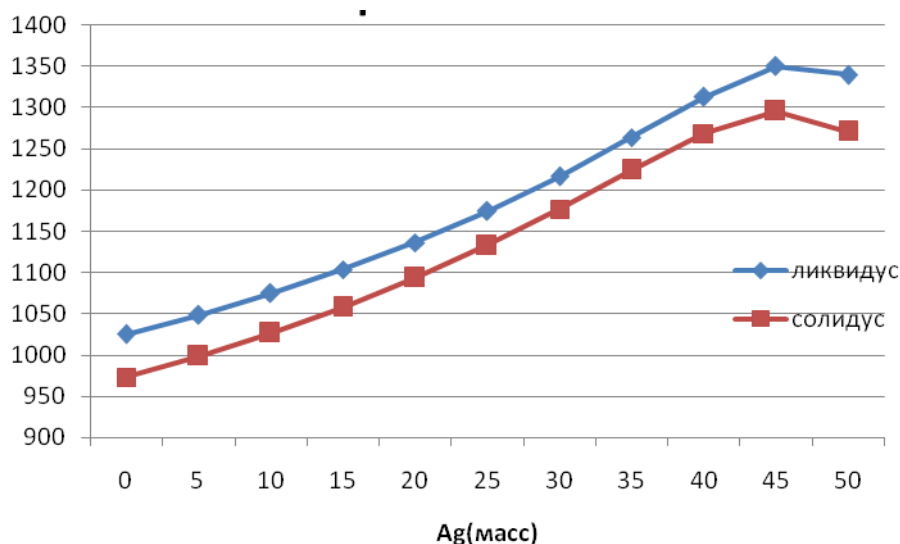


Рисунок 2.14 - Политермический разрез Pd-Ag- Si с содержанием Pd 50%

Проверка погрешности расчетов температур ликвидус и солидус и политермических сечений может быть осуществлена методами микроструктурного и dilatометрического анализов. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) в исследуемых сплавах были определены фазовые превращения, сопровождающиеся термическими эффектами. Зарегистрированные термограммы - кривых нагрева и охлаждения, приведены в приложении А.

Сравнивая критические точки на термограммах с температурами ликвидус и солидус сплавов, приведенными на политермических разрезах и в соответствующей

щих им таблицах, видно, что рассчитанные температуры солидус близки к расчетным, а температуры ликвидус отличаются на $20\div 40$ °С, что, очевидно, связано с более неравновесным фазовым превращением, происходящем в области ликвидуса.

Следует отметить, что из всех вводимых в палладий легирующих элементов наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС оказывает кремний. Введение его в сплав дает поверхность диаграммы в палладиевом углу с очень малым интервалом кристаллизации (рисунки 2.11-2.14). Система палладий-кремний характеризуется отсутствием взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, но она представляет [5] чрезвычайный интерес для получения аморфных ПС быстрой закалкой. Поскольку в данной работе ставится вопрос разработки составов литейных палладиевых сплавов, используемых для ювелирных изделий небольших сечений, то применение кремния в качестве компонента может быть целесообразно. Однако введение кремния должно быть в небольших количествах для того, чтобы он не выделился в виде эвтектики Pd+Pd₅Si [14].

2.3 Разработка математической модели определения прочностных свойств для многокомпонентных палладиевых сплавов

Определение микротвердости трех- и многокомпонентных палладиевых сплавов проводили на основании анализа изменения микротвердости двойных систем на основе палладия с учетом упрощения, что микротвердость является линейной функцией концентрации в области сравнительно малых концентраций ($5\div 10\%$) [23]. Указанные зависимости представляют собой начальные участки, прилегающие к чистым компонентам на кривых зависимости микротвердости от состава в системе с непрерывным рядом твердых растворов. Правило аддитивности в применении к случаю многокомпонентных систем сформулировано следующим образом: численное значение приращения микротвердости многокомпонентного твердого раствора равно сумме приращений микротвердости при образовании соответствующих двойных твердых растворов, т.е.

$$\Delta HV = \sum_1^{i=n} \Delta HV_i. \quad (2.3)$$

где ΔHV - приращение микротвердости многокомпонентного твердого раствора (аддитивное свойство);

ΔHV_i - приращение микротвердости при растворении компонента i

Примем в первом приближении независимость упрочняющего действия одного легирующего компонента от другого. Исходя из допущения линейности концентрационной зависимости микротвердости в соответствующих двойных системах, можно написать:

$$\Delta HV = \sum_1^{i=n} K_i C_i. \quad (2.4)$$

где K_i - угловой коэффициент зависимости микротвердости от состава C_i при образовании двойного раствора компонентом i .

Микротвердость многокомпонентного твердого раствора определим из уравнения [23] с учетом (3.4) получим:

$$HV = HV_0 + \Delta HV = HV_0 + \sum_1^{i=n} K_i C_i, \quad (2.5)$$

где HV_0 - микротвердость растворителя.

В таблице 2.13 приведены значения рассчитанных угловых коэффициентов, отвечающих прямолинейным участкам кривых микротвердость - состав в соответствующих двойных системах на основе палладия по данным [14].

Таблица 2.13 – Угловые коэффициенты K_i , зависимости микротвердости от состава для двойных систем на основе палладия

Система	K_i
Pd-Si	24,0625
Pd-Cr	11,0
Pd-Cu	0,7709
Pd-Ag	3,8838
Pd-Sn	4,1806
Pd-Au	0,85

Блок-схема алгоритма определения микротвердости трехкомпонентных систем ПС представлена на рис. 2.15 .

Входные данные:

- микротвердость основы моделируемых сплавов, $HV_{Pd} = 48$ МПа ;
- угловые коэффициенты K_i , зависимости микротвердости от состава для двойных систем на основе палладия (табл. 2.1).

Методика определения микротвердости многокомпонентных систем.

- 1) Определяем атомные массы легирующих компонентов.
- 2) Определяем микротвердости многокомпонентной системы по формуле 2.5.
- 3) Повторяем расчет по пунктам 1 и 2 для заданного интервала содержаний основы сплава и легирующих компонентов.

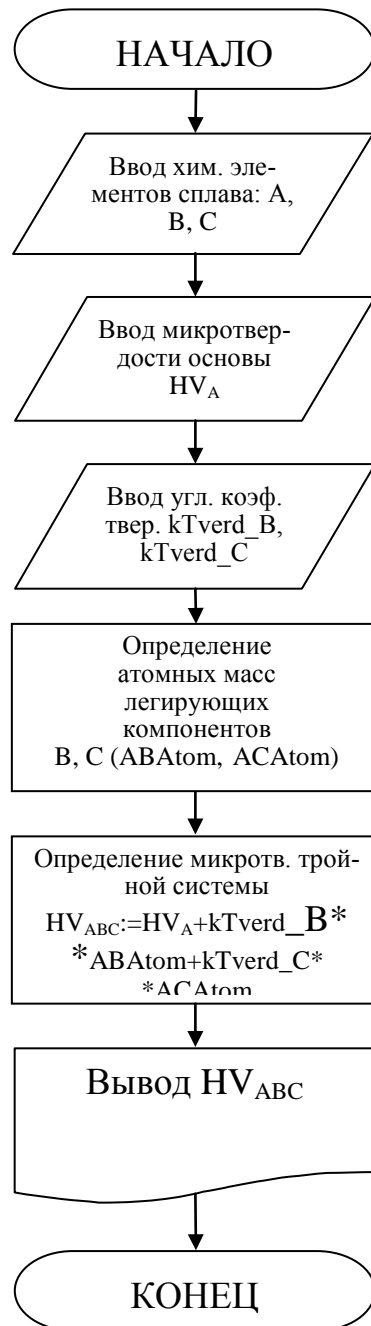


Рисунок 2.15 – Блок-схема определения микротвердости трехкомпонентной системы

2.4 Программный комплекс формирования банка данных литейных свойств палладиевых сплавов

На основе предложенных методик и алгоритмов на кафедре «Литейное производство» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» разработан программный продукт «Polytermo» на языке программирования Object Pascal. Структурная схема программы представлена на рисунке 2.16.

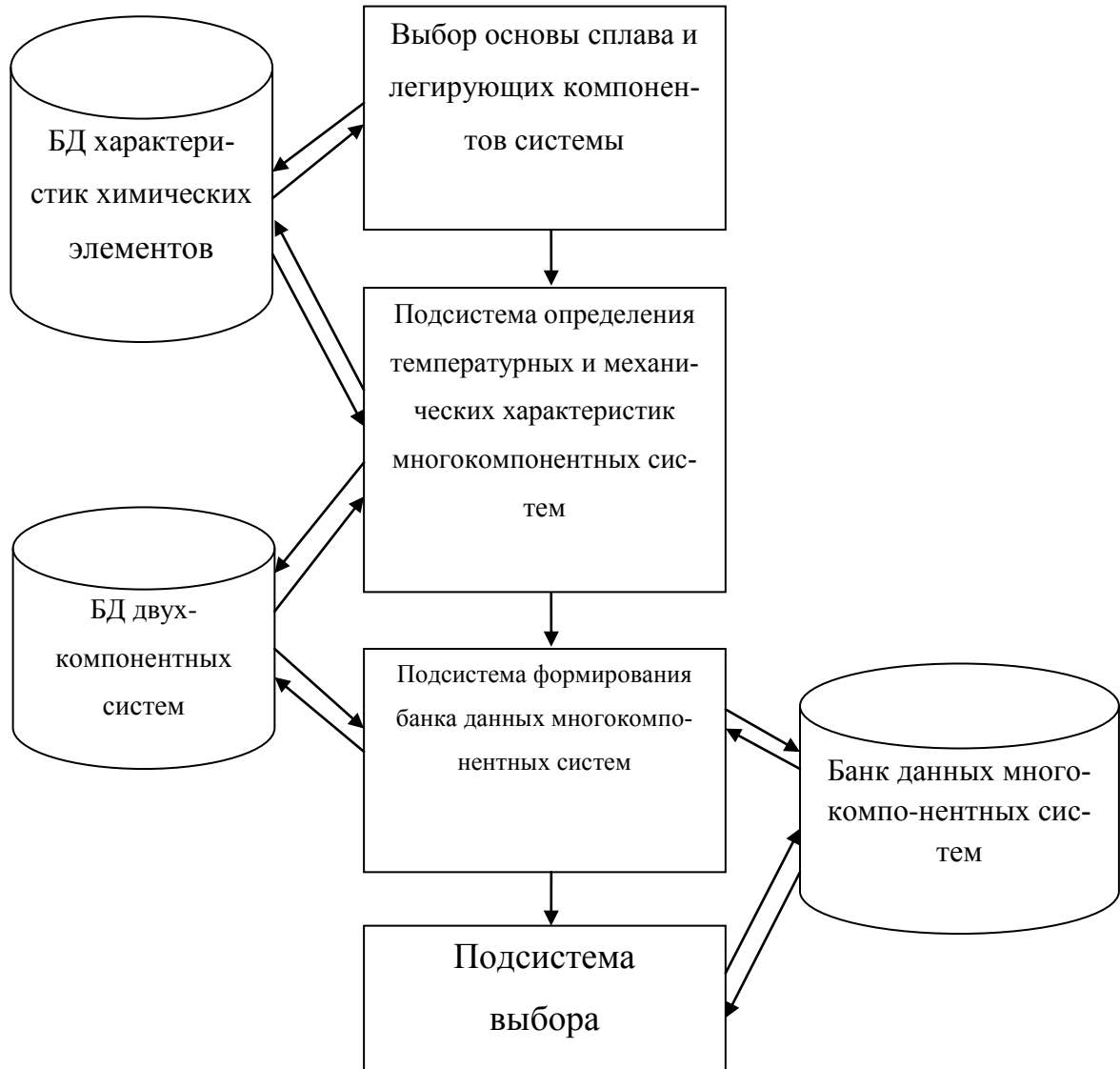


Рисунок 2.16 – Структурная схема программы Polytermo

Результаты расчета сохраняются в банке данных для дальнейшего анализа по заданным критериям. На данное программное обеспечение получено свидетельство № 2015660623 [119]. Работа программы «Polytermo» представлена в Приложении Б.

Банк данных, созданный для трехкомпонентной системы Pd-Ag-Si, содержание Pd-95%, с критериями выбора: ΔT больше 20°C , но меньше 60°C ; температура ликвидуса меньше 1550°C ; микротвердость больше 100, но меньше 160 HV, представлен на рис. 2.17.

Код	A	B	C	D	ValueA	ValueB	ValueC	ValueD	Tliq	Tsol	deltaT	HV
92	Pd	Ag	Si		95	4.55	0.45	0	1515.78223156957	1456.71854556669	59.0636860028784	135.96543955155
93	Pd	Ag	Si		95	4.6	0.4	0	1519.24386637433	1463.30837368946	55.9354926848707	131.7046294556
94	Pd	Ag	Si		95	4.65	0.35	0	1522.52310201164	1469.88997828694	52.6331237246933	127.431522977464
95	Pd	Ag	Si		95	4.7	0.3	0	1525.54652610133	1476.46335919343	49.0831669078961	123.146069088821
96	Pd	Ag	Si		95	4.75	0.25	0	1527.92912971258	1483.0285162432	44.900613469379	118.84821647867
97	Pd	Ag	Si		95	4.8	0.2	0	1529.4063513921	1489.58544927054	39.8209021215571	114.537913551371
98	Pd	Ag	Si		95	4.85	0.15	0	1530.61185261981	1496.13415810971	34.4776945100965	110.215108424665
99	Pd	Ag	Si		95	4.9	0.1	0	1531.49440942686	1502.67464259498	28.8197668318724	105.879748927686
100	Pd	Ag	Si		95	4.95	0.05	0	1532.00785066954	1509.20690256062	22.8009481089188	101.531782598948

Рисунок 2.17 – Банк данных с отфильтрованными данными в виде таблицы Microsoft Access

2.5 Выбор легирующих компонентов и анализ диаграмм состояния двойных систем

Уровень литейных свойств определяется составом сплава и технологическими режимами литья. К основным литейным свойствам относят: жидкотекучесть, усадку и связанные с ней горячеломкость и склонность к образованию усадочных пустот, а также макроликвацию.

Жидкотекучесть характеризует способность расплава заполнять литейную форму. Жидкотекучесть – типичное технологическое свойство, поскольку сильно зависит от методики и условий проведения экспериментов по ее оценке, в первую очередь от температуры литья и формы, металлоstaticеского напора и др. Все эти факторы влияют на жидкотекучесть через физические свойства расплава (вязкость, поверхностное натяжение) и формирующуюся в процессе затвердевания структуру [16, 24].

В работе [16] установлены четкие связи между литейными свойствами сплавов и характером взаимодействия компонентов в сплавах (типом диаграммы состояния).

Во время охлаждения расплава в период кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и последующего охлаждения в твердом состоянии происходит уменьшение объема (объемная усадка) и, следовательно, сокращение линейных размеров отливки (линейная усадка). Особенно важное значение для качества отливки имеет усадка в период кристаллизации, приводящая к образованию усадочных пустот и возникновению усадочных напряжений в результате действия которых могут образовываться горячие (кристаллизационные) трещины.

Большая часть литейных свойств зависит от эффективного температурного интервала кристаллизации сплава: чем больше интервал кристаллизации, тем меньше жидкотекучесть сплава, тем больше он склонен к образованию рассеянной усадочной пористости и горящих трещин [16, 53].

Разработка легирующих комплексов для новых сплавов на основе палладия должна учитывать закономерности влияния на литейные свойства химического состава и структуры сплавов.

В работах А.А. Бочвара указывается, что усадка отливки при кристаллизации возможна не при любой температуре, а только после образования кристаллического каркаса во всем её объеме. В общем случае такой жесткий каркас образуется внутри интервала кристаллизации (иногда это происходит только при температуре солидуса). Количество твердой фазы, необходимое для образования кристаллического каркаса, зависит от формы кристаллов.

Учитывая вышеизложенное и существующие в ГОСТ-30649 – 99 [13] составы палладиевых сплавов, используемые для ювелирных изделий, предлагается провести анализ фазового и структурного состояния сплавов на основе палладия различных легирующих комплексов (таблица 3.6).

Для сплавов № 5 - 8, соотношение серебра и меди принято в эвтектическом соотношении с целью уменьшения интервала кристаллизации, что существенно улучшает как литейные, так и технологические свойства сплавов.

Добавки олова в некоторые сплавы сделаны с целью исследования его влияния на интервал кристаллизации и цветовую гамму сплавов. Несмотря на низкую температуру плавления ($232\text{ }^{\circ}\text{C}$), температура его кипения очень высока (2595°C), что не позволит олову испариться при температуре плавления сплава. Введение олова в количестве 20% в экспериментальный сплав № 9 принято с целью максимального снижения температуры плавления сплава.

В диаграммах состояния палладий-медь и палладий-серебро наблюдается простейший тип взаимодействия между компонентами, когда они неограниченно растворяются как в жидком, так и твердом состоянии, а в диаграмме палладий-

олово [9 - 11] примерно до 18 % Sn наблюдается область гомогенности в твердом состоянии.

Диаграмма состояния палладий-кремний [9-11] в палладиевом углу представляет эвтектику, температура которой составляет 798 °С. По литературным данным легирование палладия кремнием сопровождается сильным повышением твердости [8] и охрупчиванием сплава.

В работе [10] сделана попытка описать равновесие в трехкомпонентных и более сложных системах, ограничив области в таких многокомпонентных системах только приграничными твердыми растворами на основе палладия.

Для качественной оценки структурного состояния и ориентировочных значений критических температур ликвидуса и солидуса многокомпонентных сплавов используются диаграммы состояния двухкомпонентных систем. В литературных источниках точного решения суммирования эффектов легирования каждым новым легирующим элементом на положение критических точек не приводится. В настоящей работе рассчитано и показано как влияют легирующие элементы на ликвидус и солидус ПС.

Из всех вводимых в палладий легирующих элементов максимальное влияние на литейные свойства оказывает кремний. Хотя система палладий-кремний характеризуется отсутствием взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, она представляет [8] чрезвычайный интерес для получения аморфных сплавов быстрой закалкой. Поскольку в данной работе ставится вопрос разработки составов литейных палладиевых сплавов, используемых для ювелирных изделий, которые обычно делают не больших сечений, то применение кремния в качестве компонента может быть целесообразно. Однако введение кремния должно быть в небольших количествах, для того чтобы он не выделился в виде эвтектики Pd+Pd₅Si [14].

Анализ имеющихся сведений о принципах создания сплавов в виде припоев, характеризующихся высокой способностью растекаться по поверхности паяемых изделий, иметь сравнительно низкую температуру плавления, обеспечивать хорошую физико-химическую связь между паяемыми поверхностями и припоем,

показывает, что такие сплавы могут быть созданы в системах, имеющих эвтектический характер плавления и кристаллизации.

Кроме того, требования, предъявляемые к ювелирным изделиям, не позволяют выйти по химическому составу за пределы марочной концентрации основного компонента (палладия), что существенно сужает рамки поиска эвтектических систем, которые смогли бы быть использованы для припойных сплавов.

Металлическое состояние припоев, которые предназначены для пайки палладиевых сплавов, должны также обладать всеми теми свойствами, которые предъявляются к ювелирным сплавам в целом. Поэтому, при создании новых припоев следует учитывать такие требования, как технологичность их в процессах литья, способность к пластической деформации, обеспечивающая возможность получения припоев в виде тонких фольг, проволоки и др. Создание таких материалов должно основываться, в том числе, и на обычных подходах, используемых при создании сплавов, с рассмотрением фазовых равновесий и соответствующих диаграмм состояния палладия с элементами, которые могут выступать в качестве легирующих компонентов и примесей.

В системах палладия нет ни одного вещества, которое бы образовывало эвтектическую систему между пластичными фазовыми составляющими без образования интерметаллидных соединений.

Создание марочного состава припоев следует вести в направлении использования дополнительного легирования палладия такими легирующими компонентами, которые образуют с палладием непрерывные твердые растворы, а с третьим и, возможно, четвертым – легкоплавкие эвтектические системы без участия или с минимальным участием интерметаллидных соединений.

Наиболее сильно понижает температуру плавления в сплавах с палладием алюминий [9-11]. Его также можно рассматривать как потенциальную добавку к сплавам. Однако ограничением для этого компонента становится его высокое сродство и высокая реакционная способность при взаимодействии с палладием, золотом и другими компонентами, вызывающая образование устойчивых интерметаллидов, ухудшающих пластические свойства сплавов.

В качестве эвтектикообразующих компонентов целесообразно в первую очередь испытать такие элементы, как кремний и бор. Все эти компоненты вблизи палладия образуют эвтектические системы, которые могут внести дополнительный вклад в снижение температуры плавления припойного сплава.

Особенностью рассматриваемых систем является достаточно далекое положение точек эвтектики от состава интерметаллидных фаз, что позволит получить в составе сплавов большую долю пластичной структурной составляющей – твердого раствора на основе палладия [9-11].

Диаграмма фазового равновесия палладий – бор [9-11], показывает, что эвтектика образуется при содержании бора 3,1 % по массе, а температура эвтектического превращения равна 1065 °С.

Таким образом, припойные сплавы на этой основе целесообразно создавать при массовом содержании бора от 2,2 до 3,1 % по массе. При меньших содержаниях не будет образовано эвтектических структур, при большем содержании будут возникать хрупкие бориды палладия.

2.6 Банк данных по химическому составу и параметрам кристаллизации для палладиевых сплавов

Для определения адекватности работы программного комплекса Polytermo было проведено сопоставление температур ликвидус и солидус, а также сопоставление микротвердости сплавов с экспериментальными, уже известными данными, полученными из ГОСТ 30649-99 [13]. Данное сопоставление показало полное соответствие полученных данных с ранее известными, что доказывает корректную работу данного программного комплекса (таблица 2.14). В результате сравнения литературных данных с расчетными была выявлена погрешность, максимальное значение которой составило не более 10%.

Таблица 2.14 – Сопоставление полученных результатов расчетов с другими данными из литературных источников и ГОСТ 30649-99.

№	Марка	Температура плавления, (интервал), °С	Твердость HV, МПа	Температура плавления, (интервал), °С	Твердость HV, МПа	Литературный источник
		расчетные		литературные		
1	ПдСрКрЦМ 500-305-0,8-0,3	770-1339	207	915-1050	-	[13]
2	ПдМКр 850-12	807-1164	164	820-1125	-	[13]
3	ПдИнМ 900-5	1467-1506	120	1450-1500	80	[13]
4	ПдМКр 900-8,5	813-1350	128	820-1250	-	[13]
5	ПдСрМ 950-25	1503-1530	108	1500-1520	95	[13]
6	ПдСрН 500-450	1287-1350	174	1200-1210	160	[13]
7	ПдСрН 850-130	1448-1488	153	1420-1500	125	[13]

На основании вышеизложенного был создан банк данных на ПС с различным содержанием легирующих элементов. Далее из данного банка данных были отобраны составы ПС с фиксированными значениями компонента основы (А) и легирующими компонентами В, С и D, находящимися в интервалах, удовлетворяющих условиям поиска по необходимым критериям для достижения высоких эксплуатационных и технологических свойств, а именно ПС, имеющие наименьшее ΔT и микротвердость, равную $110 \div 130$ HV для высокопробных и $180 \div 200$ HV для 500й пробы (таблицы 2.15 и 2.16).

Таблица 2.15 – Высокопробные ПС, выбранные из банка данных

Композиция	Компонент А	Компонент В	Компонент С	Компонент D
Pd-Ag-Cu-Sn	95	1-3,5	0,5-1,0	0,5-1,0
Pd-Ag-Cu-Sn	90	2,2-4,0	2,7-3,0	2,5-3,0
Pd-Ag-Sn	95	2-3,6	0,4-3	-
Pd-Ag-Sn	90	2,3-5,0	5,0-7,7	-
Pd-Ag-Cu	95	2,5-3,3	1,7-2,5	-
Pd-Ag-Cu	90	4,6-8,1	1,9-5,4	-
Pd-Ag-Cu-Sn	95	2,3-4,0	1,0-3,0	0,7-2,7
Pd-Ag-Cu-Sn	90	2,0-6,2	3,1-6,0	0,7-4,0
Pd-Cu-Si	95	4,0-4,9	0,1-1,0	-
Pd-Cu-Si	90	9,7-10,0	0,3-1,0	-
Pd-Ag-Si	95	4,2-4,9	0,1-0,8	-
Pd-Ag-Si	90	8,7-9,7	0,3-1,3	-

Таблица 2.16 – ПС 500-й пробы, выбранные из банка данных

Композиция	Компонент А	Компонент В	Компонент С	Компонент D
Pd-Ag-Sn	50	25-35	15-25	-
Pd-Ag-Cu	50	40-45	5-10	-
Pd-Ag-Cu-Sn	50	40-45	5-8	1-2
Pd-Ag-Cu	50	40-45	5-10	-
Pd-Ag-Si	50	45-50	0-5	-
Pd-Cu-Si	50	45-50	0-5	-
Pd-Ag-Cu-Si	50	20-40	10-20	0-5

Ввиду того, что палладий достаточно дорогостоящий металл, проведение активных экспериментов со всеми возможными составами ПС представляло определенные трудности. Поэтому для выбранных составов ПС из табл. 2.4 и 2.5 были выполнены дополнительные уточняющие расчеты по среднему и крайним значениям легирующих элементов. В результате этих расчетов были окончательно выбраны ПС, представленные в табл. 2.17.

Таблица 2.17 – Составы многокомпонентных литейных ПС, их расчетные температуры плавления и кристаллизации, и микротвердость

№п/п	Содержание элемента, %					Температура, °С		Микротвердость, HV, МПа
	Pd	Cu	Ag	Sn	Si	Ликвидус	Солидус	
Сплав №1	90	4	3	3	-	1515	1442	115
Сплав №2	95	3	1	1	-	1529	1485	117
Сплав №3	90	-	5	5	-	1517	1430	124
Сплав №4	95	-	2	3	-	1535	1480	116
Сплав №5	95	2	3	-	-	1532	1505	112
Сплав №6	90	4	6	-	-	1512	1458	118
Сплав №7	95	1,5	2,5	1	-	1537	1509	126
Сплав №8	90	3,4	5,6	1	-	1517	1468	118
Сплав №9	95	4,8	-	-	0,2	1517	1451	110
Сплав №10	90	9,6	-	-	0,4	1479	1456	115
Сплав №11	95	-	4,8	-	0,2	1532	1514	111
Сплав №12	90	-	9,7	-	0,3	1512	1488	120
Сплав №13	50	-	30	20	-	1367	1337	186
Сплав №14	50	4,9	45	-	0,1	1363	1284	190
Сплав №15	50	4,2	45	1	0,08	1362	1289	182
Сплав №16	50	9,8	40	-	0,2	1375	1304	189

Результаты исследования технологических и потребительских свойств выбранных литейных ПС согласно химическому составу, указанными в таблице 2.17, представлены в главе 4 настоящей работы.

Использование палладия в отечественной ювелирной промышленности затруднено отсутствием технологичных припоев на его основе, соответствующих марочному составу ювелирных ПС. Поэтому следующая задача, решаемая в настоящем исследовании, была связана с разработкой новых технологичных припоев для ювелирных ПС, которая решалась по тому алгоритму и методике, что и для разработки литейных ПС.

Как и для литейных ПС, для припоев ювелирных ПС были сформирован банк данных на разрабатываемые сплавы, содержащие различные легирующие элементы. Из банка данных были отобраны составы с фиксированными значе-

ниями компонента основы А и легирующих компонентов В, С и D, находящиеся в интервалах удовлетворяющих условиям поиска по необходимому критерию по наименьшей температуре плавления и с минимальным ΔT (табл. 2.18).

Таблица 2.18 – Выбранные диапазоны составов припойных сплавов 850-й пробы, выбранные из банка данных

Композиция	Компонент А	Компонент В	Компонент С	Компонент D
Pd-Ag-Al	85	8,3-13,5	1,5-6,7	-
Pd-Ag-Si	85	10,0-14,0	1,0-5,0	-
Pd-Ag-Au-Si	85	4,5-11,4	3,7-7,9	1-2,5
Pd-Ag-B	85	11,5-14,3	0,7-3,5	-

Следует отметить, что пробность в припойных сплавах для ювелирных ПС была принята равной 850-й в соответствии с требованиями ОАО «Красцветмет». Далее для проведения дальнейших исследований было отобрано семь припойных сплавов, химический состав которых представлен в табл. 2.19.

Таблица 2.19 – Составы многокомпонентных припойных сплавов на основе палладия, их расчетные температуры плавления и кристаллизации, и микротвердость

№ п/п	Содержание элемента, %							Температура, °С		Микро твердость, HV, МПа
	Pd	Ag	Au	Al	Cu	Si	B	Ликвидус	Солидус	
Сплав №1	85	12	-	3	-	-	-	1346	1302	170
Сплав №2	85	12,8	-	-	-	2,2	-	1078	1015	164
Сплав №3	85	9	4,5	-	-	1,5	-	988	961	153
Сплав №4	85	6,5	6,5	-	-	2,2	-	1089	1070	182
Сплав №5	85	-	-	-	11,5	-	3,5	1201	1183	244
Сплав №6	85	-	-	-	12	-	3	1280	1253	257
Сплав №7	85	-	-	-	13	-	2	1285	1260	236

Сравнивая критические точки на дереватограмах с температурами ликвидус и солидус ПС, приведенными на политермических разрезах и в соответствующих

им таблицах, видно, что рассчитанные температуры солидус близки к расчетным, а температуры ликвидус отличаются на $20\div 40$ °С, что, очевидно, связано с более неравновесным фазовым превращением, происходящем в области ликвидуса.

Окончательное решение, о составе разрабатываемых ПС, можно принять по их технологическим, механическим и органолептическим свойствам, которые были определены в главе 4.

2.7 Выводы

1. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований были выбраны математические модели для определения следующих физических характеристик палладиевых сплавов:

- критических температур многокомпонентных палладиевых сплавов;
- микротвердости для тройных и более сложных твердых растворов.

2. На основе разработанных методик и алгоритмов разработано программное обеспечение «Polytermo», которое позволяет определить критические температуры трех- и четырехкомпонентных систем и провести выбор рациональных составов сплавов.

3. С помощью разработанного программного обеспечения для трехкомпонентных систем на основе палладия – Pd-Cu-Ag; Pd-Ag-Sn; Pd-Ag-Si – были построены политермические разрезы с содержанием палладия 50, 85, 90 и 95 % (по массе).

4. Кремний из всех исследуемых легирующих элементов оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно снижая интервал кристаллизации. Однако введение кремния должно быть в небольших количествах, для того, чтобы он не выделился в виде эвтектики Pd+Pd₅Si.

5. Впервые был сформирован банк данных на следующие многокомпонентные системы:

- литейные: Pd-Ag-Cu, Pd-Ag-Sn, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-Sn, Pd-Cu-Si, Pd-Ag-Cu-Sn, Pd-Ag-Cu-Si;
- припойные: Pd-Ag-Al, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-B, Pd-Ag-Au-Si.

6. На основе критериев для достижения высоких эксплуатационных и технологических свойств ПС установлены рациональные составы многокомпонентных ПС.

ГЛАВА 3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

3.1 Методика приготовления палладиевых сплавов и отбора образцов от слитков

Основной отличительной особенностью плавильно-литейного передела ПС в отличие от других платиноидов является обязательное проведение плавки в вакууме или защитной среде инертного газа (аргона). Это связано, с тем, что палладий, как основа сплава, активно поглощает водород, а другая основная серебряная компонента сплава - кислород. Поэтому при застывании ПС выделяющиеся водород и кислород образуют водяные пары, что может привести к образованию газовой пористости. Также плавку следует проводить только в тиглях из диоксида циркония и избегать взаимодействия расплава с графитом, так как углерод растворяется в ПС, а при охлаждении выделяется по границам кристаллитов, вызывая охрупчивание. Во избежание этого в тигле используют защитное покрытие из обожженной извести СаО.

Следует отметить, что температура расплава ПС является одной из основных физических характеристик материала, определение которой необходимо для разработки технологии обработки металла. Поэтому в лабораторных условиях в первую очередь определяют температуры начала и конца кристаллизации ПС. Определение интервала кристаллизации ПС осуществляется платина/платинородиевой термопарой, соединенной компенсационными проводами с автономным потенциометром модели КСП 4. Для снятия кривых охлаждения индукционная печь выключалась и термопара вмораживалась в расплав. После получения диаграмм охлаждения сплав повторно расплавляли и отбирали образцы при температуре 1500 °С.

Отбор проб производился вакуумным всасыванием. Для этой цели использовался вакуумный насос, соединённый вакуумным шлангом с кварцевой трубкой длиной 400 мм и внутренним диаметром 5,5 мм. Трубка вводилась открытым

концом в расплав, вакуумный насос создавал в ней разрежение, расплав всасывался в трубку на высоту 100-150 мм и застывал. Трубка извлекалась из шланга и вместе со слитком охлаждалась на воздухе. От полученного слитка отрезались образцы для металлографических исследований, химического анализа.

В качестве плавно - литейного агрегата использовалась литейная машина типа NEUTOR DIGITAL фирмы MANFREDI, мощностью 7,2 кВт, (рис. 3.1), расположенная на предприятии ОАО «Красцветмет».



Рисунок 3.1 - Литейная машина NEUTOR DIGITAL фирмы MANFREDI: питание 220В 50 Гц, мощность 7,2 кВт, размеры 780x1060*х1090, масса 342 кг.

Это центробежная вакуумная литейная машина, предназначенная для литья платиновых и палладиевых сплавов, особенностью которой является ее литниковая система, состоящая из тора прямоугольного сечения (рис. 3.2), к которому по периметру крепятся восковые модели; при отливке опока вращается в горизонтальной плоскости вокруг своей оси.

На рис. 3.2 представлены полученные отливки из ПС, покрытые темно-серой окисной пленкой палладия, который восстанавливается после отжига при 1000 °С.



а - общий вид отливки

б – проба на механические свойства

в – проба на микроструктуру и микротвердость

Рисунок 3.2 - Литниковая система в виде тора и откушенные стержни – пробники.

3.2 Методика металлографического анализа палладиевых сплавов

Металлографические исследования макро- и микроструктуры металлоизделий необходимы для проведения анализа структурных составляющих и их распределения по объему продукции, для обнаружения и изучения различного вида дефектов и др., что требует специальной подготовки исследуемых объектов. Для металлографического анализа обычно применяется метод изучения шлифов, приготовленных в плоскости, соответствующей сечению интересующего объема исследуемого объекта, в долевом или поперечном направлении. Отбор проб для проведения металлографического анализа производится вырезкой образцов из объекта исследования механическими или электрофизико-химическими методами, не искажающими структуру в зоне резки. Вырезку проводят в месте и в направлении, соответствующем согласованной схеме вырезки.

Пробы, отобранные для проведения микроструктурного анализа, подвергаются механической шлифовке и полировке. Микроструктура исследуется под микроскопом с различными увеличениями от $\times 100$ до $\times 1000$ после травления и без. Без травления выявляются макро- и микронесплошности, трещины, раковины, поры, неметаллические включения и др. После травления исследуется струк-

турная и химическая неоднородность, наличие, форма, размеры и распределение различных фаз, интерметаллидов и других структурных составляющих.

Образцы малых размеров (линейные размеры во всех направлениях менее 10 мм) требуют их заливки в обойму, например, эпоксидной смолой, для удобства проведения операций шлифовки и полировки.

Мелкие детали сложной конфигурации рассекают и ошлифовывают предварительно таким образом, чтобы в плоскость сечения попадали интересующие исследователя зоны исследуемого объекта (поперечное сечение, продольное, зона с трещиной, раковинной, пленой и т. д.). Для заливки образцов подготавливают специальную обойму в виде тонкого кольца, например, отрезка тонкостенной трубки (пластмассовой или металлической), материал которой позволяет вести маркировку на боковой поверхности, например, острым предметом (иглой), бормашиной или химическими методами. Диаметр обоймы – $15 \div 20$ мм, высота – $10 \div 15$ мм. Обойму устанавливают одним из торцов на отрезок липкой ленты (скотча), липкой стороной вглубь обоймы.

Образцы пинцетом укладывают в обойму на липкую ленту таким образом, чтобы они приклеились к поверхности липкой ленты на дне обоймы плоскостью будущего шлифа. Образцы устанавливаются в обойму в место, соответствующее нанесенной на обойме маркировке.

После установки образцов в обойму готовится смесь эпоксидной смолы и отвердителя в соотношении, обеспечивающем затвердевание за период, указанный на упаковке. Затем приготовленную таким образом эпоксидную смесь заливают в подготовленные обоймы с образцами обоймы на высоту $5 \div 10$ мм и оставляют их до полного затвердевания смолы. После затвердевания с обоймы отрывают липкую ленту и производят приготвление шлифа путем шлифования нижнего торца обоймы вместе с залитой смолой и анализируемыми образцами до получения среза на шлифе, соответствующего месту анализируемой зоны заготовки или изделия.

Шлифовку осуществляют вручную на шлифовальных бумагах различных номеров, с подложкой из стекла или на станках с вращающимся плоским диском

диаметром 250÷300 мм. Скорость вращения диска 150÷300 об/мин. Для подготовки шлифа методом шлифования абразивную обработку проводят в 4-5 переходов с изменением угла поворота образца от перехода к переходу на 90 градусов и изменяя каждый раз зернистость шкурки, переходя от более крупного абразивного зерна к более мелкому.

Полировку поверхности проводят на станках, аналогичных шлифовальному, с использованием в качестве абразивов водной суспензии порошков окиси хрома либо иных полировочных суспензий с размерами абразивных частиц менее 1,0 мкм. В качестве полирующего материала – носителя абразивных частиц используется тонкое сукно, бархат, велюр, которым обтягивается плоский вращающийся диск. Допускается для полирования применять технологию и оборудование, используемое для полирования ювелирных изделий, но исключая пластическую деформацию поверхностных слоев. Требование к качеству отполированного шлифа – отсутствие царапин, которые можно обнаружить при исследовании в микроскоп с принятым для исследования увеличением.

Для выявления структурных особенностей строения шлифа используются следующие травители: 30 мл соляной кислоты, 10 мл азотной кислоты, либо реактив Виллела: 1 мл азотной кислоты, 4-6 мл соляной кислоты, 4÷6 мл глицерина.

Измерительные операции при микроструктурном исследовании выполняются с использованием специальных измерительных шкал объект-микрометра и окуляр-микрометра. Результаты измерений обрабатываются специальными методами количественной металлографии, позволяющими определять размер зерен или размеры частиц, объемное количество фаз и структурных составляющих, оказывающих влияние на свойства сплавов.

Металлографический анализ ПС в настоящей работе осуществляли при помощи микроскопа OBSERVER.D1m фирмы Zeiss (рис. 3.3) с выводом микроструктуры на экран монитора. Съемку вели цифровой видеокамерой, находящейся непосредственно на микроскопе.



Рисунок 3.3 –Установка для микроструктурного анализа (микроскоп Axio Observer D1m)

Изображения микроструктуры образцов были внесены в память компьютера при помощи программного обеспечения, входящего в состав микроскопа, и распечатывались на принтере. Изучение микроструктуры проводили при увеличениях 80, 160, 320, 500 и 800 крат, которые обязательно подписывались под рисунками фотографий. На рис. 3.4 представлена фотография структуры, характерной для ПС. Данная структура имеет вид дендритного строения и формируется при развитии неравновесной кристаллизации при переохлаждении ниже равновесных температур.

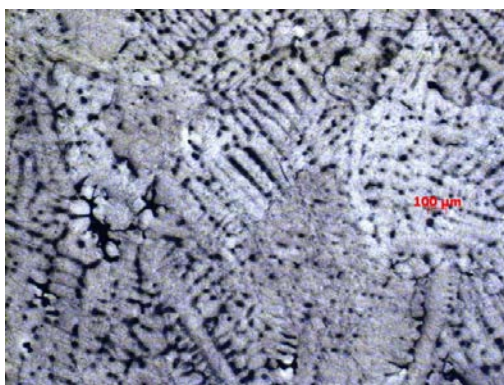


Рисунок 3.4 – Микроструктура сплава Pd-90%, Cu-3.89%, Ag-6.11%

3.3 Методика исследования технологических и физических свойств палладиевых сплавов

Исследование термических характеристик разработанных ПС осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (рис 3.5), основные характеристики которого представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 - Основные характеристики прибора STA 449 C Jupiter

Характеристики	Значения
Температурный диапазон	120÷1650 °С
Сменные печи	+
Сменные держатели образца TG, TG/DSC и TG/DTA	+
Различные типы сенсоров	+
Воспроизводимость базовой линии (DSC)	1мкВ (± 2.5 мВт)
Линейность базовой линии (DSC)	3мкВ (5 мВт)
Точность измерения энтальпии	$\pm 3\%$
Масса пробы	0 ... 5 г
Диапазон измерения ТГ сигнала	5 г
Разрешение весов (цифровое)	0.1мкг
Дрейф весов	≈ 1 мкг/час
Точность измерения температуры	< 1К
Вакуум	10^{-4} мбар
Автоматическая смена газа	+
Autovac	+

Из исследуемых образцов отбирались навески 5÷15 мг. Навески помещались в корундовый тигель с крышечкой с отверстием. Тигель с навеской устанавливался на держатель. Нагрев образцов осуществляли от комнатной температуры до 1500 °С со скоростью 20 К/мин в среде аргона. Аргон продувался через камеру печи со скоростью 50 мл/мин.

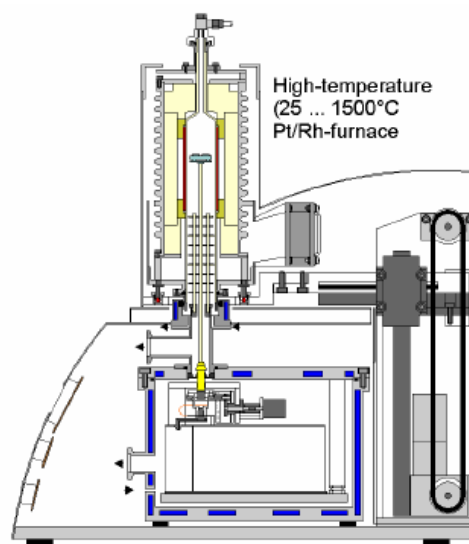


Рисунок 3.5 - Общий вид и принципиальная схема прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter.

После эксперимента проводили обработку полученных экспериментальных данных в программе Universal Analysis 2000 (Version 4.5 A). На кривой ДТА отмечали температуры начала и окончания плавления и кристаллизации.

Испытания на одноосное растяжение (ГОСТ 1497-84) проводили на пропорциональных плоских образцах, типа IV (рис. 3.6), головки которых вставляли в захваты разрывной машины; полученные диаграммы являлись зависимостью между силой, действующей на образец, и его удлинением.

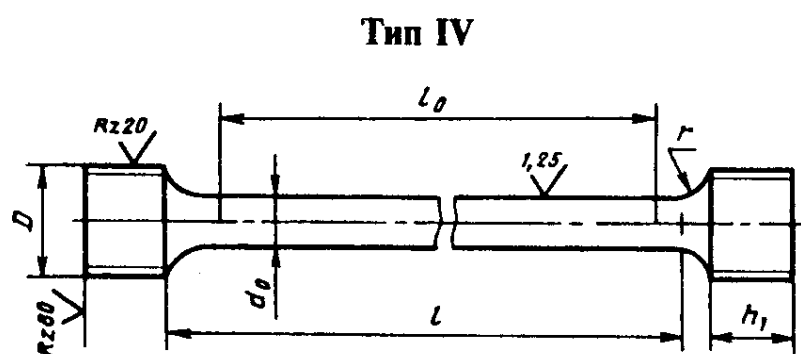


Рисунок 3.6 - Образец для испытаний на одноосное растяжение ГОСТ 1497-84

Размеры образца практически не влияют на результат определения относительного удлинения после разрыва, если соблюдается условие геометрического подобия образцов:

$$l_0 / F_0 = const \quad (3.1)$$

где l_0 и F_0 - начальная длина образца и площадь поперечного сечения в рабочей части образца соответственно.

В соответствии с ГОСТ 1497-84 $l_0 = 11,3\sqrt{F_0}$ и $l_0 = 5,65\sqrt{F_0}$ или $l_0 = 10d_0$ и $l_0 = 5d_0$ (так называемые десятикратные и пятикратные образцы). Для литейных сплавов допускается $l_0 = 2,82\sqrt{F_0}$ или $l_0 = 2,5d_0$.

Таблица 3.2 - Размеры исследуемых образцов

d_0	$l_0=5d_0$	$l_0=10d_0$	D	h_1	r
4	20	40	M8	10	3,0

Образцы вытачивали из заготовок, вырезанных из тех участков изделия, свойства которых контролировались. Испытания проводились на разрывной машине Walter+Baing testing machines LFM с двухканальной мультимедийной системой контроля (рис. 3.7).



Рисунок 3.7 - Разрывная машина Walter+Baing testing machines PCS-200
(Версия EDC222)

На рис. 3.8 представлен график изменения механических свойств, полученный на разрывной машине Walter+Baing testing machines LFM.

Описание	Результат
Диаметр d_0	4.07 mm
Начальное сечение S_0	13.01 mm ²
Е-модуль E	44.54 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	78.00 MPa
Нижний предел текучести R_{eL}	77.32 MPa
Предел текучести при 0.20% R_p	65.27 MPa
Предел прочности R_m	180.01 МПа
Удлинение при разрушении A	8.86 %
Сужение при разрушении Z	11.91 %

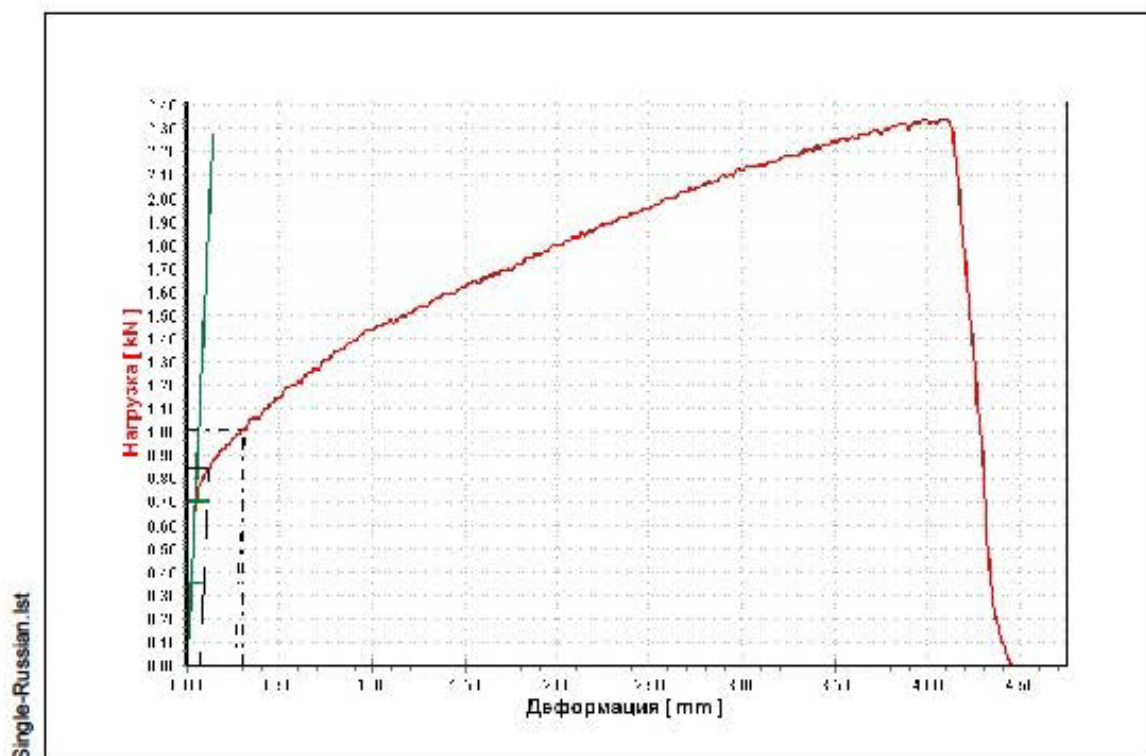


Рисунок 3.8 – Механические свойства палладиевого сплава

Микротвердость образцов измеряли на приготовленных металлографических шлифах на приборе DM8, устройство которого представлено на рис. 3.9.

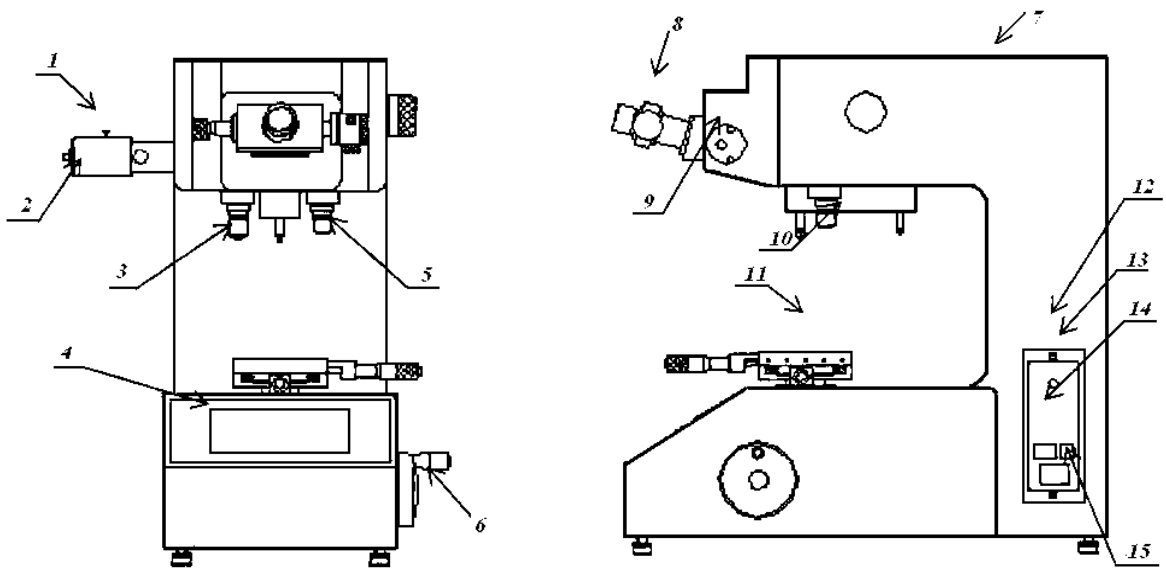


Рисунок 3.9 – Схема микротвердомера DM8: 1 – регулировочный болт; 2 – корпус лампы; 3 – линза А ($\times 40$); 4 – панель управления; 5 – линза D ($\times 10$); 6 – рукоятка перемещения столика; 7 – верхняя крышка; 8 – электронный измерительный микроскоп; 9 - рукоятка выбора нагрузки; 10 – револьверное устройство; 11 - измерительный столик; 12 – боковая панель; 13 – лампа включения; 14 – источник питания; 15 – вход

Данный метод замера микротвердости предназначен для определения микротвердости тонких и маленьких металлических образцов, а также хрупких материалов (ГОСТ 9450-76). В качестве индентора при измерении микротвердости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136. На каждый образец делали по 10 замеров при нагрузке 200 гс при четырехсоткратном увеличении микроскопа.

Полученные результаты микротвердости отображались на дисплее (рис. 3.10), сохранялись в памяти прибора и выводились на печать (принтер).

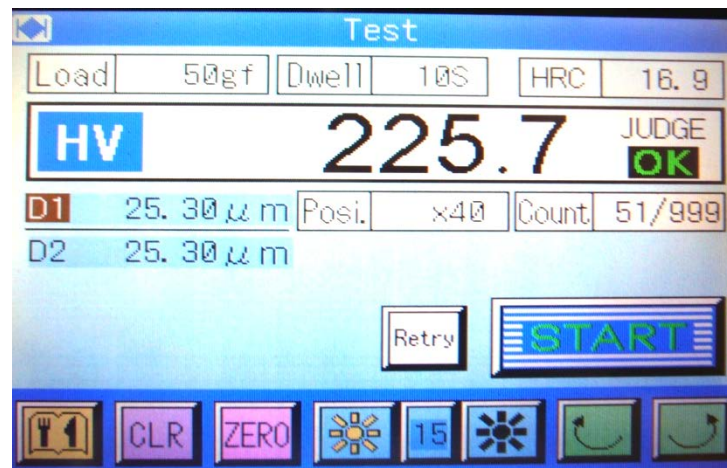


Рисунок 3.10 – Панель управления DM8

3.4 Выводы

Используемые методики проведения исследований, применяемый современный инструмент и оборудование определения теплофизических и технологических свойств литейных сплавов на основе палладия гарантируют проведение исследований в диссертационном исследовании на должном уровне, обеспечивая необходимую степень достоверности полученных экспериментальных результатов.

ГЛАВА 4 НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЮВЕЛИРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

На основе анализа результатов исследований, полученных в лабораторных и промышленных условиях, были разработаны технологии литейного производства ювелирных изделий из новых ПС и изготовления припойных сплавов на основе палладия. При этом предусматривалось применение в производственном процессе «штатного» оборудования, используемого на ОАО «Красцветмет». Новизна ПС, разработанных на базе проведенных в настоящей работе исследований подтверждена полученными Российскими и международными патентами.

4.1 Разработка технологии плавки и литья ювелирных палладиевых сплавов 500-й, 900-й и 950-й пробы

Основными методами производства полуфабрикатов и ювелирных изделий из драгоценных металлов, в том числе и из палладия, являются литье, обработка давлением.

Методы литья ювелирных изделий из ПС различаются по соотношению скоростей литья и кристаллизации, материалу опок, способам дозировки расплавов и другим признакам технологического и конструктивного оформления. Однако далеко не все из них можно отнести к методам, обеспечивающим получение отливок надлежащего качества и, соответственно этому, далеко не все из них можно рекомендовать для практического применения.

Продолжительность разливки расплава зависит от количества расплава, подлежащего разливу, размеров отливаемых ювелирных изделий, их числа, а также скорости заполнения полости опоки. Непосредственно на качество ювелирных изделий продолжительность разливки не влияет, но от неё зависит степень требуемого перегрева расплавов перед литьем и величина температурного интервала литья. Завышение же или занижение температурных перегревов и интервалов литья против оптимальных значений отрицательно влияет на качество отливок. При больших перегревах расплавов увеличивается их окисляемость, при малых пере-

гревах расплавы охлаждаются ниже оптимальных температур, что увеличивает их вязкость. В связи с этим надо разливать расплавы с минимальной продолжительностью, обусловливаемой условиями спокойной заливки и технологически необходимой скоростью литья.

К отливкам из палладиевых сплавов предъявляются особо высокие требования. Поступающие на дальнейшую обработку отливки должны быть плотным, без шлаковых и окисных включений, расслоений, плен, грубых неслитин и трещин, иметь мелкозернистую структуру, равномерное распределение основных и легирующих компонентов по объему и обладать другими качественными характеристиками. На качество отливок влияет большое количество факторов, что объясняется сложностью процессов, протекающих при литье. Многочисленными исследованиями и результатами практической работы установлено, что наиболее существенно на качество отливок влияют температурно-скоростные факторы температуры и скорости заполнения формы расплавами, скорости отвода тепла от кристаллизующихся расплавов и скорости затвердевания отливок в связи с чем их выбору и отработке следует уделять исключительное внимание.

В ювелирном производстве основным видом термообработки является отжиг для снятия внутренних напряжений полуфабрикатов, заготовок и изделий. Сплавы палладия на всех стадиях ювелирного производства отжигают в муфельных печах с защитной атмосферой. В качестве защитной среды используют азот. Результаты исследований позволяют отметить, что из всех назначаемых режимов отжига более эффективным следует считать режим $t = 850 \div 900^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15-60$ мин. В печи происходит восстановление оксидного слоя палладия на поверхности заготовок и изделий из сплавов палладия. Поэтому в печи отжигают и изделия, окислившиеся в процессе производства (например, после пайки газовыми горелками).

Технологический процесс изготовления ювелирных изделий состоит из следующих основных этапов: отливка; монтировка; сборка; пробирование и клеймение изделий в инспекции пробирного надзора, финишные операции.

При выполнении работ по производству ювелирных изделий к составам новых сплавов предъявляются следующие технические требования:

1. Состав изделия: ювелирные изделия, получаемые микролитьем;
2. Требования к конструкции и технологичности: конструкции инструмента и оснастки должны обеспечивать точность формы изделия, отсутствие пригаров и налипания, высокий выход годного; оборудование должно обеспечивать гибкость и быстроту перехода на новую номенклатуру изделий. С увеличением продолжительности литья снижается коэффициент полезного действия печей и их производительность;
3. Требования к сырью, материалам и покупным изделиям: исходные драгоценные материалы в виде дегазированного порошка с содержанием основного компонента $99,85 \div 99,9\%$, легирующие металлы с содержанием основного компонента $99,0\%$, крупность частиц $100\% < 1,6$ мм;
4. Требования по надежности: долговечность инструмента и оснастки, ремонтпригодность оборудования;
5. Специальные требования: патентная защита составов новых сплавов ювелирных сплавов и припоев, конструкций оборудования.

В качестве присадочного модифицирующего материала следует предложить эвтектический сплав медь – рутений с содержанием рутения $3,7-3,9$ % (по массе). Как правило, процесс модифицирования требует введения сотых и тысячных долей процента содержания металла-модификатора от массы модифицируемого материала. Поэтому заметного удорожания продукции за счет увеличения содержания нового компонента сплава не должно произойти.

В технологическом процессе должна присутствовать такая важная операция как раскисление расплава перед операцией литья. Как известно, серебро, имеющееся в составе сплава, растворяет до 20 объемов кислорода и в расплавленном состоянии выделяет кислород в сплав. Таким образом, выделяющийся кислород окисляет неблагородные компоненты сплава, что приводит к внутренним дефектам слитка по неметаллическим включениям. В связи с этим, никакая защитная

атмосфера или покровные флюсы не в состоянии исключить возникновения подобных дефектов.

На основании проведенного литературного обзора, выполненных теоретических расчетов определения температур ликвидус и солидус многокомпонентных систем, рассчитанных значений микротвердости были разработаны новые ПС и проведены плавки ПС, составы которых представлены в табл. 2.6. Сочетание легирующих элементов в предлагаемых композициях сплавов по-разному влияет на качество изделий. Для оценки технологических параметров, потребительских и органолептических свойств литейных ПС были выбраны изделия-представители, представленные на рис. 4.1.



Рисунок 4.1 – Изделия-представители: а – перстень, б – нательный крест

Данные изделия-представители позволяют в достаточной мере оценить литейные свойства ПС, такие, как жидкотекучесть, стойкость сплава к затрудненной усадке. На полированном изделие-представителе экспертами ОАО «Красцветмет», оценивались такие потребительские свойства, как отражательная способность сплава и его цветовая гамма. Макро- и микроструктура сплавов оценивалась на образцах, представленных в главе 3 (рис. 3.2).

Новая технологии плавки и литья ювелирных исследуемых палладиевых сплавов 500-й, 900-й и 950-й пробы заключалась в следующем:

1) плавка проводится в вакууме или защитной среде инертного газа (аргона), который подают в камеру печи после ее вакуумирования до остаточного давления $30 \div 60$ Па. Это связано с тем, что палладиевая основа склонна активно поглощать водород, а серебряная компонента сплава - кислород. Поэтому при застывании ПС выделяющиеся водород и кислород образуют водяные пары, что может привести к образованию газовой пористости;

2) при каждой плавке ПС используют только свой тигель, так как легко внести загрязнения, проводя следующие. Плавка не должна продолжаться дольше необходимого времени;

3) при приготовлении ПС сначала сплавляются легирующие компоненты, которые отливаются в изложницу;

В качестве исходного шихтового материала используется палладий в виде аффинированного порошка марки ПдАП-1 по ГОСТ Р 52244-2004. Массовая доля палладия составляет не менее 99,97 %, а сумма примесей не более 0,026 %.

4) полученный слиток прокатывается на листовом прокатном стане до толщины, позволяющей разрезать лист на куски необходимого размера.

5) легирующие металлы с низкой температурой плавления связывают в виде лигатуры.

Лигатура для ПС, приготовленная из смеси гранулированных металлов, предварительно сплавляется в кварцевом тигле в индукционной печи под защитной атмосферой аргона. После расплавления лигатуры в расплав вводится палладий. Температура печи поднимают до 1600 °С. Температуру контролируют с помощью оптического пирометра, установленного за пределами вакуумной камеры.

б) палладий и легирующие компоненты помещаются в тигель центробежной литейной машины, расплавляются при вакуумировании рабочего объема литейного агрегата и при температуре перегрева $150 \div 200$ °С сплав выливается во вращающуюся опоку.

Плавку необходимо вести в тиглях из диоксида циркония и избегать взаимодействия расплава с графитом, так как углерод растворяется в ПС, а при охлаждении выделяется по границам кристаллитов, вызывая охрупчивание, для этого

в тигле используют защитное покрытие из обожженной извести CaO. Использование глиняных, алундовых и кварцевых тиглей нежелательно, так как компоненты-составляющие тигля могут восстановиться до Al, Si и других металлов, которые загрязняют ПС.

7) для изготовления слитков из ПС слив расплава осуществляют путем наклона тигля с индуктором в неподвижную медную разборную изложницу, дно которой защищают тугоплавкой металлической пластиной. Извлеченные из изложницы слитки зачищались от усадочной раковины и поверхностных дефектов и далее подвергались анализу.

8) для изготовления ювелирных изделий сплав выливается при температуре перегрева $150 \div 200$ °С в опоку, вращающуюся в горизонтальной плоскости вокруг своей оси.

В качестве плавильно - литейного агрегата можно рекомендовать литейную машину типа NEUTOR DIGITAL фирмы MANFREDI, мощностью 7,2 кВт, питание 220 В, 60 Гц, размеры 780x1060x1090, масса 342 кг, устройство которой представлено рис. 4.2. Это центробежная вакуумная литейная машина, предназначенная для литья платиновых и палладиевых сплавов.

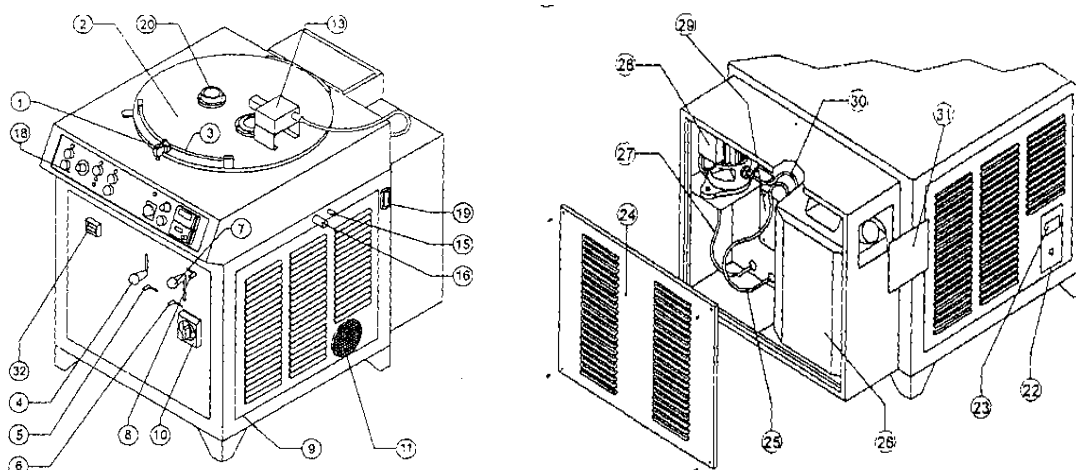


Рисунок 4.2 - Литейная машина NEUTOR DIGITAL фирмы MANFREDI:

1- кнопка блокировки крышки, 2- крышка, 3 - ручка крышки, 4 - ручка рычажка устройства КЕРАМ-ГРАФ, 5 - предохранительная собачка (защелка) рычажка КЕРАМ-ГРАФ, 6 - нижняя предохранительная собачка рычажка подъема катушки, 7 - ручка рычага подъема катушки, 8 – верхняя предохранительная собачка рычага подъема катушки, 9 - винты для крепления панели, 10 - переключатель ON/OFF(включено/выключено), 11 - впускное отверстие для воздушного охлаждения, 13 - оптическое устройство считывания, 15 - подсоединение трубки с газообразным аргоном, 16 - подсоединение трубки вакуумного насоса, 18 - панель управления, 19 - кран вакуумного насоса, 20 - вакуумный манометр, 22 - панель для защиты клемм питания, 23 - пластинка с номинальными значениями, 24- задняя боковая панель, 25 - трубка обратного потока, 26 - резервуар с водой, 27 - подающая трубка, 28 - водяной насос, 30 - всасывающая трубка, 31- панель доступа к резервуару для воды, 32- автоматический защитный выключатель.

Далее представлены результаты исследований ПС, указанные в табл. 2.6. Оценку технологических и эксплуатационных свойств, проводили по микро-структуры внутри и на поверхности изделия-представителя «нательный крест».

Изделие из ПС №1 900-й пробы (табл. 2.6), содержащего Cu-4%, Ag -3%, Sn-3%, представлено на рис. 4.3.



Рисунок 4.3 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №1

Литейные свойства данного сплава неудовлетворительные, так как крест треснул, не выдержав напряжений при затрудненной усадке. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, микроструктуру – дендритную, представленную на рис. 4.4.

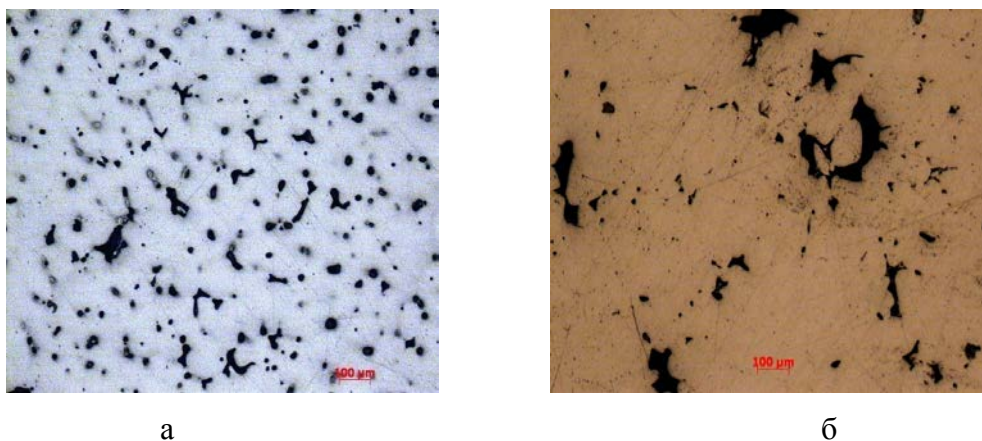


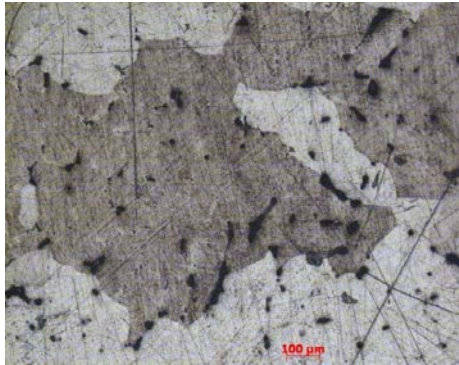
Рисунок 4.4 - Микроструктура ПС №1: Pd-90%, Cu-4%, Ag-3%, Sn-3%:

а – центр, б – поверхность

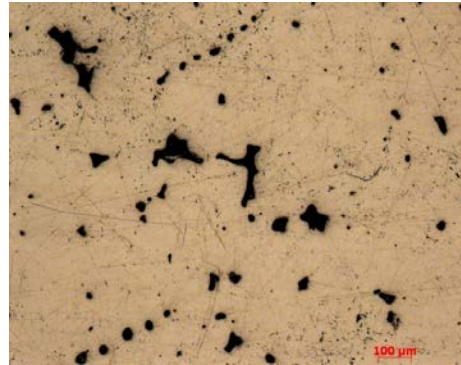
Изделие из ПС №2 950-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-3%, Ag-1%, Sn-1%, представлено на рис. 4.5. Литейные свойства данного ПС высокие, поверхность не окисленная. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, которая визуально не оценивается, микроструктура – дендритная (рис.4.6).



Рисунок 4.5 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №2



а



б

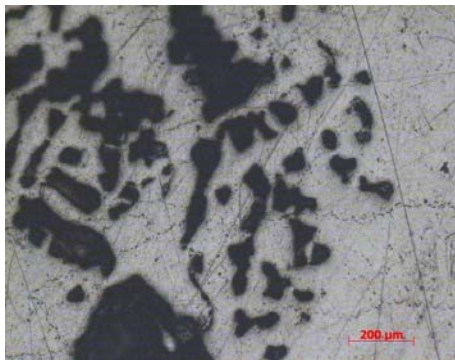
Рисунок 4.6 - Микроструктура ПС №2 Pd-95%, Cu-3%, Ag-1%, Sn-1%

а – центр, б – поверхность.

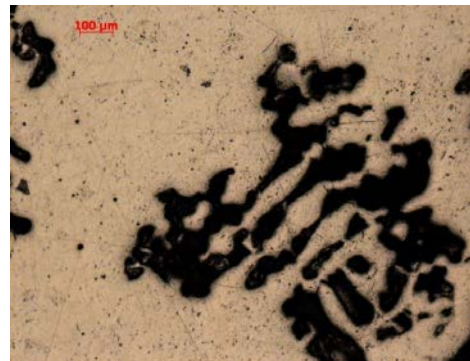
Изделие из ПС №3 900-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-5%, Sn-5%, представлено на рис. 4.8. Литейные свойства данного ПС высокие, поверхность слабо окисленная. ПС имеет крупнокристаллическую макроструктуру (0,5÷1,5мм), микроструктура – дендритная (рис. 4.9).



Рисунок 4.8 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №3



а



б

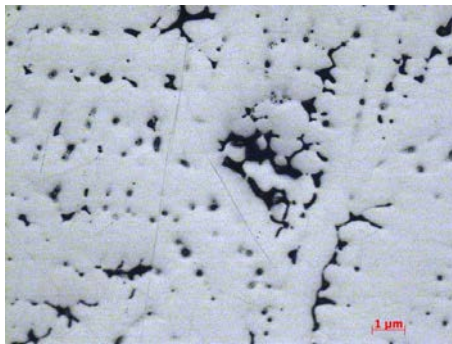
Рисунок 4.9 - Микроструктура ПС №3 Pd-90%, Ag-5%, Sn-5%

а – центр, б – поверхность.

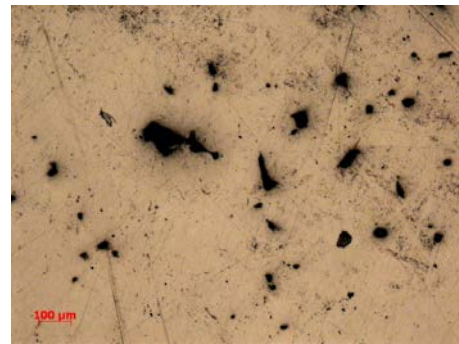
Изделие из ПС №4 950-й пробы (табл. 2. 18), содержащего Ag-2%, Sn-3%, представлено на рис. 4.10. Литейные свойства данного ПС высокие, поверхность слабо окисленная, ПС имеет крупнокристаллическую макроструктуру, размер зерна ~1мм, микроструктура – дендритная (рис. 4.11).



Рисунок 4.10 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №4



а



б

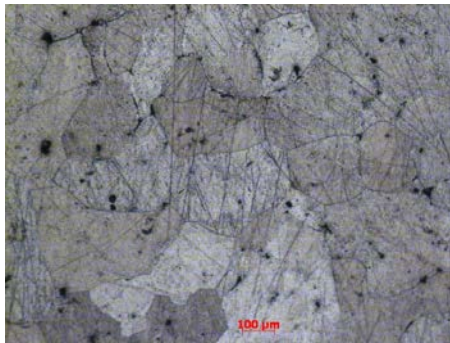
Рисунок 4.11 - Микроструктура ПС №4 Pd-95%, Ag-2%, Sn-3%

а – центр, б – поверхность.

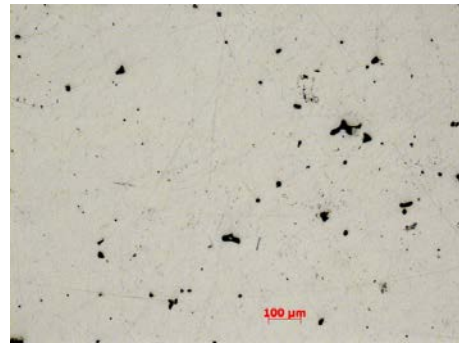
Изделие из палладиевого сплава №5 950-й пробы (табл. 2. 18), содержащего Cu-1,95%, Ag-3,05%, представлено на рис. 4.12. Литейные свойства данного ПС высокие, поверхность сильно окисленная, ПС имеет размер зерна в макроструктуре $0,3\div 0,5$ мм, микроструктура - твердый раствор правильной равноосной формы (рис. 4.13).



Рисунок 4.12 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №5



а



б

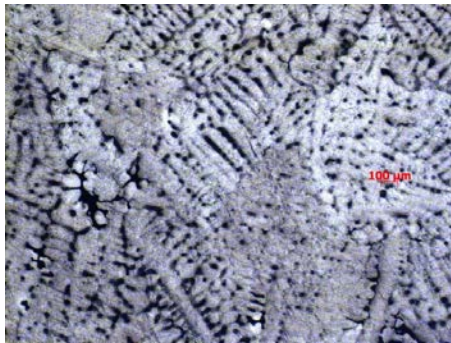
Рисунок 4.13 - Микроструктура ПС №5 Pd-95%, Cu-1,95%, Ag-3,05%

а – центр, б – поверхность.

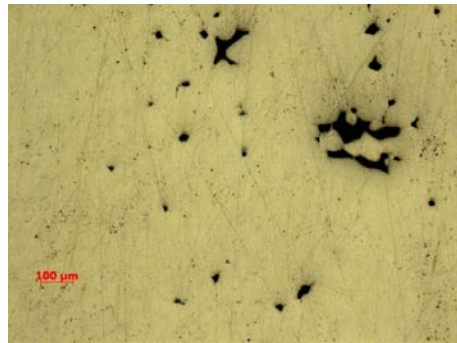
Изделие из ПС №6 900-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-3.89%, Ag-6.11%, представлено на рис. 4.14. Литейные свойства данного ПС, поверхность неокисленная, ПС имеет крупнокристаллическую макроструктуру, размер зерна ~1 мм, микроструктуру – дендритную (рис. 4.15).



Рисунок 4.14 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №6



а



б

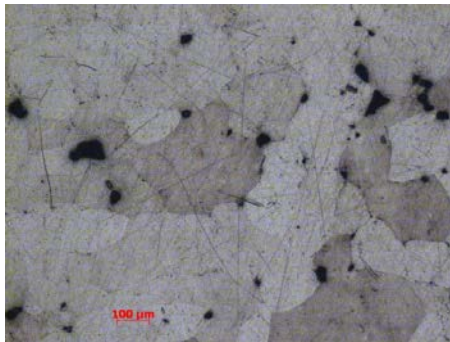
Рисунок 4.15 - Микроструктура ПС №6 Pd-90%, Cu-3.89%, Ag-6.11%

а – центр, б – поверхность.

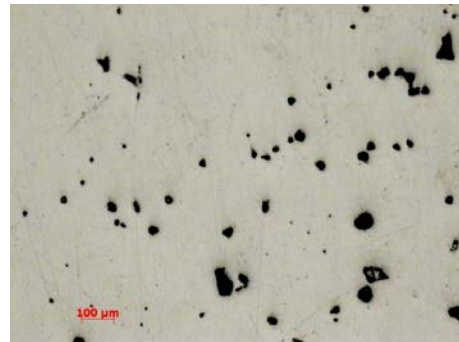
Изделие из ПС №7 950-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-1,45%, Ag-2,55%, Sn-1%, представлено на рис. 4.16. Литейные свойства высокие, поверхность слабо окисленная, ПС имеет крупнокристаллическую макроструктуру, размер зерна ~1мм, микроструктура - твердый раствор правильной равноосной формы (рис. 4.17).



Рисунок 4.16 - Изделие-представитель нательный крест из сплава ПС №7



а



б

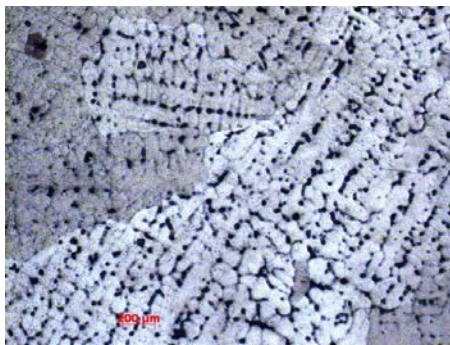
Рисунок. 4.17 - Микроструктура ПС №7 Pd-95%, Cu-1,45%, Ag-2,55%, Sn-1%

а – центр, б – поверхность.

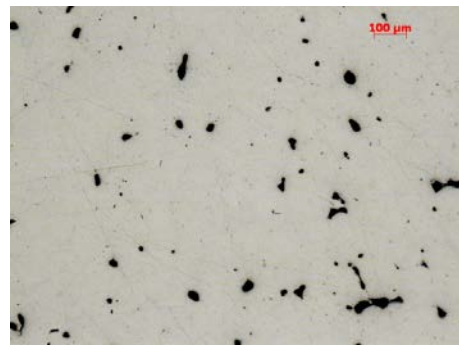
Изделие из ПС №8 900-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-3,39%, Ag-5,61%, Sn-1%, представлено на рис. 4.18. Литейные свойства неудовлетворительные, крест треснул, не выдержав напряжений при затрудненной усадке. ПС имеет крупнокристаллическую макроструктуру, размер зерна 2÷3мм, микроструктура - твердый раствор в виде дендритов (рис. 4.19).



Рисунок. 4.18 - Изделие-представитель нательный крест из ПС №8



а



б

Рисунок. 4.19 - Микроструктура ПС №8 Pd-90%, Cu-3,39%, Ag-5,61%, Sn-1%

а – центр, б – поверхность.

Изделие из ПС №9 950-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-4,8%, Si-0,2%, представлено на рис. 4.20. Литейные свойства высокие, поверхность слабо окисленная, ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна ~0,3мм. Микроструктура ПС представляет типичный граничный твердый раствор меди и кремния в палладии. Границы зерен явно выявлены и резко очерчены, внутри зерен наблюдаются остатки дендритной ликвации (рис. 4.21).



Рисунок. 4.20 – Изделие-представитель нательный крест из ПС №9

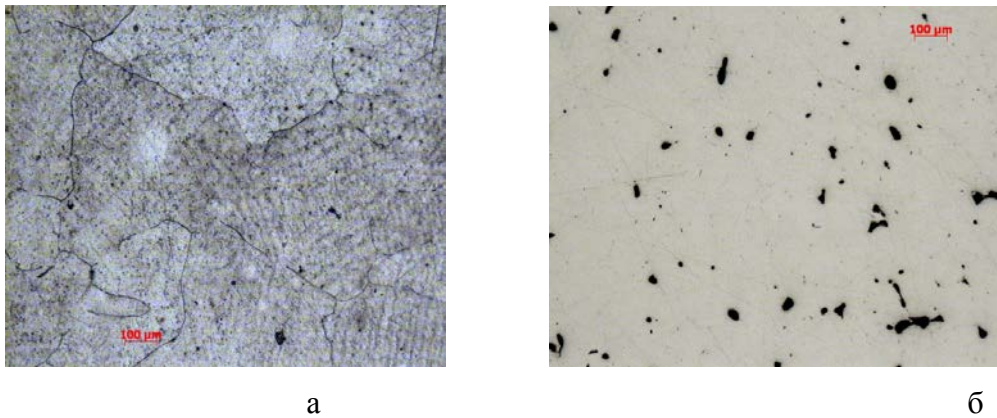


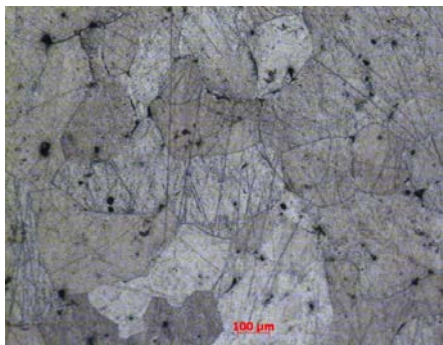
Рисунок. 4.21 - Микроструктура ПС №9 Pd-95%, Cu-4,8%, Si -0,2%

а – центр, б – поверхность.

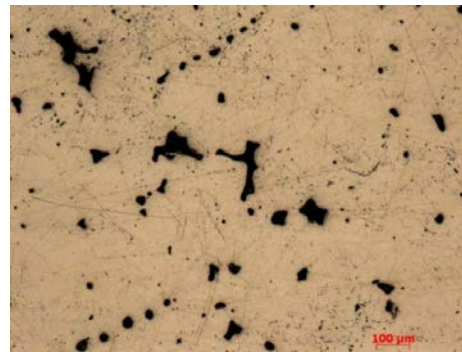
Изделие из ПС №10 900-й пробы (табл. 2.18), содержащего Cu-9,6%, Si-0,4%, представлено на рис. 4.22. Литейные свойства высокие, поверхность окисленная, ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна $\sim 0,3$ мм. Микроструктура ПС представляет типичный граничный твердый раствор меди и кремния в палладии. Границы зерен явно выявлены и резко очерчены, внутри зерен наблюдаются остатки дендритной ликвации (рис. 4.23).



Рисунок. 4.22 – Изделие-представитель нательный крест из ПС №10



а



б

Рисунок. 4.23 - Микроструктура ПС №10 Pd-90%, Cu-9,6%, Si -0,4%

а – центр, б – поверхность

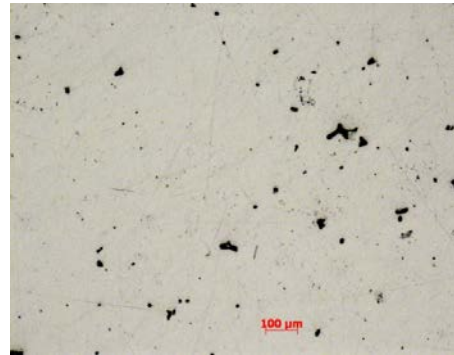
Изделие из ПС №11 950-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-4,8%, Si-0,2%, представлено на рис. 4.24. Литейные свойства высокие, поверхность не окисленная. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна ~0,2мм. В микроструктуре ПС выявлен граничный твердый раствор серебра в палладии в виде равноосных зерен, по телу которых видна дендритная ликвация (рис. 4.25).



Рисунок. 4.24 – Изделие-представитель нательный крест из ПС №11



а



б

Рисунок 4.25 - Микроструктура ПС №11 Pd-95%, Ag-4,8%, Si-0,2%

а – центр, б – поверхность

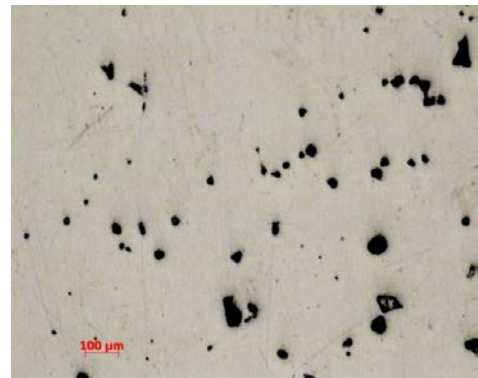
Изделие из ПС №12 900-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-9,7%, Si-0,3%, представлено на рис. 4.26. Литейные свойства высокие, поверхность блестящая. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна $\sim 0,1 \div 0,2$ мм. В микроструктуре наблюдаются зерна граничного твердого раствора серебра в палладии, внутри которых видны остатки дендритной ликвации. Дендриты выражены более ярко, чем в ПС 950-й пробы, поскольку неравновесность по химическому составу в ПС, содержащем большее количество серебра, выражена сильнее (рис. 4.27).



Рисунок. 4.26 – Изделие-представитель нательный крест из ПС№12



а



б

Рисунок. 4.27 – Микроструктура ПС №12 Pd-90%, Ag-9,7%, Si-0,3%

а – центр, б – поверхность

Микроструктура рассматриваемых ПС (рис. 4.6 - 4.27) является типичной для однофазных литейных сплавов, являющихся граничными твердыми растворами и не подвергнутыми термической обработке, то есть представляет резко очерченные границами практически равноосные зерна, внутри которых видна дендритная ликвация.

ПС, имеющие различный состав (табл.2.18), обладают разной твердостью (табл. 4.1), что выявлено при испытаниях на цифровом микротвердомере DM 8.

Таблица 4.1 - Микротвердость сплавов

	Номер сплава											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	135,0	71,9	112,3	107	100,3	132,6	91,7	142,2	163,2	129,9	192,0	147,2
	129,0	84,9	106,6	112,5	92,3	125,5	101,5	143,6	154,0	162,4	183,8	152,2
	124,8	77,1	107,7	117,7	88,1	128,7	92,9	169,1	148,9	121,8	192,3	164,4
	114,5	76,8	104,5	106,1	95,5	137,8	80,0	134,8	146,1	123,2	126,3	140,1
	129,9	82,9	95,8	129,3	100,5	125,8	101,8	148,2	152,4	135,0	183,9	142,0
	162,4	78,9	103,7	109,9	117,2	132,1	120,4	153,4	161,6	129,0	199,9	156,1
	121,8	101,1	106,2	99,9	106,3	135,5	107,5	157,8	157,1	124,8	182,3	155,5
	123,2	81,3	100,2	105,5	96,6	128,3	83,6	156,5	151,0	114,5	193,2	146,3
ср. знач.	127,8	81,9	104,6	111,0	99,6	130,4	97,4	148,8	154,0	127,0	181,0	150,0
макс	162,4	101,1	112,3	129,3	117,2	137,8	120,4	169,1	163,2	162,4	199,9	164,4
мин	114,5	71,9	95,8	99,9	88,1	125,5	80,0	132,5	146,1	114,5	126,3	140,1

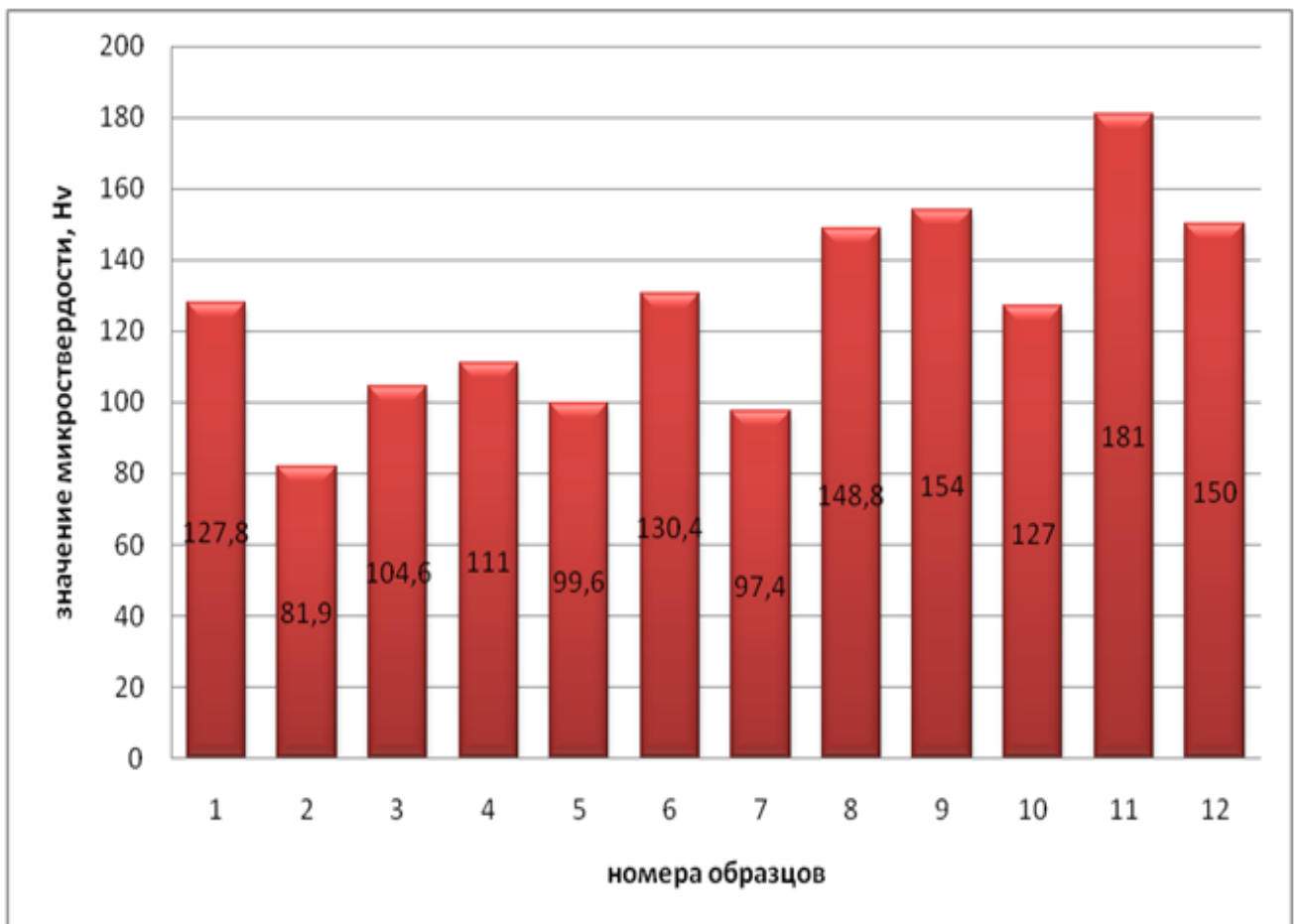


Рисунок 4.28 - Микротвердость образцов ПС

Таблица 4.2– Температуры плавления и кристаллизации высокопробных ПС

№п/п	Температура, °С	
	Ликвидус	Солидус
Сплав №1	1512	1445
Сплав №2	1532	1490
Сплав №3	1521	1435
Сплав №4	1533	1476
Сплав №5	1530	1498
Сплав №6	1515	1470
Сплав №7	1539	1510
Сплав №8	1516	1468
Сплав №9	1515	1452
Сплав №10	1476	1447
Сплав №11	1528	1515
Сплав №12	1517	1460

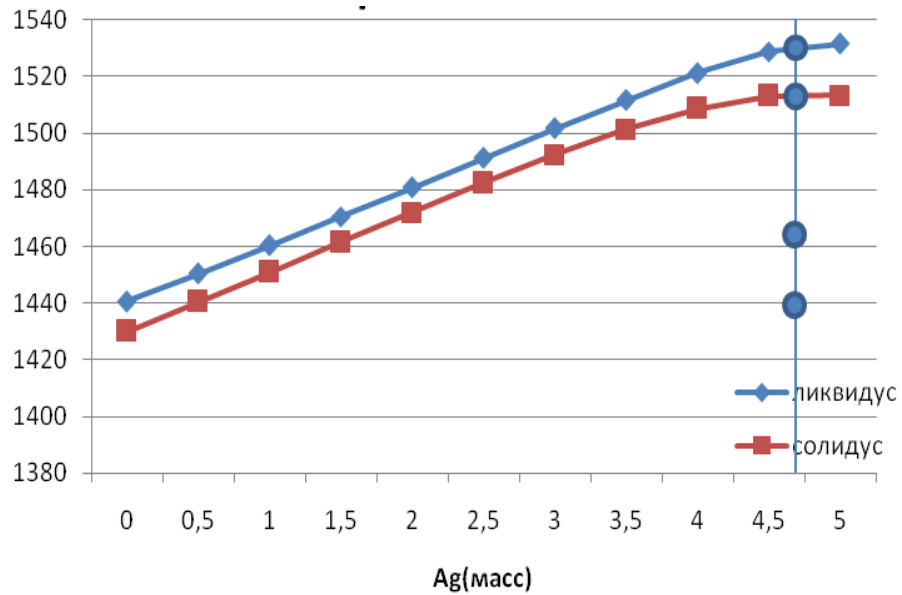


Рисунок 4.29 – политермический разрез системы Pd-Ag-Si при 95%Pd

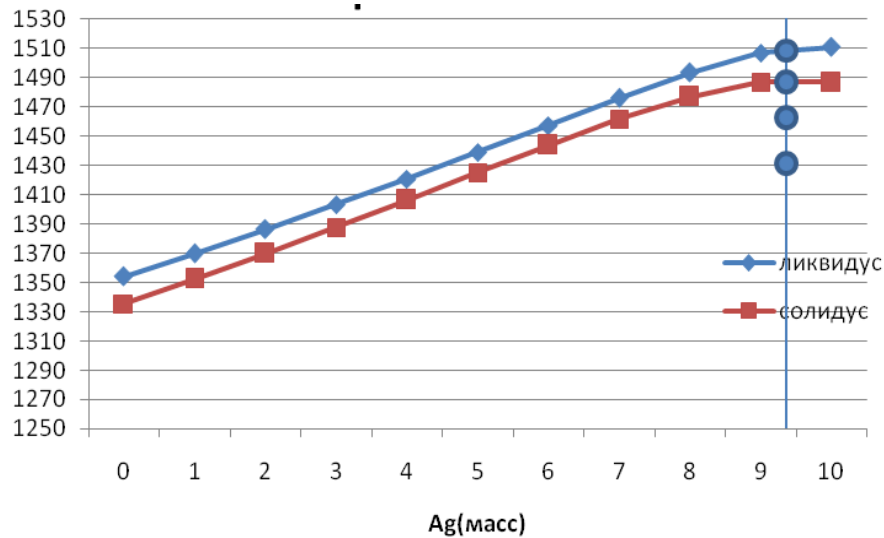


Рисунок 4.30 – политермический разрез системы Pd-Ag-Si при 90%Pd

Окончательное решение, каким должен быть состав сплавов, можно принять по их технологическим, механическим, эстетическим и органолептическим свойствам.

Экспертная оценка эстетических свойств изделия-представителя «перстень», подвергнутого финишной обработке, показала, что сплавы 1 – 8 (табл.2.6) имеют низкую отражательную способность и узкую цветовую гамму. Это объясняется как выделением олова на поверхности изделия, так и низкой твердостью сплава, не позволяющей произвести качественную полировку изделия. Напротив, сплавы 9 -12 (табл. 2.18) имеют высокую отражательную способность и широкую цветовую гамму. Это объясняется значительно большей твердостью сплавов этой группы за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидами Pd_5Si .



а



б

Рисунок 4.31 - изделие-представитель «перстень», подвергнутый финишной обработке

а – Сплав №2, б – Сплав №9

С целью оптимизации хим. составов была проведена контрольная плавка сплавов, состав которых приведен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Составы многокомпонентных сплавов на основе палладия и их расчетные температуры плавления и кристаллизации

№ спла- ва	Содержание элемента				Температура, °С		Твердость, HV, МПа
	Pd	Cu	Ag	Si	ликвидус	солидус	
1а	95	4,85	-	0,15	1465	1440	122
2а	95	-	4,85	0,15	1470	1445	135
3а	90	-	9,7	0,3	1464	1431	145

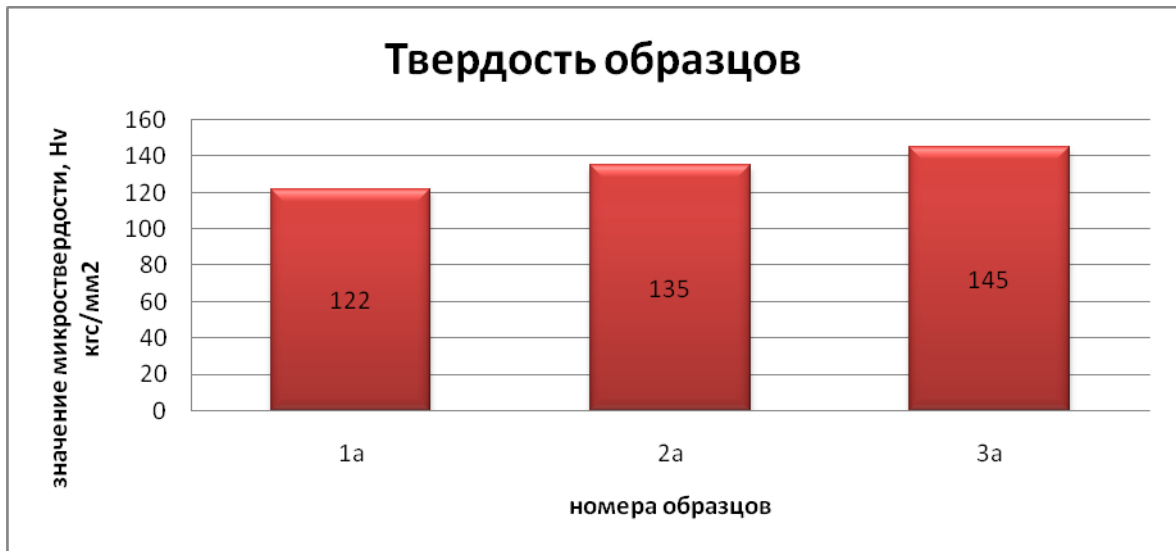


Рисунок 4.32 - Микротвердость образцов ПС

Описание		Результат
Диаметр	d_0	4.07 mm
Начальное сечение	S_0	13.01 mm ²
Е-модуль	E	15.34 GPa
Верхний предел текучести	R_{eH}	156.03 МПа
Нижний предел текучести	R_{eL}	154.68 МПа
Предел текучести при 0.20%	R_p	107.33 МПа
Предел прочности	R_m	206.02 МПа
Удлинение при разрушении	A	10.86 %
Сужение при разрушении	Z	16.01 %

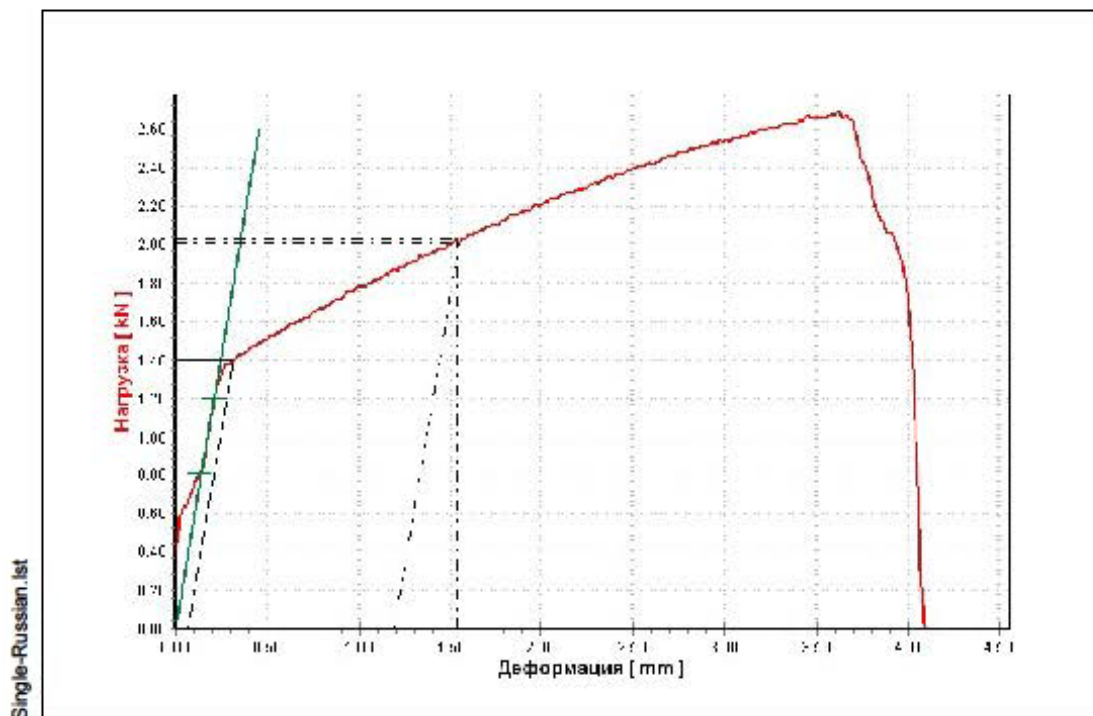


Рисунок 4.33 – Механические свойства сплава 1a

Описание	Результат
Диаметр d_0	4.04 mm
Начальное сечение S_0	12.82 mm ²
Е-модуль E	2.32 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	114.36 МПа
Нижний предел текучести R_{eL}	113.88 МПа
Предел текучести при 0.20% R_p	42.03 МПа
Предел прочности R_m	220.81 МПа
Удлинение при разрушении A	13.24 %
Сужение при разрушении Z	11.53 %

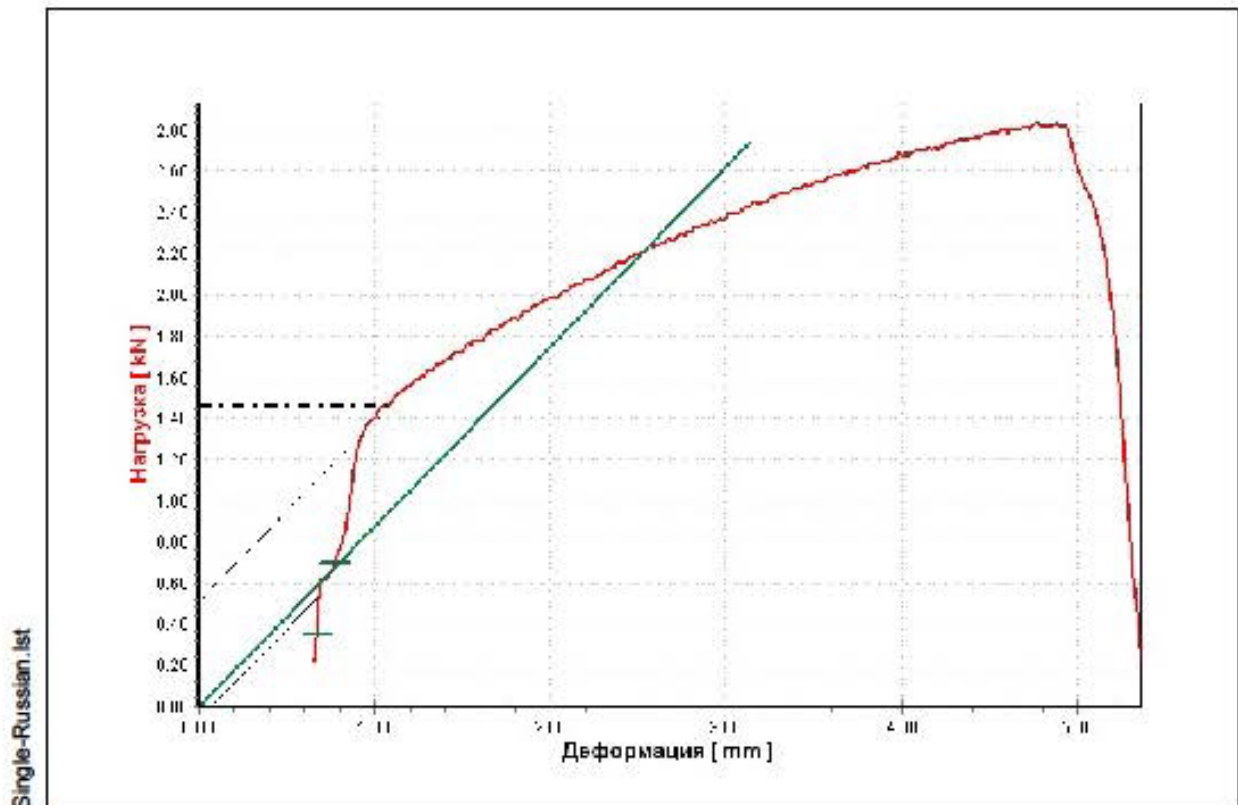


Рисунок 4.34 – Механические свойства сплава 2а

Описание	Результат
Диаметр d_0	4.07 mm
Начальное сечение S_0	13.01 mm ²
Е-модуль E	44.54 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	78.00 MPa
Нижний предел текучести R_{eL}	77.32 MPa
Предел текучести при 0.20% R_p	85.27 MPa
Предел прочности R_m	180.01 MPa
Удлинение при разрушении A	8.86 %
Сужение при разрушении Z	11.91 %

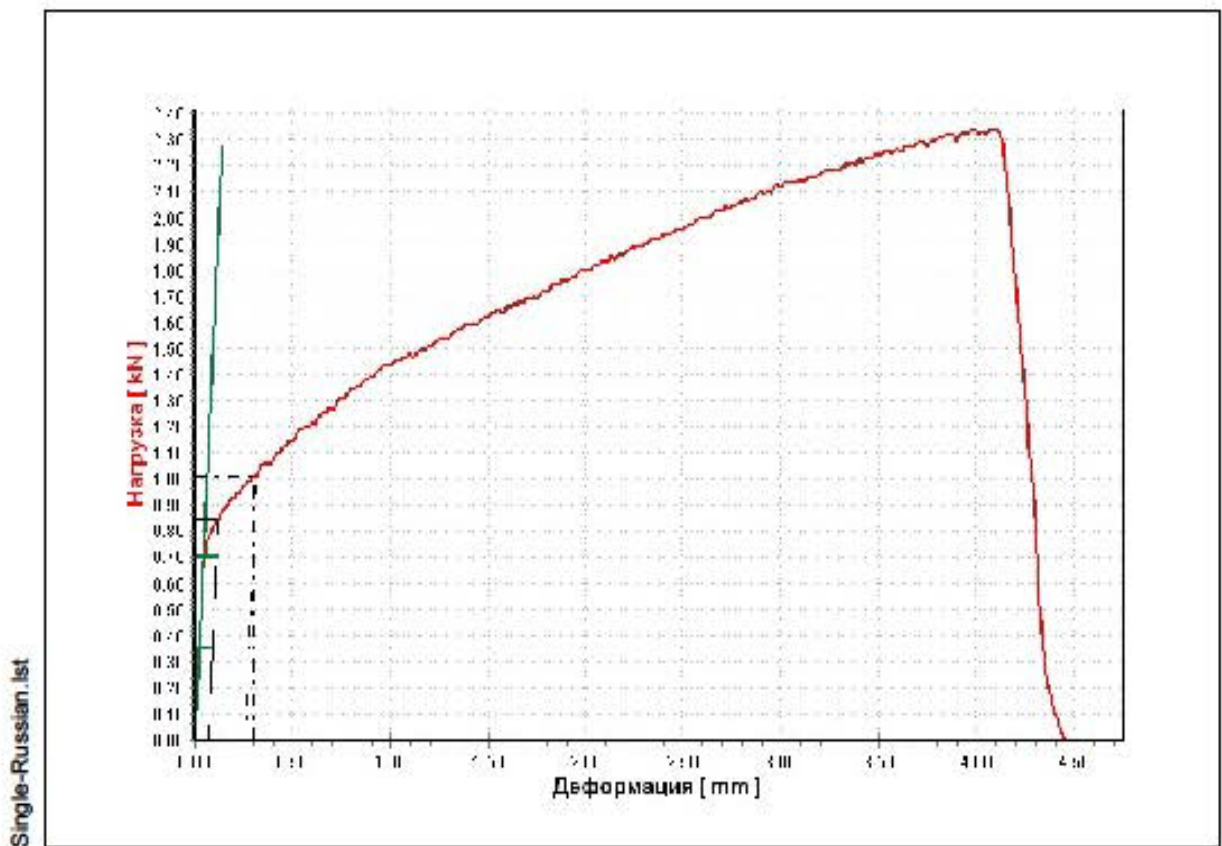


Рисунок 4.35 – Механические свойства сплава 3а

Сплавы 2а и 3а показали наиболее высокие технологические и потребительские свойства [103]. Химические составы сплавов защищены патентом РФ [115] и евразийским патентом [117].

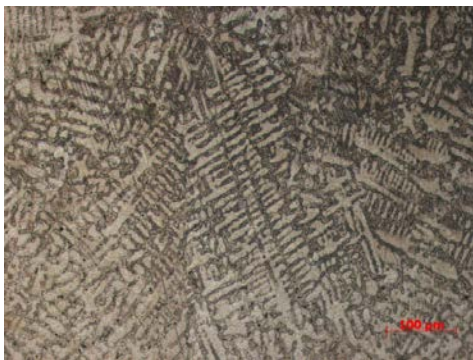
При исследовании механических (твердость) и эстетических (цветовая гамма, отражательная способность) свойств высокопробных ПС установлено, что сплавы, содержащие в своем составе олово, имеют низкую твердость. Низкая

твердость сплава не позволяет провести качественную полировку, в связи, с чем не достигается, по экспертным оценкам, требуемая цветовая гамма и отражательная способность изделия-представителя. На этом основании было принято решение подвергнуть экспериментальным исследованиям только ПС №14-16 (таблица 2.18).

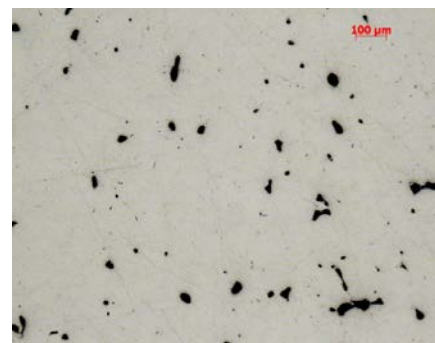
Изделие из ПС №14 500-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-45%, Cu-4,9%, и в качестве модификатора Si-0,1%, представлено на рис. 4.36. ПС хорошо полируется, металл достаточно твердый, имеет на поверхности расплава тонкую пленку, цвет серый. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна $0,3 \div 0,2$ мм, микроструктура – твердый раствор в виде дендритов (рис. 4.37).



Рисунок 4.36. – Изделие-представитель нательный крест из ПС №14



а



б

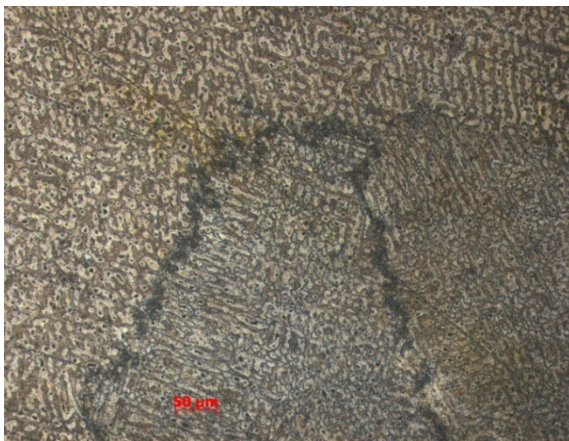
Рисунок 4.37 - Микроструктура ПС №14 Pd-50%, Cu - 4,9%, Ag- 45, Si-0,1%

а – центр, б – поверхность

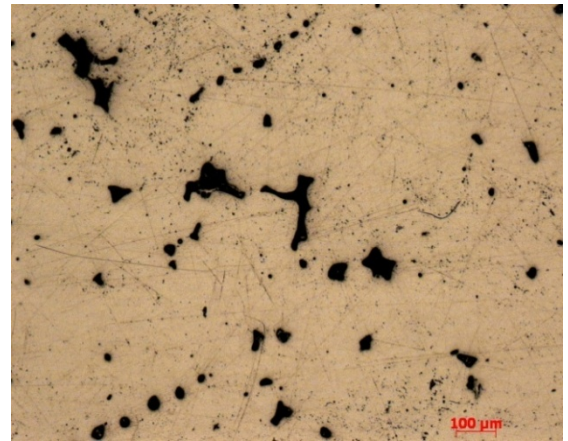
Изделие из ПС №15 500-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-45%, Cu-4,2%, и в качестве модификатора Si-0,8%, представлено на рис. 4.38. ПС хорошо полируется, металл твердый, но хрупкий, имеет на поверхности расплава темную пленку, цвет серый. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна $0,2 \div 0,1$ мм, микроструктура – твердый раствор в виде дендритов (рис. 4.39).



Рисунок 4.38 – Изделие-представитель нательный крест из ПС №15



а



б

Рисунок 4.39 - Микроструктура ПС №15 Pd-50%, Cu - 4,2%, Ag- 45, Si-0,8%

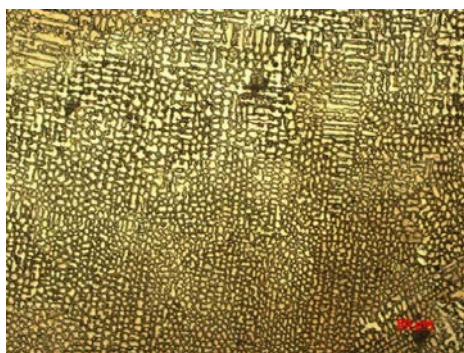
а – центр, б – поверхность.

Изделие из ПС №16 500-й пробы (табл. 2.18), содержащего Ag-40%, Cu-9,8%, и в качестве модификатора Si-0,2%, представлено на рис. 4.40. ПС пилится трудно, полируется, как золото 585-й пробы, из всех ПС имеет наименьшее коли-

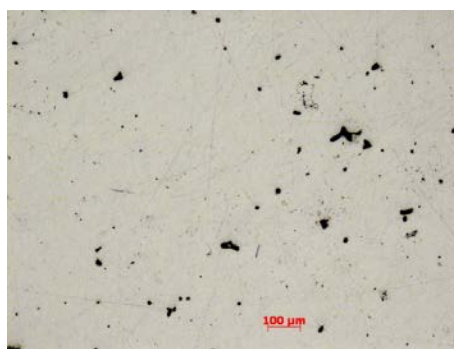
чество газовых пор. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, размер зерна $0,3 \div 0,2$ мм, микроструктура – твердый раствор в виде дендритов (рисунок 4.41).



Рисунок 4.40 – Изделие-представитель нательный крест из ПС №16



а



б

Рисунок 4.41 - Микроструктура ПС №16 Pd-50%, Cu – 9,8%, Ag- 40, Si-0,2%

а – центр, б – поверхность

Таблица 4.4 - Микротвердость исследуемых ПС

	Номер сплава		
	14	15	16
	113	117	164
	110	115	175
	105	116	159
	107	123	178
	111	118	166
	115	114	174
	102	119	177
	113	115	163
ср. знач.	109	117	169
max	115	123	178
min	102	114	159

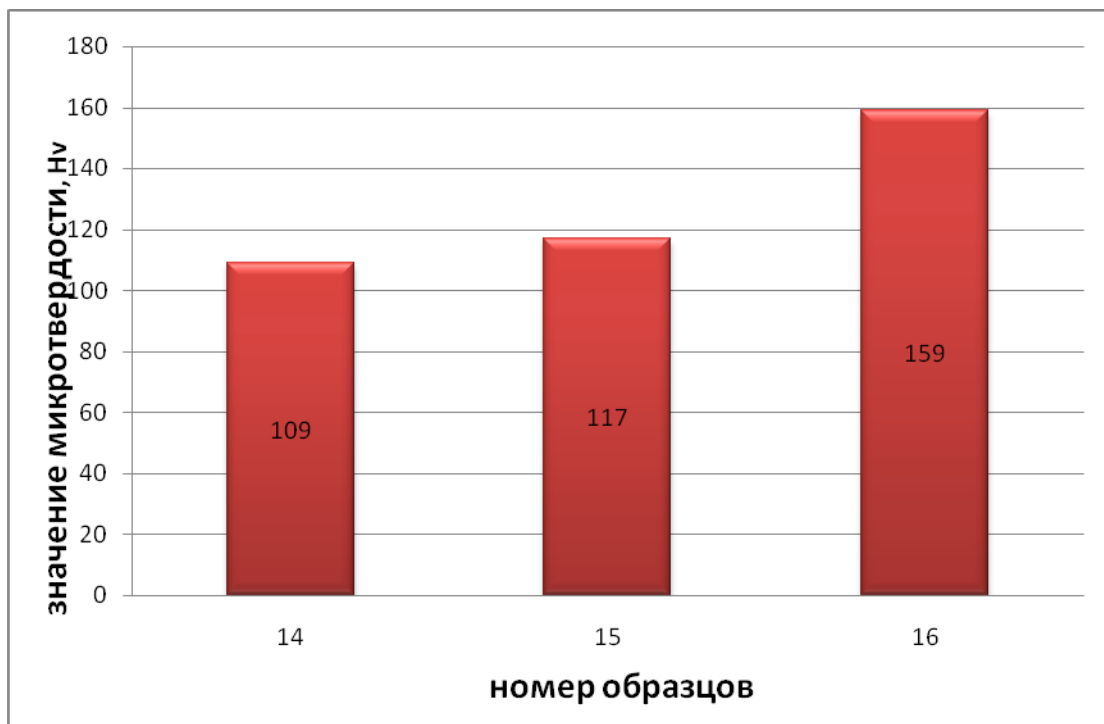


Рисунок 4.42 – Микротвердость исследуемых ПС

Таблица 4.5 – Температуры плавления и кристаллизации сплавов 500-й пробы

№ п/п	Температура, °С	
	Ликвидус	Солидус
Сплав №14	1374	1286
Сплав №15	1367	1282
Сплав №16	1368	1317

Описание	Результат
Диаметр d_0	3.99 mm
Начальное сечение S_0	12.50 mm ²
Е-модуль E	43.25 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	106.82 МПа
Нижний предел текучести R_{eL}	105.44 МПа
Предел текучести при 0.20% R_p	90.50 МПа
Предел прочности R_m	147.76 МПа
Удлинение при разрушении A	5.15 %
Сужение при разрушении Z	2.98 %

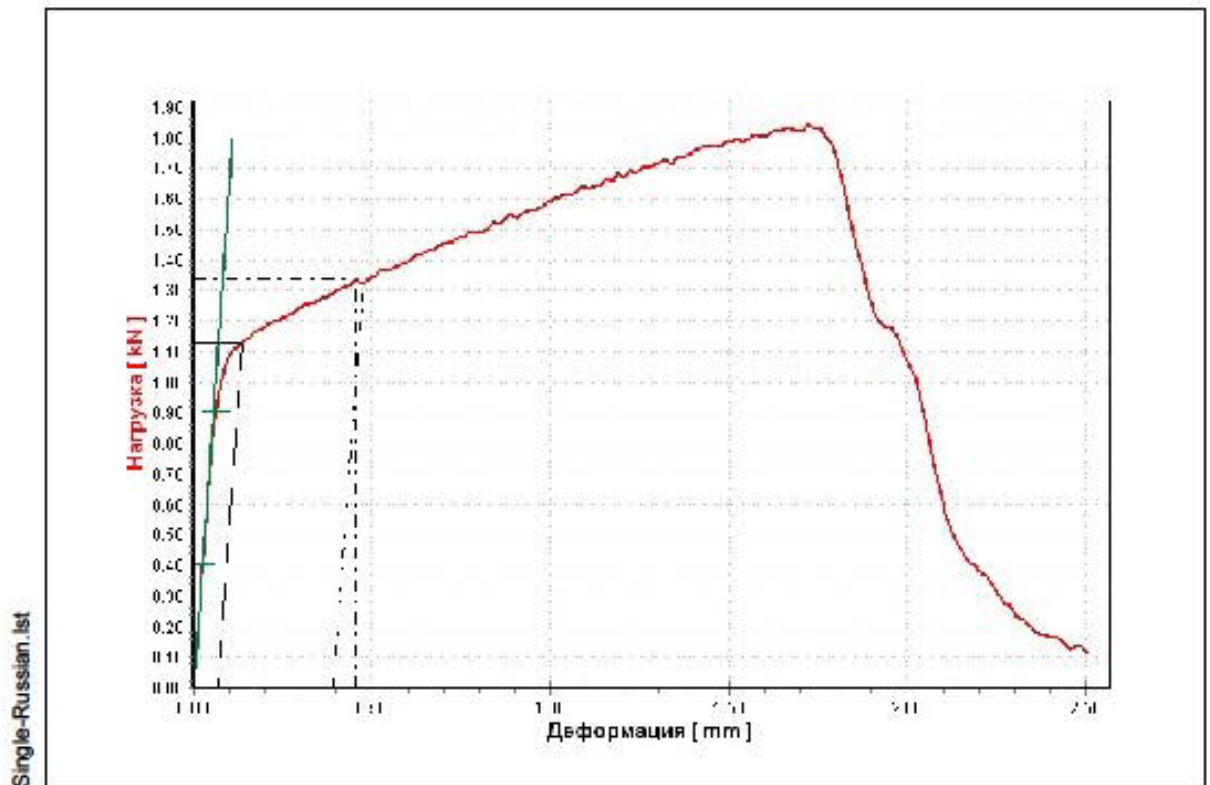


Рисунок 4.43 – Механические свойства ПС №14

Описание	Результат
Диаметр d_0	4.04 mm
Начальное сечение S_0	12.82 mm ²
Е-модуль E	50.87 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	123.82 MPa
Нижний предел текучести R_{eL}	123.16 MPa
Предел текучести при 0.20% R_p	118.50 MPa
Предел прочности R_m	132.62 MPa
Удлинение при разрушении A	2.56 %
Сужение при разрушении Z	11.53 %

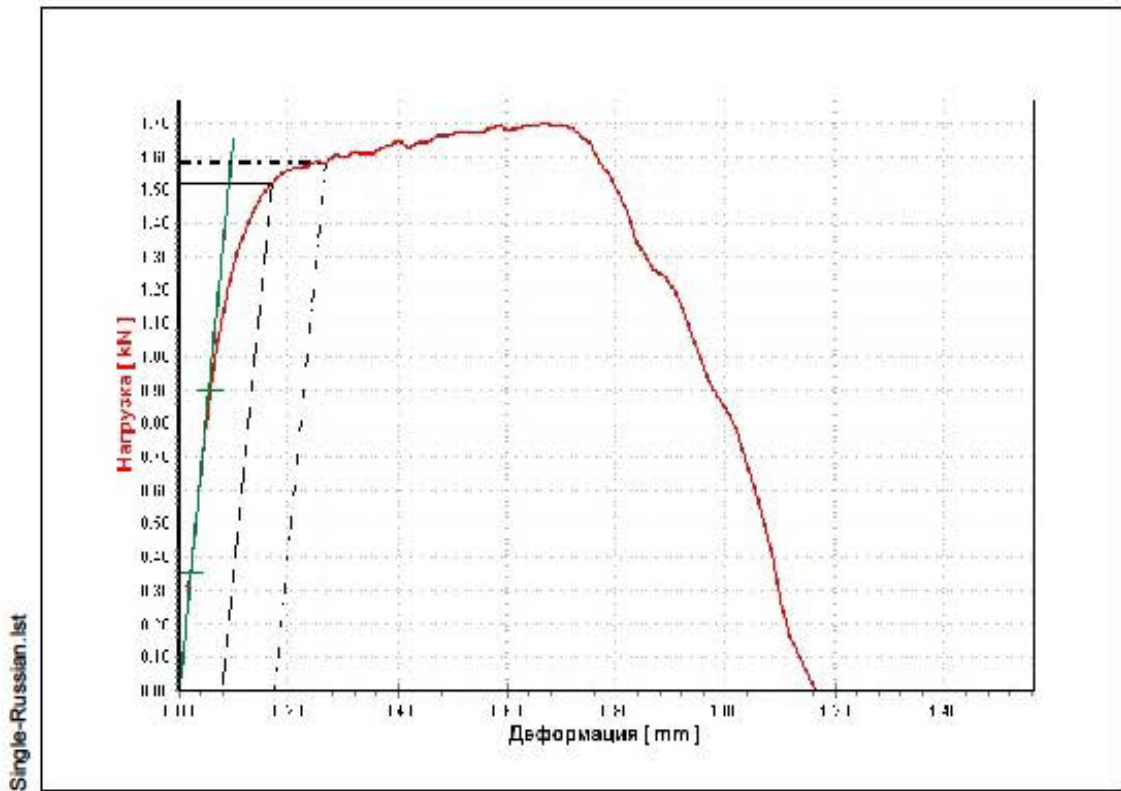


Рисунок 4.44 – Механические свойства ПС №15

Описание	Результат
Диаметр d_0	4.04 mm
Начальное сечение S_0	12.82 mm ²
Е-модуль E	31.05 GPa
Верхний предел текучести R_{eH}	85.62 MPa
Нижний предел текучести R_{eL}	84.93 MPa
Предел текучести при 0.20% R_p	85.61 MPa
Предел прочности R_m	120.45 МПа
Удлинение при разрушении A	4.29 %
Сужение при разрушении Z	6.33 %

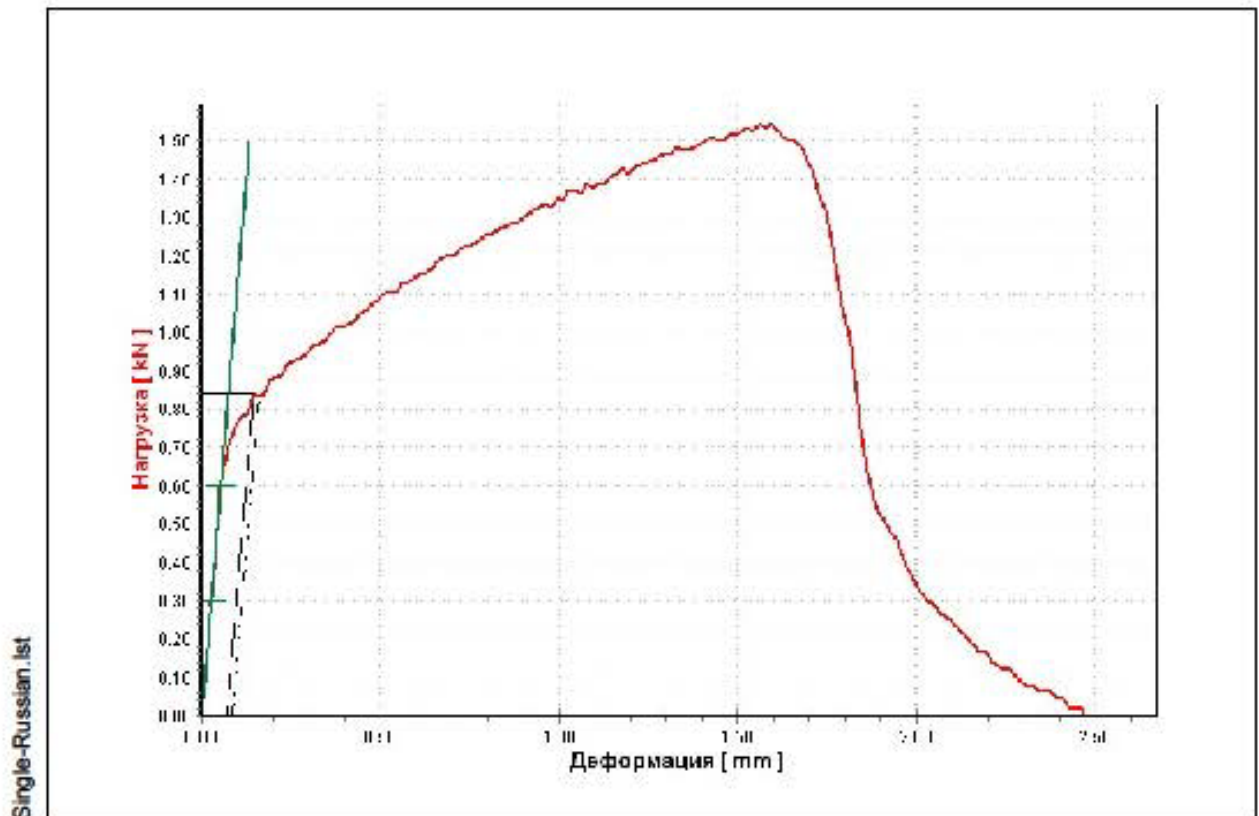


Рисунок 4.45 – Механические свойства ПС №16

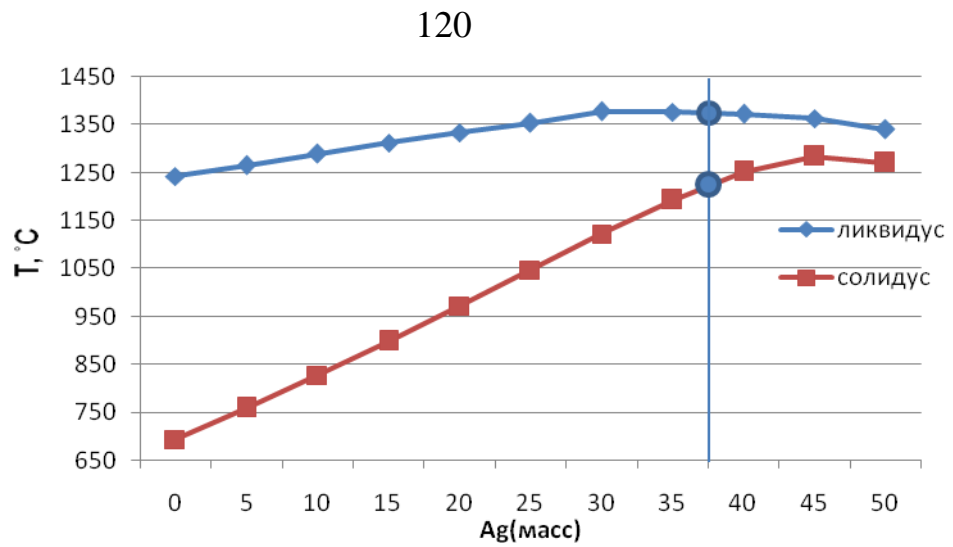


Рисунок 4.46 – Политермический разрез системы Pd-Ag-Cu при 50%Pd



Рисунок 4.47 – Изделие-представитель «перстень» из ПС №16, подвергнутого финишной обработке

На основе выше приведенных исследований можно отметить, что наиболее высокие технологические и потребительские свойства имеет ПС №16. Химический состав ПС защищен патентом РФ [114] и евразийским патентом [116].

4.2 Разработка технологии плавки и литья припойных палладиевых сплавов, легированных кремнием

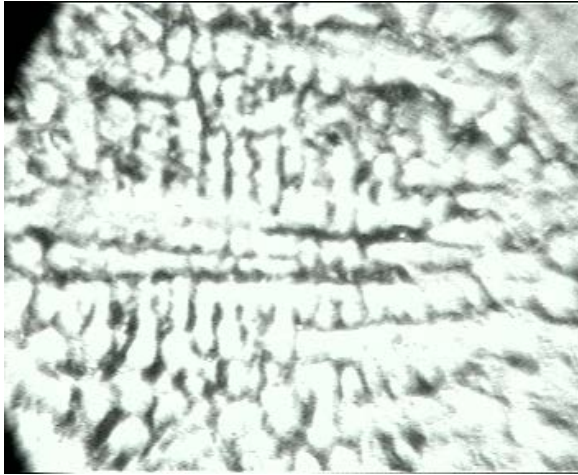
Разработка технологии состояла из двух этапов. На первом этапе были исследованы сплавы палладий – серебро с дополнительным легированием алюмином и кремнием для определения условий образования квазиэвтектических систем. Выбор таких систем легирования на первом поисковом этапе был обусловлен предварительным анализом фазовых диаграмм палладия с различными компонентами, в результате которого было обнаружено, что алюминий является одним из немногих компонентов, который образует в узком интервале концентрации сравнительно низкотемпературную эвтектику и одновременно хорошо растворяется в палладии, обеспечивая возможность регулирования структурного состояния сплавов и их технологических и эксплуатационных характеристик. Однако, как было показано первыми экспериментальными результатами, алюминий показал высокую реакционную способность с палладием, что не позволило использовать его потенциальные возможности в отношении снижения температуры плавления сплавов, поскольку при плавке алюминий вступал в химические реакции с палладием, образуя высокотемпературные интерметаллидные соединения и снижая пластические характеристики сплавов.

Использование для припоев легирования кремнием является одним из важнейших направлений, которое обосновано анализом диаграмм состояния систем. Приведенные ниже результаты исследования также являются первыми в классе экспериментов. Эти результаты хотя и не привели пока к оптимальным результатам но, даже при неоптимальных составах припойных ПС, позволили осуществлять их некоторую пластическую деформацию.

На рис. 4.48 приведены фотографии микроструктуры припоя № 1 (табл. 2.20) – Pd-Al-Ag. Исследована структура литого сплава и образца из этого же припойного ПС после гомогенизационного отжига при 1000 °С в течение 30 минут.

Структура припойного ПС после кристаллизации имеет характерное дендритное строение. По границам дендритных ячеек можно видеть высокодисперс-

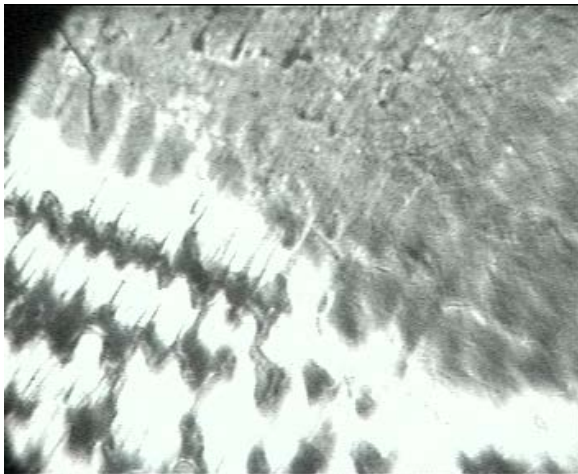
ные (возможно, эвтектические) выделения (см. снимок при $\times 1000$). Основу дендритных кристаллов составляет слабо травящийся твердый раствор, зафиксированный в ПС в результате ускоренного охлаждения во время кристаллизации.



№ 1 – литой, $\times 220$



№ 1 – литой, $\times 1000$



№ 1 – гомогенизированный, $\times 220$



№ 1) – гомогенизированный, $\times 220$

Рисунок 4.48 -. Микроструктура припоя №1 системы Pd-Al-Ag в литом (верхние снимки) и гомогенизированном (нижние снимки) состоянии. Номер образца, его состояние и увеличение при изучении структуры указаны под снимками.

Гомогенизационный отжиг ПС при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут не приводит к получению однофазного однородного состояния металла слитка. По телу твердого раствора наблюдается большое число высокодисперсных вторичных выделений, являющихся результатом гетерогенизации основы ПС. Дендритное строение при отжиге не устранено, поскольку основу строения дендритов,

наряду с твердым раствором, могут составлять интерметаллидные включения, являющиеся результатом реакционных процессов в жидком металле при плавке между основой (палладием) и активным легирующим компонентом (алюминием).

На образцах литого и гомогенизированного ПС были проведены испытания микротвердости. Результаты испытаний представлены в табл. 4.6.

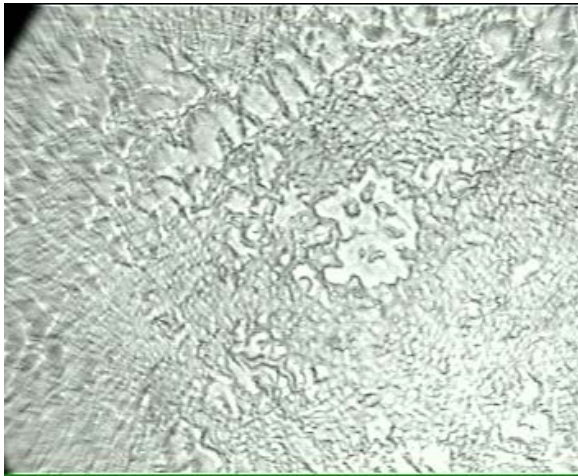
Таблица 4.6 – Микротвердость литого и гомогенизированного образцов из сплава Pd-Ag-Al.

Состояние сплава	Результаты измерения микротвердости	
	Микротвердость, HV, МПа	Среднеквадратичное отклонение, HV, МПа
Литое	314	31,6
Гомогенизированное	329	20,6

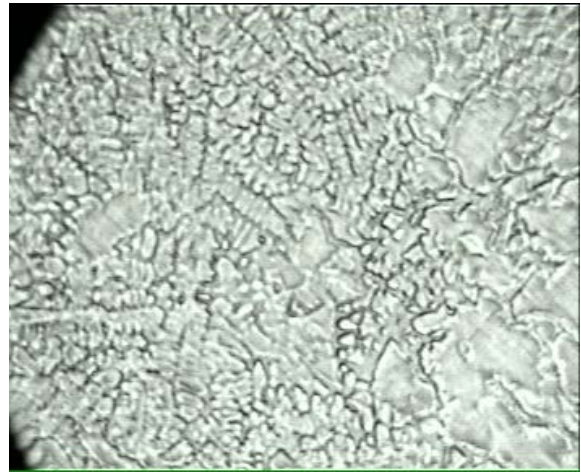
Результаты измерения показали, что ПС в литом состоянии имеет высокую твердость, при которой пластическая деформация оказывается практически невозможной. Отжиг не обеспечил снижения прочности и повышения пластичности ПС. Наоборот, его твердость возросла, что можно объяснить выделением при отжиге большого числа высокодисперсных интерметаллидных частиц, выявленных при металлографических исследованиях.

Использование принципа комплексного легирования палладия элементами, образующими с ним непрерывные твердые растворы и компонентами – эвтектикообразователями позволило предложить в качестве первого экспериментального состава ПС Pd-12,8Ag-2,2Si (см. табл. 2.20 сплав № 2). Был выплавлен ПС указанного состава, который сразу после литья без какой либо обработки был испытан на способность к пластической деформации. Установлено, что ПС оказался способным даже к холодной пластической деформации, которая ограничилась одним проходом со степенью деформации, не превышавшей 25 %. При втором проходе в полуфабрикate образовалась трещина. Однако уже такой результат является положительным, поскольку он подтверждает принципиальную возможность пластической деформации ПС, содержащих кремний.

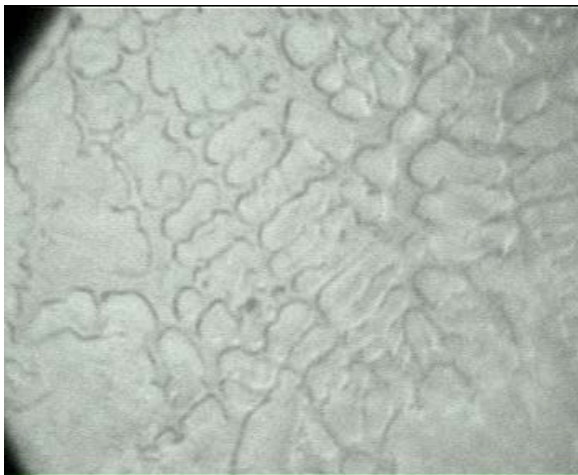
На рисунке 4.49 приведены снимки микроструктуры припоя № 2 (табл. 2.20) – Pd-12,8Ag-2,2Si, полученные при исследовании литого и дополнительно деформированного образцов.



а) Литой_x120



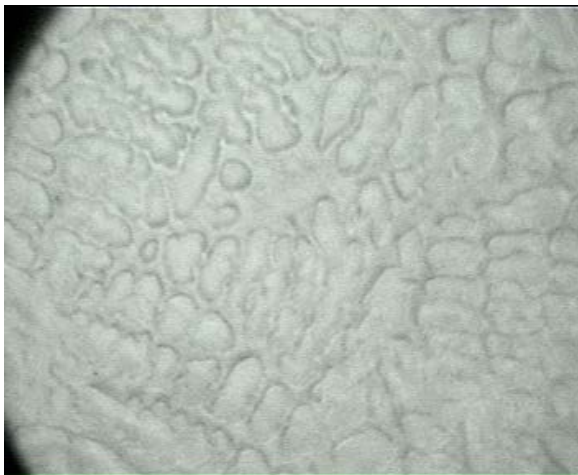
б) Литой_x220



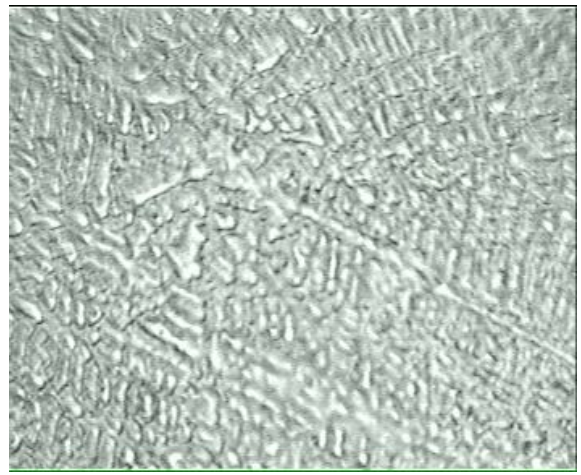
в) Литой_x1000



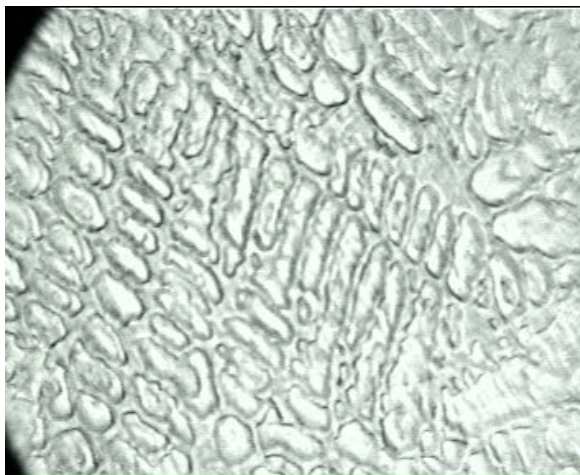
г) Литой_x1000



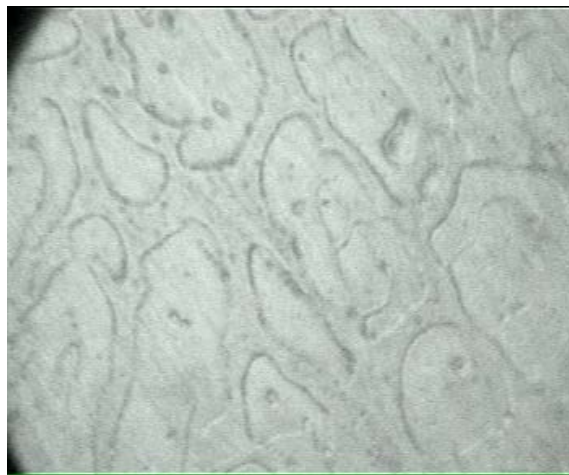
д) Литой_x1000



е) Деформированный_x120



ж) Деформированный_x220



з) Деформированный_x1000

Рисунок 4.49 - Микроструктура припоя №3 (Pd-12,8Ag-2,2Si) в литом (первые 5 снимков) и деформированном (3 последних снимка) состоянии. Состояние образца и увеличение при изучении структуры указаны под снимками.

Структура литого ПС представляет собой разноразмерную гетерогенную систему, которая построена с участием в качестве фаз твердого раствора на основе палладия и серебра, кремния и, возможно, интерметаллидов между палладием и кремнием. О наличии в ПС интерметаллидного упрочнения свидетельствуют данные о микротвердости ПС (таблица 4.6), из которой следует, что неоднородная структура в среднем имеет твердость по Виккерсу 268 кгс/мм^2 , что значительно превышает твердость исходного палладия, серебра и твердых растворов из этих компонентов, что было показано в параллельной работе при изучении системы сплавов Pd – Ag. При измерениях твердости их значения существенно колеблются относительно средней величины, что свидетельствует о большой степени неоднородности структуры и роли в этой системе крупных избыточных кристаллов.

Таблица 4.7 – Микротвердость потенциального припоя (сплав № 3). Сплав с серебром и кремнием в литом и деформированном состоянии

Состояние сплава	Результаты измерения микротвердости	
	Микротвердость, HV, МПа	Среднеквадратичное отклонение, HV, МПа
Литое	268	30,3
Деформированное	322	26,0

В структуре как при небольшом ($\times 120$), так и при большом ($\times 1000$) увеличениях обнаружено, что первично закристаллизованные кристаллы имеет неоднородную и частично ограниченную форму. Это может свидетельствовать о том, что в качестве таких первичных кристаллов могут быть кристаллы, богатые кремнием. Этот вывод позволяет сделать предположение, что содержание в сплаве 2,2 % (по массе) кремния является избыточным для получения в ПС эвтектической или близкой к ней структуры. Тем не менее, ПС при деформировании не изменяет принципиально своей структуры под действием приложенных напряжений, но и не приводит к массовому разрушению кристаллов, что является свидетельством наличия некоторого запаса пластичности.

На втором этапе работы были продолжены исследования сплавов палладий – серебро с дополнительным легированием кремнием, что предпринято с целью подбора образования квазиэвтектических систем. Выбор таких систем легирования на данном этапе был обусловлен предварительным анализом фазовых диаграмм палладия с кремнием и другими компонентами, в результате которого было установлено, что кремний является одним из немногих компонентов, который образует сравнительно низкотемпературную эвтектику, хотя и близкую по концентрации к интерметаллидам палладия с кремнием. Кремниевые эвтектики обеспечивают хорошую смачиваемость поверхностей и поэтому должны обеспечивать надежное соединение при пайке.

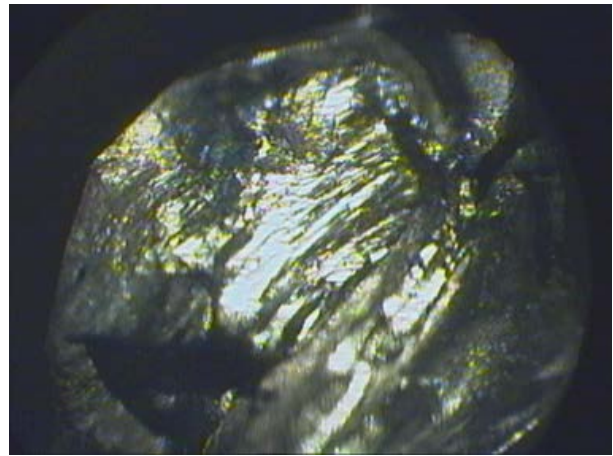
Для опробования новых составов были выплавлены два сплава с различным содержанием кремния: сплав 1 – Pd – 9Ag – 4,5Au – 1,5Si; сплав 2 - Pd – 6,5Ag – 6,5Au – 2,2Si.

Выплавленные сплавы опробованы на способность к пластической деформации и на способность к работе в качестве припоев. Было показано, что лучшей деформируемостью характеризуется сплав с меньшим содержанием кремния, а способность к смачиванию паяемых поверхностей показал сплав с более высоким содержанием кремния. Одновременно высокая способность к работе в качестве припоя и хорошая деформируемость не были достигнуты при проведении данного эксперимента.

На рисунках 4.50 и 4.51 приведены снимки излома и микроструктуры ПС 1 и 2, соответственно. Была исследована структура литого ПС и образца из этого же сплава после пластической деформации на квадрат методом холодной прокатки.

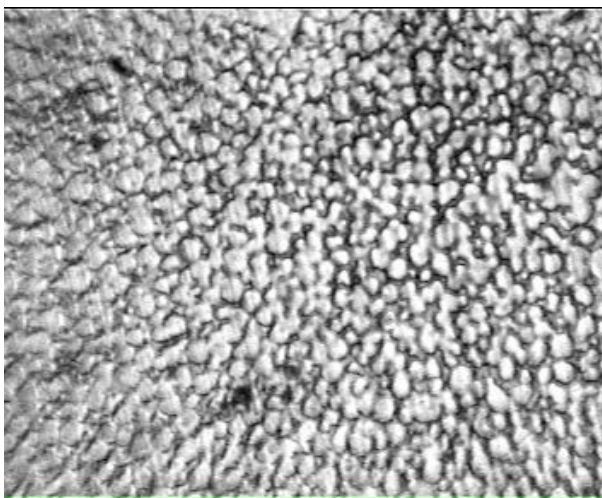


x 6

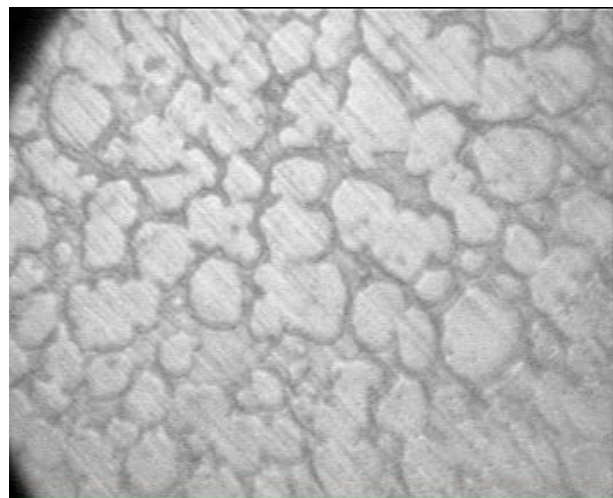


x 16

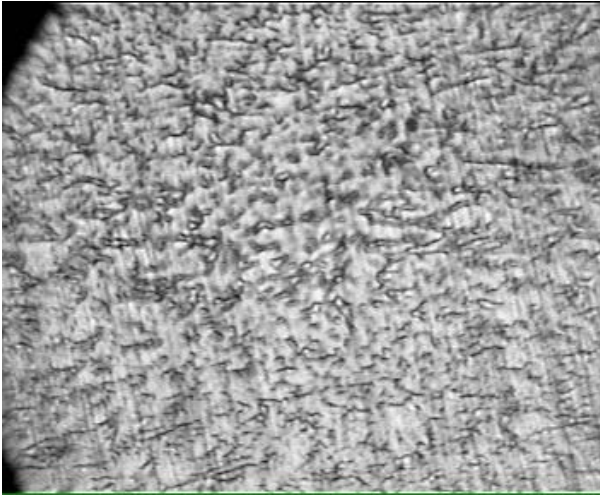
Рисунок 4.50 - Излом литого образца ПС 1



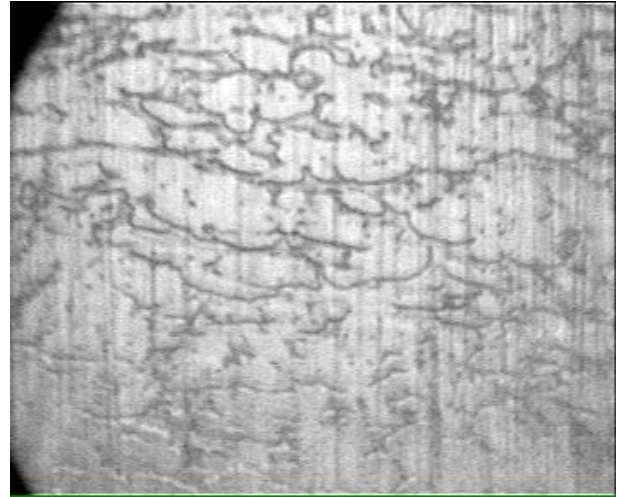
Микроструктура сплава 1 в литом состоянии, x 250



Микроструктура сплава 1 в литом состоянии, x 1200



Микроструктура сплава 1 в деформированном состоянии, x 250



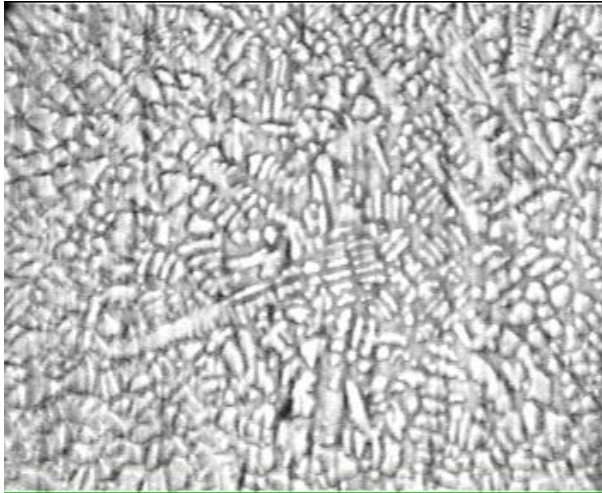
Микроструктура сплава 1 в деформированном состоянии, x 1200

Рисунок 4.51 - Микроструктура сплава 1 системы Pd – 9Ag – 4,5Au – 1,5Si в литом и деформированном состоянии. Номер сплава, его состояние и увеличение при изучении структуры указаны под снимками.

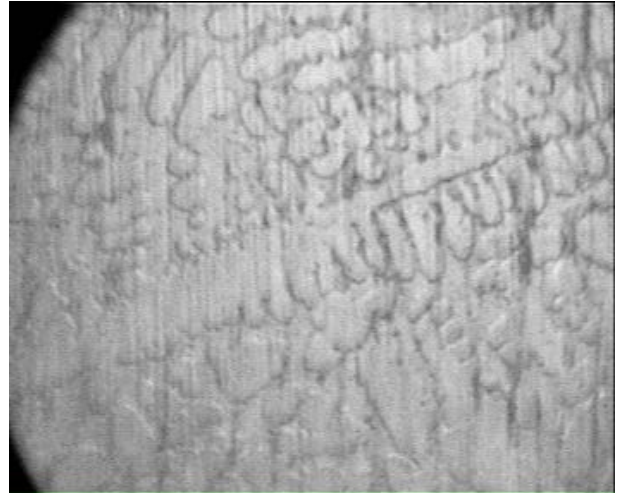
Структура ПС после кристаллизации ПС 1 имеет характерное дендритное строение. По границам дендритных ячеек можно видеть прожилки второй структурной составляющей, которая может быть только эвтектикой. Однако высокая степень дисперсности частиц не позволяет выявить строение эвтектики даже при большом увеличении (x1200). Основу дендритных кристаллов составляет слабо травящийся твердый раствор, зафиксированный в ПС в результате ускоренного охлаждения при кристаллизации.

Пластическая деформация ПС несколько изменяет ориентацию дендритных кристаллов и вытягивает вдоль направления основных деформирующих напряжений прожилки эвтектики, не вызывая образования грубых трещин. Способность, хотя и ограниченная, к пластической деформации проявляется и при макроисследовании излома литого образца (рис.4.50). В изломе проявляются как элементы вязкого, так и хрупкого разрушения. Поэтому для обеспечения пластической деформации потребовалась бы оптимизация межоперационной термической обработки ПС 1, если бы этот ПС 1 показал достаточные характеристики, как припойного ПС. Однако, при испытании на растекание, он показал удовлетво-

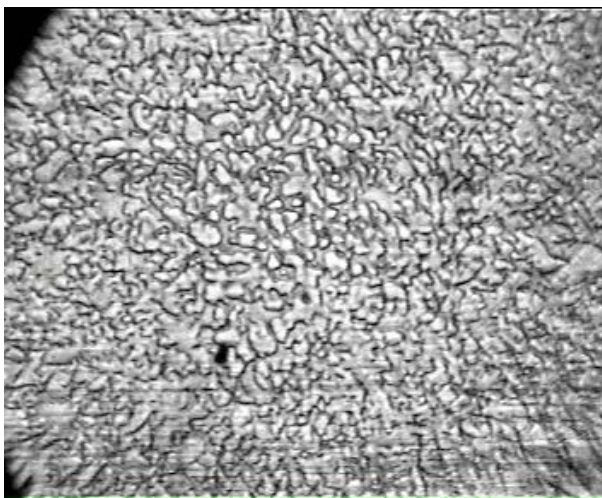
рительные результаты. На рисунке 4.52 приведены снимки микроструктуры ПС 2 с более высоким содержанием кремния. Была исследована структура литого ПС и образца из этого ПС после пластической деформации.



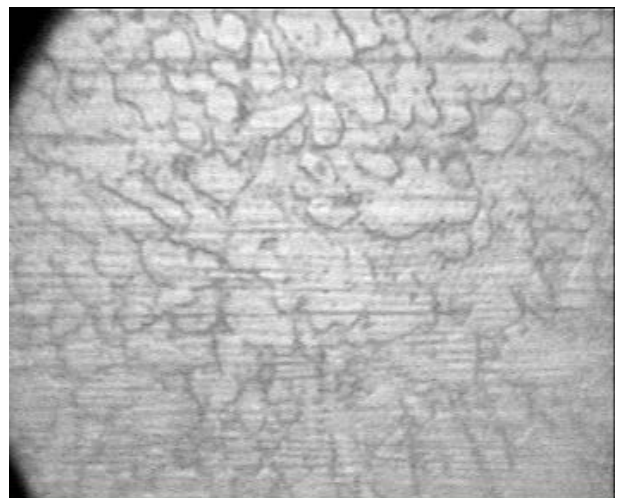
Микроструктура сплава 2 в литом состоянии, х 250



Микроструктура сплава 2 в литом состоянии, х 1200



Микроструктура сплава 2 в деформированном состоянии, х 250



Микроструктура сплава 2 в деформированном состоянии, х 1200

Рисунок 4.52 - Микроструктура ПС 2 системы Pd – 6,5Ag – 6,5Au – 2,2Si в литом и деформированном состоянии. Номер ПС, его состояние и увеличение при изучении структуры указаны под снимками.

Как видно из приведенных структур, увеличение содержания кремния, не изменяя принципиально структуры, приводит к росту объема прожилок между дендритными кристаллами твердого раствора, что свидетельствует об увеличении

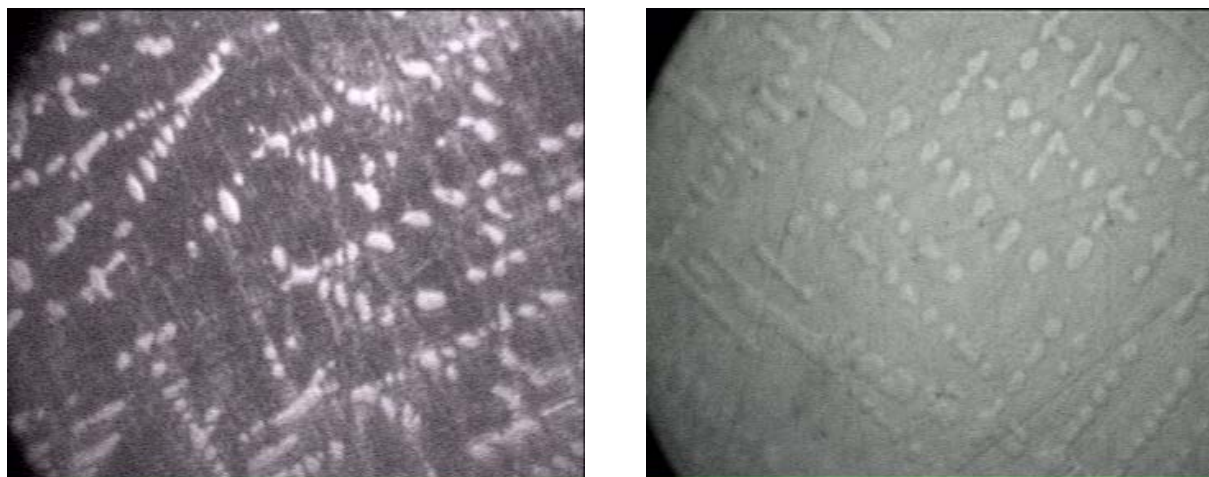
доли эвтектики в ПС 2. Однако рост содержания кремния и увеличение количества междендритных прожилок в структуре ПС 2 сопровождается ухудшением технологичности сплава при обработке давлением. В ПС 2 уже при небольших обжатиях возникают трещины. В структуре частично деформированного ПС 2 ориентированного расположения дендритов не проявляется. Поэтому для обеспечения возможности пластической деформации такого ПС 2 придется использовать специальные меры по повышению пластичности.

Испытания на эффективность работы ПС 2 в качестве припоя показали достаточно хорошую растекаемость по паяемым поверхностям. Дальнейшие работы по рассматриваемому направлению должны проводиться в направлении оптимизации содержания кремния и разработки технологии термической обработки, направленной на повышение технологичности ПС 2.

Далее исследовали возможность создания припоя в системе Pd – Si, который бы имел наименьшую температуру плавления, соответствующую температуре эвтектики (821 °С) в этой системе. С этой целью был выплавлен двойной ПС с содержанием кремния 3,9 %. ПС кристаллизовался в интервале температур 900÷820°С, что отвечает очень близко расположенному к эвтектической точке сплаву (эвтектика соответствует 4,1 %). Более высокое содержание кремния иметь нецелесообразно, поскольку появляется реальная опасность образования 100 % интерметаллида состава, соответствующего формуле Pd₅Si.

Испытания полученного ПС в качестве припоя для ручной пайки показали высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру нагрева для пайки, не превышающую 950÷1000°С, и хорошую смачиваемость припоем паяемых поверхностей.

Микроструктура полученного ПС (рис. 4.53) соответствует ожидаемой и представляет собой тонкие избыточные дендритные кристаллы палладия, практически не растворяющего кремний, в основе тонкодифференцированной эвтектики, строение которой на микроструктуре не разрешается.



а

б

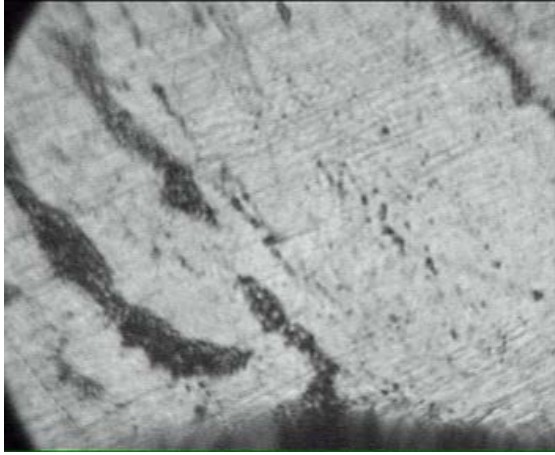
Рисунок 4.53 - Микроструктура припоя Pd-3,9Si в литом (а) и отожженном (б) состояниях

Измеренная микротвердость ПС в литом состоянии имеет значения 500÷550 HV, исключающие возможность обработки давлением. В этой связи, ПС был подвергнут термоциклической обработке, совмещенной со сфероидизирующим отжигом, что привело к понижению значений твердости ПС до 340÷360 HV, что позволило осуществить холодную пластическую деформацию в несколько переходов с промежуточными смягчающими отжигами. Видимая микроструктура ПС в результате отжига изменяется несущественно (рис. 4.53), однако, главные изменения происходят в составе эвтектики, где непрерывные тонкоразветвленные кристаллы эвтектических интерметаллидов дробятся и сфероидизируются, обеспечивая снижение сопротивления деформации и повышение пластичности ПС.

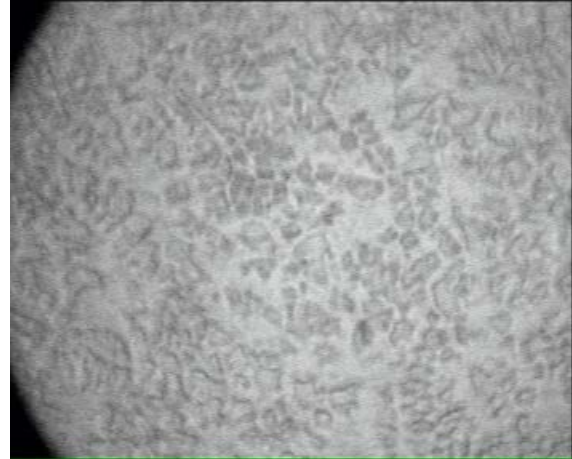
Для доведения до марочного состава в полученный припой было введено 11,0 % серебра, образующего с палладием непрерывный твердый раствор с сохранением способности ПС к достижению хороших технологических свойств припоя и способности к пластической деформации после специальных режимов термической обработки.

Использование метода быстрой кристаллизации расплава в прокатные валки позволяет получать тонкие пленки из труднодеформируемых сплавов, которые могут быть использованы в качестве припоев для ручной пайки. Высокие скорости кристаллизации обеспечивают получение высокодисперсных структур. На рис. 4.54 приведена структура тонких пленок из сплава PdZnCrK – 7,5-5-2,5: а –

без травления, где проявляются наиболее грубые структурные проявления, обусловленные направленным формированием структуры быстрой кристаллизации; б – на травленном образце при большем увеличении выявляется эвтектический характер структуры всей пленки.



Структура припоя PdЗлСрК – 7,5-5-2,5 без травления, х650



Структура припоя PdЗлСрК – 7,5-5-2,5 после травления, х1200

Рисунок 4.54 - Структура припоя PdЗлСрК – 7,5-5-2,5, полученного путем заливки в холодные прокатные валки.

Таким образом, дальнейшим направлением в отношении получения припоев марочного состава на основе палладия 850-й пробы может явиться совершенствование технологии и технологической оснастки для получения тонких пленок методами ускоренной кристаллизации. При этом составы сплавов должны быть близки к эвтектическим.

4.3 Разработка технологии плавки и литья припойных палладиевых сплавов, легированных бором

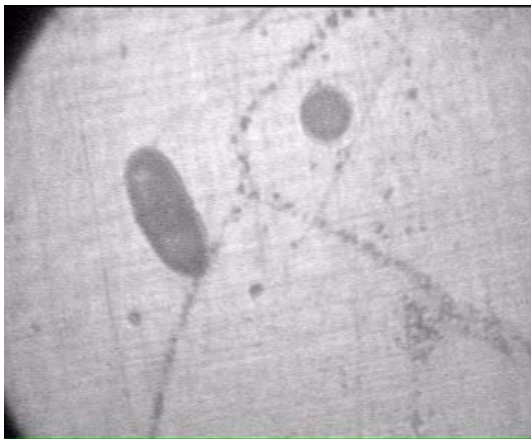
В работе было экспериментально опробовано еще одно из направлений по созданию припоев ПС, заключающееся в использовании в качестве эвтектикообразующего вещества – бора.

На первых этапах работы присадка бора была получена магнетермическим методом. В сплав она вводилась в несколько большем количестве, чем это требовалось для создания ПС, содержащего эвтектику, для гарантированного получе-

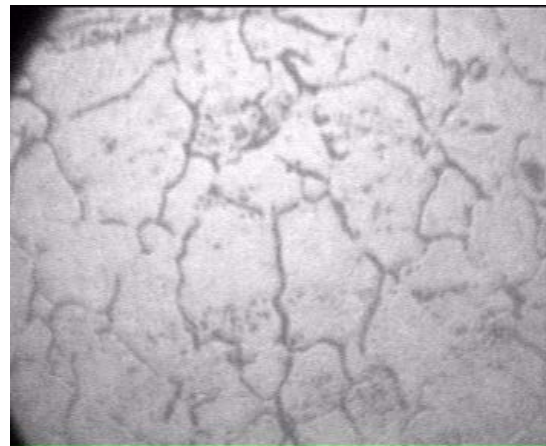
ния структуры эвтектики. Дополнительное легирование для доведения до марочного состава припоя ПС обеспечивалось медью, образующей с бором простую эвтектику.

Состав ПС по загрузке шихтовых материалов составил: 85 % Pd – 11,4Cu – 3,6 В. Литой ПС деформировали с промежуточными технологическими отжигами между переходами волочения до получения проволоки диаметром 0,3 мм. Отжиг проводили в открытом пламени водородной горелки. ПС показал хорошую технологичность при обработке давлением. Однако, испытание его в качестве припоя показало, что температура плавления такого ПС оказалась 1280 °С, что не вполне соответствует требованиям, предъявляемым к припойным материалам.

Исследование структуры ПС в литом и деформированном состоянии (рис. 4.55) показало, что его строение не вполне соответствует ожидаемой структуре.



Микроструктура литого образца, x1200



Микроструктура деформированного образца, x1200

Рисунок 4.55 - Микроструктура образца ПС 85 % Pd – 11,4Cu – 3,6 В в литом и деформированном состояниях

Однако, литое состояние характеризуется наличием в структуре основы твердого раствора, по границам зерен в котором проявляются выделения второй фазы. Эвтектики в структуре не выявлено. Это свидетельствует о том, что в ПС содержится бора, по крайней мере, менее 2,2 %. Учитывая, что измеренная температура плавления ПС оказалась равной 1280 °С, содержание бора в ПС мож-

но определить по двухкомпонентной системе палладий-бор значением не более 1,5 % по массе.

Структура многократно деформированного и отожженного ПС имеет также структуру твердого раствора с выделением по границам зерен вторичных выделений, соответствующих рассмотренному выше фактическому составу ПС.

Следовательно, для создания припойного состава ПС необходимо увеличивать содержание в ПС бора, соответствующее достижению доэвтектического и эвтектического состава.

В качестве объекта для исследований, основываясь на анализе диаграмм состояний, выбраны три сплава следующих составов: ПдМР-11,5-3,5, ПдМР-12-3, ПдМР-13-2. Медь выбрана в качестве одного из основных легирующих компонентов, в связи с образованием с палладием непрерывной системы твердых и жидких растворов.

Замер твердости полученных сплавов показал, что она составляет 730, 560 и 508 НV для ПдМР-11,5-3,5, ПдМР-12-3 и ПдМР-13-2 соответственно. Твердость ПС снижали посредством закалки сплавов ПдМР-11,5-3,5 и ПдМР-12-3 с температуры 900°C в воду. Твердость при этом понизилась до 360 и 218 НV соответственно. Твердость ПС ПдМР-13-2 снижали посредством отжига при температуре 800°C в течение 3 часов. Твердость отожженного ПС составила 148,4 НV, что позволило подвергнуть его пластической деформации (прокатке) до толщины ленты 1 мм без промежуточных отжигов.

Из термообработанных ПС были взяты образцы (в виде стружки) для испытания их припойных свойств. Проведенные испытания показали, что после проведенной термической обработки ПС потеряли припойные свойства. Это объясняется тем, что кристаллизация припойных ПС в металлической изложнице идет по неравновесному типу, за счет чего значительно снижается температура линий ликвидус и солидус. После термической обработки ПС приходят в равновесное состояние и температура их плавления повышается.

Как отмечено ранее, ПС с использованием в качестве активного компонента кремния, также обладают припойными свойствами только в неравновесном со-

стоянии. Несмотря на схожесть воздействия на свойства при введении в палладий кремния и бора, отмечено отсутствие протекания бурных металлотермических реакций при использовании бора в отличие от кремния. При использовании кремния отмечаются бурные металлотермические реакции с образованием силицидов палладия.

Для сохранения неравновесного состояния припойного ПС предлагается разливать ПС в тончайшие ленты. Если в процессе работы будет достигнута возможность разливки припоя в непрерывную ленту, то появится возможность использовать припой при автоматической сварке.

На основании вышеизложенного предлагаются следующие рекомендации по технологии производства припойных ПС. Шихтовые материалы для припойного ПС необходимо готовить следующим образом. Шихтовка ведется на 100 грамм ПС. Порошкообразный палладий и бор перемешивают и спрессовывают в таблетки на прессе с усилием 0,6 МН. Плавку ПС ведут в кварцевом тигле, установленном в графитовом, который нагревается посредством индукционного нагрева. Загрузка шихты производится следующим образом. На дно тигля загружают медь, которая во время плавки образует стартовое болото, температуру которого доводят до 1200°C. В полученное болото порционно вводят брикетированную смесь палладий-бор. При перемешивании кварцевой мешалкой смесь растворяется в медном болоте. Температура расплава во время всей плавки не превышает 1200°C. Полученный ПС заливают в подогретую металлическую изложницу, в которой получают слиток сечением 10x10 мм. В процессе заливки в разъемы изложницы затекает металл, который кристаллизуется в виде тонких пластинок, используемых в дальнейшем использовались в качестве припоя ПС, испытания которого проводились на участке микролития ювелирного производства ОАО «Красцветмет» и показали высокие результаты при пайке ювелирных изделий из ПС.

Использование метода быстрой кристаллизации расплава в прокатные валки позволяет получать тонкие пленки из труднодеформируемых ПС, которые могут быть использованы в качестве припоев ПС для ручной пайки. Высокие скорости кристаллизации обеспечивают получение высокодисперсных структур.

Таким образом, дальнейшим направлением в отношении получения припоев ПС марочного состава на основе палладия 850-й пробы может явиться совершенствование технологии и технологической оснастки для получения тонких пленок методами ускоренной кристаллизации. При этом ПС должны быть близкими к эвтектическим составам.

4.4 Новые палладиевые сплавы 500-й, 900-й и 950-й пробы для ювелирного производства

Сплавы на основе палладия широко используются в ювелирном производстве благодаря высоким потребительским качествам, приближающим их к изделиям из платины. При относительно невысокой стоимости они имеют красивый внешний вид, коррозионную устойчивость к воздействию внешних факторов, хорошую полируемость, хорошо обрабатываются методами литья и обработки металлов давлением. Наибольшим спросом на мировом рынке в последнее время пользуются высокопробные ювелирные палладиевые изделия, в частности, изделия 900 и 950 проб. Вместе с тем, в России до последнего времени были стандартизованы и производились лишь ювелирные палладиевые сплавы не выше 850-й пробы.

В частности, известен сплав на основе палладия, содержащий, мас %: палладий - 85,0-85,5; серебро - 12,5-13,5; никель - остальное (Государственный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р51152-98 «Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки» / Госстандарт России. - Москва: ИПК Издательство стандартов. - 1998. - С. 4).

К недостаткам данного сплава относятся невозможность его использования при изготовлении высокопробных (900-й и 950-й проб) ювелирных изделий. Кроме того, данный сплав имеет высокую температуру плавления, а и содержит никель. Высокая температура плавления затрудняет использование данного сплава при изготовлении ювелирных изделий методами литья, а никель по директивам ЕЭС не рекомендуется использовать в изделиях, вступающих в долговременный

контакт с кожей человека. Все это затрудняет его использование при изготовлении ювелирных изделий методами литья, ориентированных на мировой рынок.

Наиболее близким к изобретению по составу является ювелирный сплав белого цвета на основе палладия, содержащий, мас. %: палладий - 95,0-99,5; кобальт - $0,2 \div 3,0$; иридий - $0,05 \div 0,6$; серебро - $0,1 \div 1,5$; железо - $0,05 \div 0,6$; медь - остальное. (Пат. 2405051 Российская Федерация, МПК C22C5/04. Ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / В.Н. Ефимов, С.Н. Ельцин, С.Н. Мамонов и др. (РФ) - № 2009122355/02; заявл. 10.06.2009; опубл. 27.11.2010).

Данный сплав принят в качестве прототипа. Сплав-прототип на основе сложного многокомпонентного состава имеет красивый белый цвет с блеском, напоминает платину и позволяет в заявленном интервале концентраций компонентов использовать его при изготовлении высокопробных изделий вплоть до 990 пробы методами обработки металлов давлением при изготовлении цепочек, в том числе машинным методом.

К основным недостаткам данного сплава следует отнести:

- содержание в нем кобальта - $0,2 \div 3,0$ мас. %, который характеризуется токсичностью и, так же, как никель, по директивам ЕЭС не рекомендуется использовать в изделиях, вступающих в долговременный контакт с кожей человека;

- многокомпонентность состава неизбежно приводит к появлению дендритной ликвации и неравномерности физико-механических свойств в объеме получаемых изделий методами литья, что снижает выход годной продукции;

- использование в качестве легирующих компонентов в составе сплава, как тугоплавких металлов - кобальт, железо и иридий, так относительно легкоплавких металлов - серебро и медь, приводит к увеличению температурного интервала кристаллизации и, как следствие, вызывает снижение литейных свойств, усложняет технологию изготовления ювелирных изделий методами литья и снижает выход годной продукции.

Основной задачей, на решение которой направлено предлагаемое техническое решение, является разработка состава литейного ювелирного сплава белого цвета на основе палладия, позволяющего использовать его при изготовлении ме-

тодами литья высокопробных ювелирных изделий, вплоть до 950-й пробы, ориентированных на мировой рынок, а также повышение промышленной безопасности.

Технический результат достигается тем, что литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия, содержащий серебро, отличающийся тем, что дополнительно содержит кремний при следующем соотношении компонентов, мас. %: палладий $90,0 \div 95,5$; кремний - $0,1 \div 0,3$; серебро - остальное.

Общим для известного и заявляемого ювелирных сплавов на основе палладия является наличие в сплаве серебра.

Выбор граничных значений параметров компонентов, указанных в формуле изобретения, обусловлен следующим.

Содержание палладия в сплаве обусловлено требуемой пробностью для высокопробных ювелирных изделий (900-й или 950-й пробы).

Отличие от сплава-прототипа заключается в дополнительном введении в заявляемый сплав кремния и отсутствии таких компонентов, как кобальта, иридия, железа и меди. Оптимальное содержание кремния в сплаве установлено опытным путем. Добавка кремния в количестве $0,1 \div 0,3$ мас. % снижает температуру расплава, улучшает его жидкотекучесть. Дальнейшее увеличение содержания кремния в составе вызывает повышение твердости сплава и снижение жидкотекучести, появляется склонность к потускнению при определенных условиях окружающей среды и сплав может полностью стать непригодным к последующей обработке методами литья. При содержании кремния менее $0,1$ мас. % не обеспечивается необходимый уровень прочности получаемых ювелирных изделий и снижается их потребительская ценность.

Снижение количества легирующих компонентов в составе предлагаемого сплава существенно снизит появление дендритной ликвации, повысит однородность физико-механических свойств в объеме получаемых изделий методами литья и увеличит выход годного продукции. Кроме того, отсутствие в составе предлагаемого сплава кобальта удовлетворяет директивам ЕЭС, повышает промышленную безопасность и позволит изготавливать качественные ювелирные изделия, ориентированными на мировой рынок.

Таким образом, между отличительными признаками и решаемой задачей существует причинно-следственная связь. Дополнительное введение кремния в состав литейного ювелирного сплава белого цвета на основе палладия, содержащего серебро, обеспечивает повышение литейных свойств, достижение оптимальной твердости, повышает промышленную безопасность и позволяет изготавливать методами литья ювелирные изделия с требуемыми потребительскими качествами, ориентированными на мировой рынок.

Пример №1 приготовление сплава 900-й пробы.

Получение литейного ювелирного сплава белого цвета на основе палладия проводили прямым сплавлением чистых компонентов, а именно: палладия аффинированного в слитках (чистотой 99,95%); серебра в гранулах (чистотой 99,95%); кремния аффинированного в порошке (чистотой 99,95%).

В плавильный тигель из диоксида циркония индукционной вакуумной установки УИПВ-63-10-0,01 фирмы «РЭЛТЕК» загрузили шихту, составленную из расчетного количества компонентов, а именно: палладия - 362,0 г; серебра - 37,2 г; кремния - 0,8 г. Установку вакуумировали до остаточного давления 60 Па и затем заполняли аргоном. Плавку шихты проводили в среде аргона. После полного плавления компонентов выдержали полученный расплав в течение 5 минут и производили его слив в массивную медную изложницу. Температурный интервал полученного сплава палладия определялся методом дифференциально-термического анализа. После литья сплав подвергался гомогенизационному отжигу в атмосфере инертного газа (аргона). Далее после охлаждения извлекали из изложницы полученный слиток сплава в форме бруска прямоугольной формы. После механической зачистки поверхности полученный слиток был опробован. Состав сплава контролировался с помощью количественного химического анализа.

Химический анализ пробы показал, что полученный ювелирный сплав на основе палладия соответствует 900 пробе, имеет белый цвет с отливом, напоминающим платину.

Пример №2 приготовление сплава 950-й пробы.

Получение данного литейного ювелирного сплава проводили по технологии, не отличающейся от представленной в примере 1, прямым сплавлением чистых компонентов. В плавильный тигель загрузили шихту, составленную из расчетного количества компонентов, а именно: палладия - 382,0 г; серебра - 17,2 г; кремния - 0,8 г. После механической зачистки поверхности отлитый слиток был опробован. Химический анализ пробы показал, что полученный ювелирный сплав на основе палладия соответствует 950-й пробе, имеет белый цвет с отливом, напоминающим платину.

Для исследования технологических свойств отливок из предлагаемого сплава определялись температура плавления, микротвердость и коэффициент отражения в видимом диапазоне волн (прибор SPECORD-M40).

Для сравнения в таблицах 4.7 - 4.10 приведены составы заявляемого сплава, физико-химические свойства, а также коэффициент отражения в сравнении с известным сплавом.

Таблица 4.7 - Составы заявляемого и известного сплавов 900-й пробы

№ п/п	Сплав	Химический состав сплава, массовая доля компонента, мас. %						
		Pd	Ag	Si	Co	Ir	Fe	Cu
1	с содержанием Si меньше 0,1%	90,5	9,45	0,05	-	-	-	-
2	заявляемый	90,5	9,4	0,1	-	-	-	-
3		90,5	9,3	0,2	-	-	-	-
4		90,5	9,2	0,3	-	-	-	-
5	с содержанием Si больше 0,3 %	90,5	9,15	0,35	-	-	-	-

Таблица 4.8 - Свойства заявляемого и известного сплавов 900-й пробы

№	Сплав	Температура плавления максимальная, °С	Твердость HV, МПа	Котр, %
1	с содержанием Si меньше 0,1%	1445	1370	80
2	заявляемый	1450	1410	79
3		1452	1425	79
4		1454	1440	79
5	с содержанием Si больше 0,3 %	1462	1480	78

Таблица 4.9 - Составы заявляемого и известного сплавов 950-й пробы

№ п/п	Сплав	Химический состав сплава, массовая доля компонента, мас. %						
		Pd	Ag	Si	Co	Ir	Fe	Cu
1	с содержи- ем Si меньше 0,1%	95,5	4,45	0,05	-	-	-	-
2	заявляемый	95,5	4,4	0,1	-	-	-	-
3		95,5	4,3	0,2	-	-	-	-
4		95,5	4,2	0,3	-	-	-	-
5	с содержи- ем Si больше 0,3 %	95,5	4,15	0,35	-	-	-	-
6	известный	95,5	1,0	-	1,9	0,4	0,5	0,7

Таблица 4.10 - Свойства заявляемого и известного сплавов 950-й пробы

№	Сплав	Температура плавления максимальная, °С	Твердость HV, МПа	Котр, %
1	с содержанием Si меньше 0,1%	1460	1380	81
2	заявляемый	1466	1420	80
3		1470	1440	80
4		1475	1460	80
5	с содержанием Si больше 0,3 %	1482	1500	78
6	известный	1530	1740	77

Как видно из таблиц 4.9 и 4.10, заявляемый сплав с различным химическим составом в заявленном диапазоне соотношения компонентов (сплавы №№ 2-4) по сравнению с известным, благодаря оптимальному сочетанию в сплаве компонентов в указанном количественном соотношении, обладает более низкой температурой плавления - $1450\div 1475^{\circ}\text{C}$, оптимальной твердостью - $1410\div 1460$ МПа, совпадает по пробности и цвету с основными сплавами палладия, имеющими пробы 900 и 950.

Таким образом, применение заявляемого сплава [112] по сравнению с прототипом обеспечивает повышение литейных свойств, достижение оптимальной твердости, повышает промышленную безопасность и позволяет изготавливать качественные ювелирные изделия методами литья с требуемыми потребительскими свойствами, ориентированными на мировой рынок.

Следующим техническим решением является новый припойный сплав на основе палладия. Настоящее изобретение относится к металлургии палладиевых припойных сплавов, предназначенных для изготовления ювелирных изделий из сплава палладия 850-й пробы.

Известен сплав на основе палладия, содержащий, мас. %: палладий - $85,0\div 85,5$; серебро - $0,01\div 15,0$; медь - $0,01\div 13,0$; золото - $0,01\div 2$; молибден - $0,01\div 1,0$ и родий - $0,01\div 1,0$ (Пат. RU 2352660, МПК C22C5/04. Сплав на основе

палладия / С.Б. Сидельников, И.В. Тихов, Н.Н.Довженко и др. Заявка №2007101010/02; заявл. 09.01.2007; опубл. 20.04.2009, бюл.№11).

Данный ПС обладает необходимым уровнем механических свойств, требуемым для изготовления ювелирных изделий методами обработки металлов давлением, но имеет неудовлетворительные свойства как припоя. Сравнительно высокая температура плавления и твердость, низкая жидкотекучесть ограничивают область его применения для пайки палладия и его сплавов.

Наиболее близким к изобретению по составу является сплав на основе палладия, содержащий, мас. %: палладий - $85,0 \div 85,5$; медь - $12,0 \div 13,0$ и кремний - $2,0 \div 3,0$ (Пат. RU 2289497, МПК В23К 35/30, С22С 5/04. Припой для пайки ювелирных сплавов палладия 850-й пробы / А.В. Ермаков, Л.Г. Гроховская, И.Б. Ключева, Г.Ф. Кузьменко, заявка №2005115623/02; заявл. 23.05.2005; опубл. 20.12.2006, бюл. №35). Однако известный сплав обладает высокой температурой плавления, хрупкостью.

Основной задачей изобретения является создание припойного сплава для пайки ПС 850 пробы при изготовлении ювелирных изделий, обладающего пониженной температурой плавления.

Для достижения поставленной цели была разработана лигатура припоя для пайки ювелирных изделий из сплава палладия 850 пробы на основе палладия и серебра, модифицированного кремнием, при следующем соотношении компонентов, мас. %: палладий - $85,0 \div 85,5$; кремний - $2,5 \div 4,1$; серебро - остальное.

Серебро в заявленных пределах образует с палладием непрерывный твердый раствор с сохранением способности сплава к достижению хороших технологических качеств припоя и способности к пластической деформации после специальных режимов термической обработки. Кремний выступает в качестве модификатора, а также образует сравнительно низкотемпературную эвтектику, обеспечивающую хорошую смачиваемость поверхностей и надежное соединение при пайке. Более высокое содержание кремния приведет к образованию 100% интерметаллида состава, соответствующего формуле Pd_5Si , содержание же кремния в

сплаве меньше заявленных пределов приводит к повышению температуры его плавления.

Выплавленный сплав был опробован на способность к пластической деформации и применение в качестве припоев. В таблицах 4.11 и 4.12 приведены составы и физико-химические свойства заявляемого и известного сплавов. Содержание компонентов в заявленных пределах обеспечивает значительное снижение температуры плавления сплава.

Таблица 4.11 - Составы заявляемого и известного ПС

№	Сплав	Химический состав сплава, массовая доля компонента, %			
		палладий	медь	серебро	кремний
1	Известный	85,0	13,0	-	2,0
2	Заявляемый	85,0	-	11,0	3,9

Испытания полученного ПС в качестве припоя для ручной пайки показали высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру плавления и температуру нагрева для пайки, не превышающую $950 \div 1000^{\circ}\text{C}$, и хорошую растекаемость по паяемым поверхностям и их смачиваемость. Кроме того, ПС пригоден для холодной обработки давлением с небольшими степенями деформации.

Таблица 4.12 - Свойства заявляемого и известного ПС

№	Сплав	Температура плавления (интервал), $^{\circ}\text{C}$	Твердость HV, МПа
1	Известный	1250 \div 930	280 \div 330
7	Заявляемый	900 \div 820	340 \div 500

Таким образом, предлагаемый припойный сплав обладает высоким уровнем свойств, технологичен и оптимален для ручной пайки [118].

4.5 Выводы

1. В результате проведенной экспертной оценки эстетических свойств изделия-представителя «перстень», подвергнутого финишной обработке, установлено, что ПС с оловом имеют низкую отражательную способность и узкую цветовую гамму, а ПС, легированные кремнием, наоборот - имеют высокую отражательную способность и широкую цветовую гамму.
2. Увеличение твердости у ПС, легированные кремнием, происходит за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидом Pd_5Si .
3. На основе проведенной экспертной оценки технологических и эксплуатационных свойств изделия-представителя «нательный крест» показано, что лучшими свойствами обладают сплавы $Pd - 95 Ag - 4,8 Si - 0,2$; $Pd - 90 Ag - 9,7 Si - 0,3$; $Pd - 50 Ag - 40 Cu - 9,8 Si - 0,2$.
4. Опробования новых составов припойных ПС с различным содержанием кремния: сплав 1 - $Pd - 9Ag - 4,5Au - 1,5Si$; сплав 2 - $Pd - 6,5Ag - 6,5Au - 2,2Si$ показали, что с увеличением кремния повышается растекаемость ПЧ по паяемым поверхностям, но более высокое содержание кремния иметь нецелесообразно, поскольку появляется реальная опасность образования 100 % интерметаллида состава, соответствующего формуле Pd_5Si .
5. Испытания полученного ПС в системе $Pd - Si$ в качестве припоя для ручной пайки с содержанием кремния $3,9 \div 4,1$ %. показали высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру нагрева для пайки, не превышающую $950 \div 1000$ °С, и хорошую смачиваемость припоем паяемых поверхностей.
6. Дальнейшим направлением в отношении получения припоев марочного состава на основе палладия 850-й пробы может явиться совершенствование технологии и технологической оснастки для получения тонких пленок методами ускоренной кристаллизации. При этом составы сплавов должны быть близки эвтектическим.
7. Проведенные исследования показали, что после проведенной термической обработки и достижения равновесного состояния ПС, легированные, как кремнием, так и бором, потеряли припойные свойства

8. Для создания припойного состава ПС, легированного бором, необходимо увеличивать его содержание в ПС для достижения эвтектического состава.

9. Разработан комплекс технических и технологических решений для эффективного производства ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия, включающий:

- составы новых ювелирных палладиевых сплавов 500-й, 900-й и 950-й пробы, защищенных патентами РФ №2479655 – 2013, №2479656 – 2013, и евразийскими патентами №019656 – 2014, № 021269 –2015;

- состав нового припойного сплава 850-й пробы, защищенный патентом РФ №2568406 –2015;

- технологии получения лигатуры для изготовления новых режимов плавки и литья новых палладиевых сплавов;

- технологии плавки и литья новых ювелирных палладиевых сплавов 500-й, 900-й и 950-й пробы;

- технологии плавки и литья новых припойных палладиевых сплавов 850-й пробы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований в диссертационной работе решена актуальная научно-техническая проблема по созданию комплекса технологических решений, направленных на повышение качества производства ювелирных изделий из ПС. При этом получены следующие основные результаты:

1. На основе результатов моделирования физических и технологических свойств и применения программы Polytermo определены температуры ликвидуса и солидуса многокомпонентных ПС, значения твердости для тройных и более сложных твердых растворов ПС, которые были использованы для приготовления и литья новых литейных и припойных ПС.

2. Впервые определены физические и технологические свойства следующих многокомпонентных систем ПС:

- литейные: Pd-Ag-Cu, Pd-Ag-Sn, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-Sn, Pd-Cu-Si, Pd-Ag-Cu-Sn, Pd-Ag-Cu-Si;

- припойные: Pd-Ag-Al, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-B, Pd-Ag-Au-Si.

3. Научно обоснованы и практически подтверждены рациональные составы многокомпонентных ПС, удовлетворяющих требованиям литейных и припойных ПС по технологическим и потребительским свойствам.

4. При анализе результатов исследований структуры и свойств новых ПС установлены следующие закономерности:

- кремний, как легирующий элемент, оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно снижая интервал кристаллизации;

- в области содержания легирующих элементов в пределах 5÷10% разработанные ПС имеют дендритную структуру. Твердость ПС линейно зависит от концентрации элементов и повышается с ее увеличением, что обеспечивает качественную финишную обработку ювелирных изделий.

5. Разработан комплекс технологических решений для производства ювелирных изделий из новых ПС, включающий:

- составы новых ювелирных литейных ПС 500-й, 900-й и 950-й пробы, защищенных патентами РФ № 2479655 – 2013, № 2479656 – 2013, и евразийскими патентами № 019656 – 2014, № 021269 – 2015;

- состав нового припойного сплава 850-й пробы, защищенный патентом РФ №2568406 – 2015;

- технологические режимы плавки и литья новых ювелирных ПС 500-й, 850-й, 900-й и 950-й пробы;

6. Результаты исследований прошли испытания в промышленных условиях, внедрены в учебный процесс в СФУ и используются при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» и магистерской программе 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство» (Приложения В, Г).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Леенсон, И.А. Большая энциклопедия химических элементов. Периодическая таблица Менделеева / И.А. Леенсон – М.: ОГИЗ; АСТ. – 2014. – 160 с.
2. Состоится ли второе пришествие палладия? [Электронный ресурс] / Металлический бюллетень. - №12. - 2003. - Режим доступа <http://www.metalbulletin.ru/analytics/prec/143/>.
3. Рынок палладия [Электронный ресурс] / Годовой отчет ОАО «ГМК «Норильский никель». – 2015. - Режим доступа <http://or2014.nornik.ru/53-page.html>.
4. Обзор рынка платины и палладия GFMS 2015 [Электронный ресурс] / Thomson Reuters. – 2015. - Режим доступа <http://thomsonreuters.ru/wp-content/uploads/2015/06/GFMS-Platinum-Full-Rus-v2-print.pdf>.
5. Палладий. Введение. [Электронный ресурс] / Johnson Matthey. – 2015. - Режим доступа http://www.matthey.ru/palladiumjeweldocuments/Pd_An_Introduction_rus.pdf.
6. Каталог ювелирных изделий / Официальный сайт Открытого акционерного общества «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»: сайт. – URL : <http://www.knfmpru/pls/jewell/jewell.home2>.
7. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский – М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. – 1952. - 766 с.
8. Савицкий, Е.М. Справочник «Благородные металлы» под редакцией чл.-кор. АН СССР Е.М. Савицкого. - М.: Металлургия. – 1984. - 592 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 1. / Под общ. ред.Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение. - 1996. – 992 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т.2. / Под общ. ред.Н. П. Лякишева.-М.: Машиностроение. - 1997. – 1024 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В

- Зт.: Т.3. Кн.1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001. - 872 с.
12. Петров, Д.А. Двойные и тройные системы. 2-е изд., перераб. и доп. / Д.А. Петров. - М.: Металлургия. - 1986. - 256 с.
 13. ГОСТ 30649–99. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. Изм №2. Минск: ИПК Издательство стандартов. – 2010. – 12 с.
 14. Савицкий, Е. М. Сплавы палладия / Е. М. Савицкий, В.П. Поляков, М. А. Тылкина. - М.: Наука, 1967.- 215 с.
 15. Савицкий, Е. М. Сплавы благородных металлов / Е. М. Савицкий. - М.: Наука. - 1977. – 292 с.
 16. Чуркин, Б.С. Теория литейных процессов / Б.С. Чуркин. – Екатеринбург: РГППУ. – 2006.- 454 с.
 17. Развитие Российской металлургии в 2014 году. Отраслевой отчет [Электронный ресурс] / Национальное рейтинговое агентство. – 2015. – Режим доступа http://www.ra-national.ru/sites/default/files/other/metallurg_2014.pdf.
 18. Ганифаев, К. Б. оглы. Обзор современного рынка ювелирных изделий в России / К. Б. оглы Ганифаев // Сервис в России и за рубежом. – 2011. - №3. – С.205-208.
 19. «Норникель» займется продвижением палладия в ювелирной индустрии [Электронный ресурс] / Пресс-центр ОАО «ГМК «Норильский никель». – 2015. - Режим доступа <http://www.nornik.ru/press-czentr/publikaczii/nornikel-zajmetsya-prodvizheniem-palladiya-v-yuvelirnoj-industrii>.
 20. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. - М.: Металлургия. - 1975. – 224 с.
 21. Гуляев, Б.Б. Физико-химические основы синтеза сплавов / Б.Б. Гуляев. - Л.: ЛГУ. - 1980. - 192 с.
 22. Биронт, В.С. Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов: Учебное пособие / В.С. Биронт, Н.Н. Довженко, С.Н. Мамонов / ГУЦМиЗ. – Красноярск. - 2007. – 152 с.
 23. Глазов, В.М. Микротвердость металлов / В.М. Глазов, В.Н.

Вигдорович. - М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. -1962. – 224 с.

24. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. - М.: МИСиС. - 2005. - 376 с.

25. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебное пособие для ВУЗов. Изд. 2-е, испр. и доп. / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. - М.: Металлургия. – 1981. - 416 с.

26. А. с. 1799469 СССР. Сплав на основе палладия / В.А. Гольцов, В.В. Латышев, А.А. Алехов, Н.И. Тимофеев (СССР). - № 2820916/22-02; опубл. 24.09.79.

27. А. с. 1053510 СССР. Сплав на основе палладия / И.М. Никольская, В.Д. Иванов, Н.А. Шварц и др. (СССР). - № 391090/22-02; опубл. 04.02.82.

28. А. с. 1077318 СССР. Сплав на основе палладия / В.А. Гольцов, А.П. Кузин, Н.И. Тимофеев (СССР). - № 3482577/22-02; опубл. 06.08.82.

29. А. с. 1112796 СССР. Сплав на основе палладия для выделения водорода из газовых смесей / В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев, С.Х. Курумчина (СССР). - № 3632174/22-02; опубл. 05.08.83.

30. А. с. 1218699 СССР. Сплав на основе палладия / В.А. Гольцов, А.П. Кузин, Н.И. Тимофеев (СССР). - № 3805565/22-02; опубл. 19.07.84.

31. А. с. 1445234 СССР. Сплав на основе палладия для водорододиффузионных мембран/ В.В. Латышев, В.Г. Гурьянов, С.А. Федоров и др. (СССР). - № 4273189/31-02; опубл. 11.05.87.

32. А. с. 1207167 СССР. Сплав на основе палладия / О.А. Закстельская, О.И. Тихомирова, В.В. Шишков и др. (СССР). - № 3759019/22-02; опубл. 26.06.84.

33. Пат. 2220218 Российская Федерация, С22С 5/04. Сплав на основе палладия / О.А. Закстельская, В.М. Колтыгин [и др.]; опубл. 27.12.03. Бюл. №36.

34. Пат. 2244762 Российская Федерация, С22С 5/04. Сплав на основе палладия белого цвета / А.В. Ермаков, Т.С. Горских, В.И. Сюткина; опубл. 20.01.05. Бюл. №2

35. Hideaki Iwaoka. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries / Hideaki Iwaoka, Makoto Arita, Zenji Horita // *Acta Materialia* – Vol. 107. – 2015. – P. 168 – 177.
36. Головин В.А., Палладиевые сплавы для изготовления ювелирных изделий / В.А. Головин, Э.Х. Ульянова Сб. тр вып.2. ВНИИГосзнак. – М. – 1959. – 272 с.
37. Исследование ювелирного рынка России // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. – 2007. – №12. – С. 81-84.
38. Итоги и планы на ювелирном рынке // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. – 2008. - №1. – С. 80-81.
39. Overall Evaluation of Carcinogenicity to Humans / international Agency for Research on Canser (IARC) Centre International de Recherche sur le Cancer – 2008. – [Http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr01.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr01.php).
40. Tomohiro Umemura. Chapter 49 – Palladium / Tomohiro Umemura, Kazuhiro Sato, Yukinori Kusaka, Hiroshi Satoh // *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)* – 2015. - P. 1113–1123.
41. Hiroshi Satoh. Chapter 36 – Palladium / Hiroshi Satoh // *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)* – 2007. - P. 759–768.
42. Janet Kielhorn. Palladium – A review of exposure and effects to human health / Janet Kielhorn, Christine Melber, Detlef Keller, Inge Mangelsdorf – Issue 6. Vol. 205. – 2002. – P. 417 – 432.
43. Ivo Iavicoli. Palladium: Exposure, Uses, and Human Health Effects / I. Iavicoli, L. Fontana, A. Bergamaschi // *Encyclopedia of Environmental Health* – 2011. – P. 307–314.
44. Бреполь, Э. Теория и практика ювелирного дела: учебн. пособие для вузов / Э. Бреполь – Санкт-Петербург.: Соло. – 2000. – 528 с. ил.
45. Селивакин, С.А. Технология ювелирного производства / С.А. Селивакин, И.И. Власов, Л.А. Гутов, М.К. Никитин, Е.Н. Кондаков, В.Б. Лившиц, И.Б. Обухова – Л.: Машиностроение. Ленигр. отд-ние. – 1978. – 320 с. ил.

46. МакКрайт Т. Полное руководство по обработке металлов для ювелиров. Иллюстрированный справочник.: Пер. с англ. – перераб. изд. / Т. МакКрайт – Омск: Издательство Наследие. Диалог-Сибирь. – 2002. – 164 с: ил.
47. Марченков, В.И. Ювелирное дело: Практ. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. / В.И. Марченков. – М.: Высшая школа. – 1992. – 256 с: ил.
48. Карманный справочник по благородным металлам: в 3 ч. / под ред. Б. Гюнтер, Б. Ханс-Хенманн, Г. Вольфганг, Х. Юргец, Ц. Ульрике, пер с нем. – Франкфурт: «Дегусса АГ». – 1997. – 523, [2] с.
49. Гутов, Л.А. Художественное литье из драгоценных металлов / Л.А. Гутов, Е.Л. Бабляк, А.П. Изотко и др.; под общ. ред. Л.А. Гуткова. – Л.: Машиностроение, Ленигр. отд-ние. – 1989. – 224 с.
50. Беляев, И.Ф. Вакуумная плавка благородных металлов / И.Ф. Беляев, А.К. Андрианов, В.С. Сытов // Благородные металлы и их применение: сб. науч. тр. / Институт физики металлов Уральского научного центра Академии наук СССР. – Свердловск. – 1971. - №28. – С. 74-77.
51. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева [Электронный ресурс] / А. Феофанов Версия 2.2. июль 2005. – Режим доступа <http://www/shdo.net>.
52. Дьячков, В.Н. Исследование технологических свойств модельных составов для литья по выплавляемым моделям / В.Н. Дьячков, А.В. Соколов, К.В. Никитин, А.Ю. Баринов, Е.А. Шабалова // Литейщик России: Издт. Общероссийская общественная организация «Российская ассоциация литейщиков». – 2015. -№12.- С. 25-27.
53. Палачев, В.А. Предупреждение брака художественных отливок в литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) / В.А. Палачев, С.П. Герасимов, А.А. Визавитина, В.В. Палачева // Литейщик России: Издт. Общероссийская общественная организация «Российская ассоциация литейщиков». – 2013. - №3. – С.24-26.
54. Попов, С.А. Исправление литейных дефектов художественных отливках, полученных методом литья по выплавляемым моделям / С.А. Попов,

Е.М. Желтобрюхов, Л.И. Мамина, В.Н. Баранов, А.И. Безруких // Литейщик России: Издт. Общероссийская общественная организация «Российская ассоциация литейщиков». – 2011. - №6. – С.31-33.

55. Салина, М.В. Влияние вакуумирования на физико-механические свойства и размерную точность выплавляемых моделей и отливок в литье по выплавляемым моделям / М.В. Салина, А.И. Евстегнеев // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета: Издт. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет. – 2011. - №5. – С.55-60.

56. Дьячков, В.Н. Совершенствование технологии литья по выплавляемым моделям / В.Н. Дьячков, А.М. Парамонов, К.В. Никитин // Литейное производство: Издт. Общество с ограниченной ответственностью «Литейное производство». – 2012. - №7. – С.34-35.

57. Сангадиев, Б.Х. Литьё по выплавляемым моделям для изготовления ювелирных отливок / Б.Х. Сангадиев, В.И. Мосоров // Научные труды SWorld. – Иваново: Общество с ограниченной ответственностью «Научный Мир». – 2011. - №2. – С.66-67.

58. Сангадиев, Б.Х. Перспективы использования выплавляемых моделей при художественном литье / Б.Х. Сангадиев, Б.Д. Лыгденов // Ползуновский альманах. – Барнаул: ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ). – 2010. - №1. – С.89-90.

59. Салина, М.В. Комплексное исследование влияния вакуумирования на размерно-геометрическую точность и физико-механические свойства моделей и оболочковых форм с целью получения качественных точных отливок в литье по выплавляемым моделям: дисс. канд. техн. наук / Салина Марина Владимировна. – Комсомольск-на-Амуре, 2005. – 200 с.

60. Vladimir. Shemet. Does hydrogen affect oxygen permeability in alloys? / Vladimir. Shemet, Michael Hänsel // Materials Letters – Vol. 172. – 2016. – P. 6 – 10.

61. Коровин, Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия / Коровин – М.: Металлургия, 1976. – 240 с.
62. L. Joska. The mechanism of corrosion of palladium–silver binary alloys in artificial saliva / L. Joska, M. Marek, J. Leitner // *Biomaterials* – Issue 14. Vol. 26. – 2005. – P. 1605 – 1611.
63. Husain A. Ghadhanfari. Effects of soldering methods on tensile strength of a gold-palladium metal ceramic alloy / Husain A. Ghadhanfari, Hasan M. Khajah, Edward A. Monaco Jr. [and other] // *The Journal of Prosthetic Dentistry* – Issue 4. Vol. 112. – 2014. – P. 994 – 1000.
64. M Syverud. Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy castings / M Syverud, J.E Dahl, H Hero, E Morisbak // *Dental Materials* – Issue 1. Vol. 17. – 2001. – P. 7 – 13.
65. Мутылина, И.Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы: учебное пособие / И.Н. Мутылина. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2005. – 236 с.
66. Габидуллин, Р.М. О перераспределении водорода в процессе кристаллизации металлов / Р.М. Габбибуллин, Б.А. Колачев, В.Н. Журавлев // *Технология легких сплавов: сб. науч. тр. под ред. Белова А.Ф.* / Научно-технический бюллетень ВИЛСа. -1974. - №2. – С.10-14.
67. Michael Gentile. Palladium interaction with silicon carbide / M. Gentile, P. Xiao, T. Abram // *Journal of Nuclear Materials* – Vol. 462. – 2015. – P. 100 – 107.
68. Valentino Garau. Contact stomatitis due to palladium in dental alloys: A clinical report / Valentino Garau, Maria Giulia Masala, Maria Cristina Cortis, Roberta Pittau // *The Journal of Prosthetic Dentistry* – Issue 4. Vol. 93. – 2005. – P. 318 – 320.
69. Константинов, И.Л. Металловедение благородных металлов: учеб. пособие / И.Л. Константинов. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 152 с.
70. Лившиц, В.Б. Художественное литье: материалы, технологии, практика: учебник для вузов / В.Б. Лившиц. – М.: РИПОЛ КЛАССИК, 2004. – 192 с.

71. Гини, Э.Ч. Технология литейного производства: Специальные виды литься: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Э.Ч. Гини, А.М. Зарубин, В.А. Рыбкин; под ред. В.А. Рыбкина. – М.: Издат. центр «Академия», 2005. – 352 с.
72. Фачченда, В. Литье по выплавляемым моделям: справочник / В. Фачченда; пер. с англ. – Омск: Издат. дом «Дедал – Пресс» – 2005 – 168 с.
73. Андронов, В.П. Плавно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов / В.П. Андронов. – М.: Металлургия, 1974. – 320 с.
74. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник / А.В. Курдюмов, [и др.]; под ред. В.Д. Белова. 3-е изд. – М.: МИСиС, 2011. – 615 с.
75. Козлов, В.А. Изучение влияния формовочных масс на литейные свойства палладиевого сплава «ПАЛЛАДЕНТ-УНИ» / В.А. Козлов, В.А. Парунов, О.В. Козлов, Г.С. Степанова // Российский стоматологический журнал. – 2014. - №6. – С.15-20.
76. Парунов, В.А. Изучение коррозионных свойств отечественных сплавов на основе палладия / В.А. Парунов, О.В. Козлов, Л.А. Фишгойд, В.А. Козлов // Российский стоматологический журнал. – 2014. - №4. – С.4-11.
77. Jung-Hwan Lee. Cytotoxicity and terminal differentiation of human oral keratinocyte by indium ions from a silver–palladium–gold–indium dental alloy / Sang-Hee Seo, Sang-Bae Lee, Ji-Yeon Om [and other] // Dental Materials – Issue 2. Vol. 31. – 2015. – P. 123 – 133.
78. Кемпел, К.А. Справочник по редким металлам / К.А. Кемпел; пер. с англ. под ред. В.Е. Плющева. М.: Изд. «Мир», 1965. – 763 с.
79. Huan Wang. A silver–palladium alloy nanoparticle-based electrochemical biosensor for simultaneous detection of ractopamine, clenbuterol and salbutamol / Huan Wang, Yong Zhang, He Li [and other] // Biosensors and Bioelectronics – Vol. 49. – 2013. - P. 14 – 19.
80. Yohsuke Taira. Wear of tooth enamel against silver–palladium–gold alloy and two other restorative materials in vitro / Yohsuke Taira, Jun Nakashima, Takashi Sawase // Journal of Prosthodontic Research – Issue 3. Vol. 59. – 2015. – P. 210 – 212.

81. Derek A. Carr. Finding new phases for precipitate-hardening in platinum and palladium alloys / Derek A. Carr, Jacqueline Corbitt, Gregory R. Hart [and other] // *Computational Materials Science – Issue 1. Vol. 51.* – 2012. – P. 331 – 339.
82. Мутылина, И.Н. *Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе: учебно-методический комплекс* / И.Н. Мутылина // *Дальневосточный федеральный технический университет: Издт. «Проспект».* – 2015. – 156.
83. Тойбел, К. *Ювелирное дело* / К. Тойбел; пер. с чешск. – М.: «Легкая и пищевая промышленность». – 1982. – 200 с. с ил.
84. У. Уэндландт, *Термические методы анализа.*/ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Издательство «Мир» – 1978 – 526 с.
85. George C. Almpanis. Nickel allergy, Kounis syndrome and intracardiac metal devices / George C. Almpanis, Grigorios G. Tsigkas, Constantinos Koutsojannis [and other] // *International Journal of Cardiology – Issue 2. Vol. 154.* – 2010. – P. 364 – 365.
86. Jahyun Koo. New Sn–0.7Cu-based solder alloys with minor alloying additions of Pd, Cr and Ca / Jahyun Koo, Jaewon Chang, Young Woo Lee [and other] // *Journal of Alloys and Compounds – Vol. 608.* – 2014. – P. 126–132.
87. Хеммингер, В, Хене, Г, *Калориметрия. Теория и практика.*/ Пер. с англ. О. Б. Саламатиной. – М.: Химия – 1989 – 175 с.
88. Пат. 2012607 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 15.05.1994.
89. Пат. 2012608 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина,; опубл. 15.05.1994.
90. Пат. 2012609 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 15.05.1994.
91. Пат. 2220218 Российская Федерация, Сплав на основе палладия / О.А. Закстельская, В.М. Колтыгин, [и др.]; опубл. 27.12.2003. Бюл. № 36.

92. Пат. 2289497 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Припой для пайки ювелирных сплавов палладия 850 пробы / А.В. Ермаков, Л.Г. Гроховская [и др.]; опубл. 20.12.2006. Бюл. № 35.
93. Пат. 2317881 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Припой для пайки палладия и его сплавов / В.Н. Ефимов, М.В. Губин, С.Н. Мамонов; опубл. 27.02.2008. Бюл. № 6.
94. Пат. 2318890 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 10.03.2008. Бюл. № 7.
95. Пат. 2319758 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 20.03.2008. Бюл. № 8.
96. Пат. 2330074 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 27.07.2008. Бюл. № 21.
97. Пат. 2331683 Российская Федерация, Ювелирный сплав на основе палладия / В.Н. Ефимов, С.Н. Мамонов [и др.]; опубл. 10.03.2008. Бюл. № 23.
98. Пат. 2331684 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 20.08.2008. Бюл. № 23.
99. Пат. 2362823 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 27.07.2009. Бюл. № 21.
100. Пат. 2368686 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 27.09.2009. Бюл. № 27.
101. Пат. 2383640 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия / Ю.А. Щепочкина; опубл. 10.03.2010. Бюл. № 7.
102. Пат. 2405051 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / В.Н. Ефимов, С.И. Ельцин и [др.]; опубл. 27.11.2010. Бюл. № 33.
103. Усков, Д.И. Синтез ювелирных сплавов на основе палладия / И.В. Усков, В.И. Аникина, С.В. Беляев, А.И. Аникин, Д.И. Усков // Вестник государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. - Красноярск. - 2011. - №7 (40). - С. 155-162.

104. Усков, Д.И. Разработка припоев для ювелирных сплавов на основе палладия / И.В. Усков, В.И. Аникина, С.В. Беляев, А.В. Столяров, Д.И. Усков // Вестник государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. - Красноярск. - 2011. - №7 (40). - С. 162-166.

105. Усков, Д.И. Разработка припойного сплава на основе палладия / И.В. Усков, С.Б. Сидельников, С.В. Беляев, Д.И. Усков, А.И. Аникин // Цветные металлы - 2012: сб. докладов четвертого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2012. - С.691-693.

106. Усков, Д.И. Создание среднетемпературных припойных сплавов, не содержащих кадмий / И.В. Усков, С.В. Беляев, В.И. Аникина, Д.И. Усков, А.И. Аникин // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». - № 3. - 2012. - С.52-54.

107. Усков, Д.И. Синтез ювелирных сплавов на основе палладия [Электронный ресурс] / Д.И. Усков, А.И. Аникин // Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э.Циолковского № заказа 7880/отв. ред. О.А.Краев - Красноярск : Сиб. федер. ун-т. – 2012 – Режим доступа <http://elib.krasu.ru/handle/2311/7700?locale-attribute=en>

108. Усков, Д.И. Расчет температур ликвидус и солидус в тройных сплавах приграничных твердых растворов [Электронный ресурс] / А.И. Аникин, Д.И. Усков // Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э.Циолковского № заказа 7880/отв. ред. О.А.Краев - Красноярск : Сиб. федер. ун-т. – 2012 – Режим доступа <http://www.elib.krasu.ru/handle/2311/8022?locale-attribute=ru>

109. Усков, Д.И. Разработка технологии изготовления золотого сплава белого цвета 585-й пробы, с использованием палладия / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, А.В. Столяров, Д.И. Усков // Цветные металлы - 2013:

Сборник докладов пятого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2013. - С.495- 499.

110. Усков, Д.И. Разработка технологии изготовления литейного ювелирного палладиевого сплава белого цвета 950-й и 900-й пробы, не содержащего никель, для расширения номенклатуры продукции ювелирного производства / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, В.И. Аникина, Д.И. Усков, А.И. Аникин // Цветные металлы - 2013: Сборник докладов пятого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2013. - С.500- 504.

111. Усков, Д.И. Разработка припойного сплава на основе палладия с использованием бора / И.В. Усков, С.Б. Сидельников, С.В. Беляев, Д.И. Усков, А.И. Аникин, В.И. Аникина, А.В. Столяров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Техника и технологии. – 2013. – № 6 (3). – С.294-298.

112. Усков, Д.И. Высокопробные литейные ювелирные палладиевые сплавы / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, Д.И. Усков // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Техника и технологии. – 2014. – № 7. – С.449- 455.

113. Усков, Д.И. Создание припоев на основе палладия [Электронный ресурс] / Д.И. Усков // Сборник материалов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективныи Свободный - 2015», посвященной 70-летию великой победы. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2015. – С.43-46.

114. Пат. 2479655 Российская Федерация МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия 500 пробы / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Столяров А.В., Аникина В.И., Усков Д.И., Шубаков А.П., Бабушкин О.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2011145753/02; заяв. 10.11.2011 ; опубл. 20.04.13. Бюл № 11.

115. Пат. 2479656 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Мальцев Э.В., Павлов Е.А., Шубаков А.П., Бабушкин О.В., Рудницкий Э.А., Богданов Д.В., Гушинский А.А., Усков Д.И.;

заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012109037/02; заяв. 11.03.2012 ; опубл. 20.04.13. Бюл № 11.

116. Пат. 2568406 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав припойный на основе палладия 850 пробы / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Беляев С.В., Усков И.В., Столяров А.В., Рудницкий Э.А., Лопатина Е.С., Дитковская Ю.Д., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2014130541/02; заяв. 23.07.2014 ; опубл. 20.11.15. Бюл № 32.

117. Пат. 2591900 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав припойный на основе палладия 850 пробы / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Беляев С.В., Усков И.В., Столяров А.В., Рудницкий Э.А., Лопатина Е.С., Дитковская Ю.Д., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2014130543/02; заяв. 23.07.2014 ; опубл. 20.07.16. Бюл № 20.

118. Пат. 021269 Евразийское патентное ведомство, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия 500 пробы / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Столяров А.В., Аникина В.И., Усков Д.И., Шубаков А.П., Бабушкин О.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201200632; заяв. 24.05.2012 ; опубл. 29.05.15. Бюл № 5.

119. Пат. 019656 Евразийское патентное ведомство, МПК С22С 5/04. Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Мальцев Э.В., Павлов Е.А., Шубаков А.П., Бабушкин О.В., Рудницкий Э.А., Богданов Д.В., Гушинский А.А., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201200677; заяв. 30.05.2012; опубл. 30.05.14. Бюл № 5.

120. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015660623, Политерм (Polyterm) / Губанов И.Ю., Усков Д.И., Усков И.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2015617458 заяв. 13.08.2015; опубл. 05.10.2015.

121. FactSage® [Электронный ресурс] / Режим доступа <http://www.factsage.com/>

122. MTDATA® [Электронный ресурс] / Режим доступа
<http://resource.npl.co.uk/mtdata/mtdatasoftware.htm>
123. PANDAT® [Электронный ресурс] / Режим доступа
<http://www.computherm.com/>
124. Thermo-Calc® [Электронный ресурс] / Режим доступа
<http://www.thermocalc.com/>
125. NUCLEA/GEMINI® [Электронный ресурс] / Режим доступа
<http://www.calphad.org/>
126. JMatPro® [Электронный ресурс] / Режим доступа
<http://www.sentessoftware.co.uk/jmatpro.aspx>

ДАННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕГО АНАЛИЗА
СПЛАВОВ

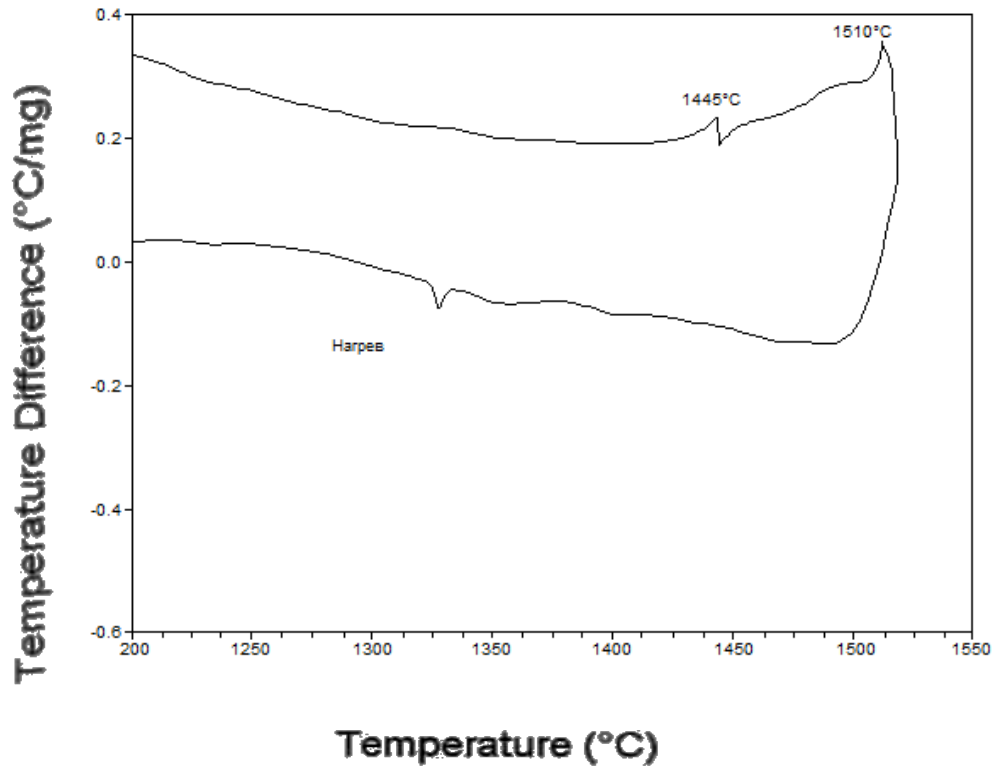


Рисунок 1 А - Сплав 1 (Таблица 2.18)

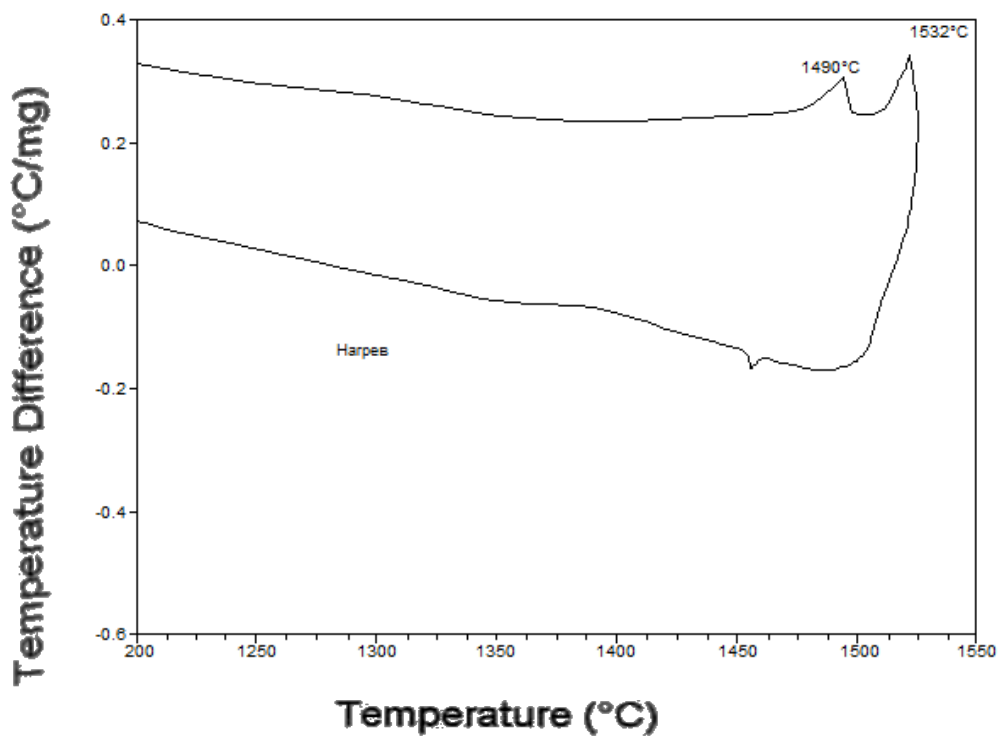


Рисунок 2 А - Сплав 2 (Таблица 2.18)

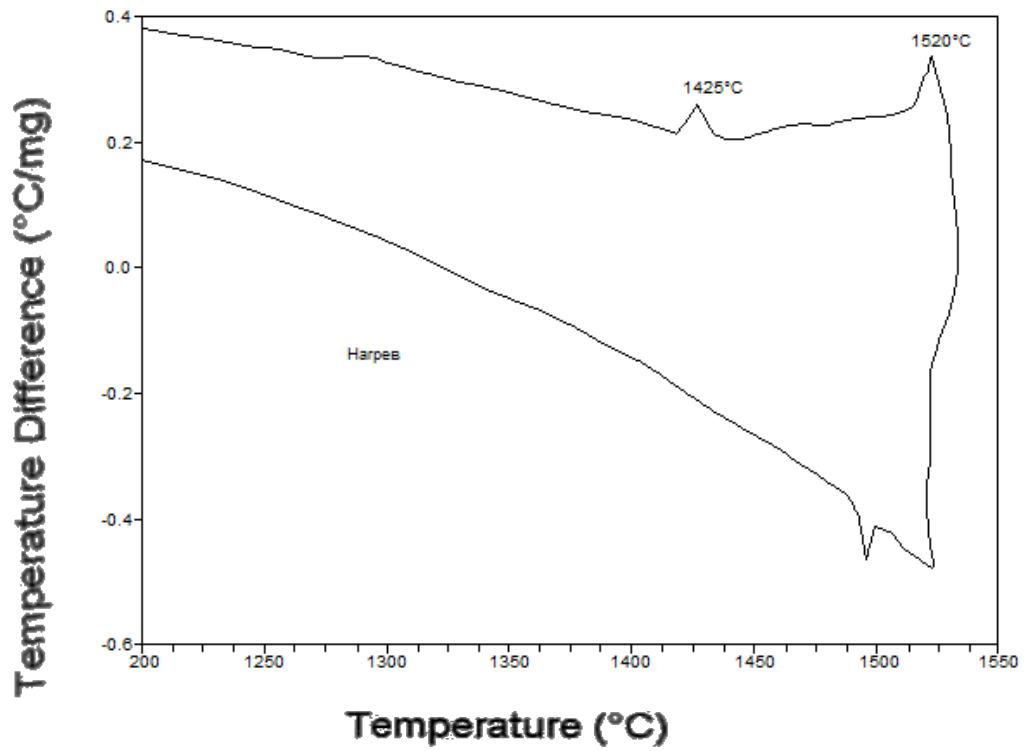


Рисунок 3 А - Сплав 3 (Таблица 2.18)

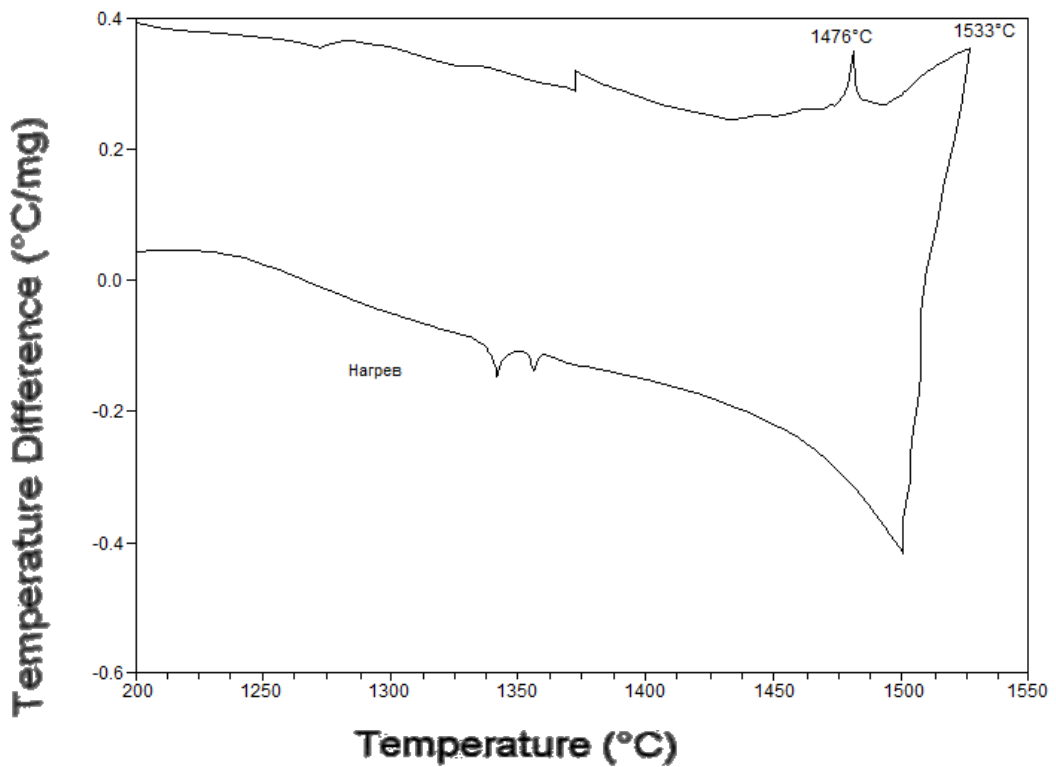


Рисунок 4 А - Сплав 4 (Таблица 2.18)

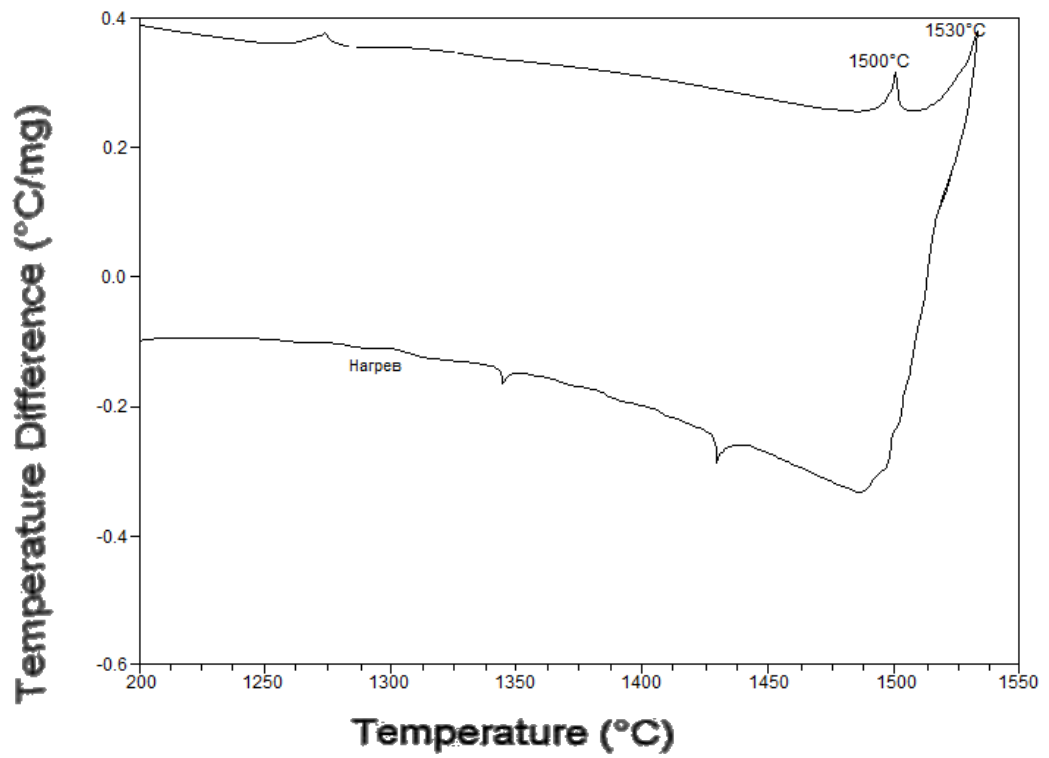


Рисунок 5 А - Сплав 5 (Таблица 2.18)

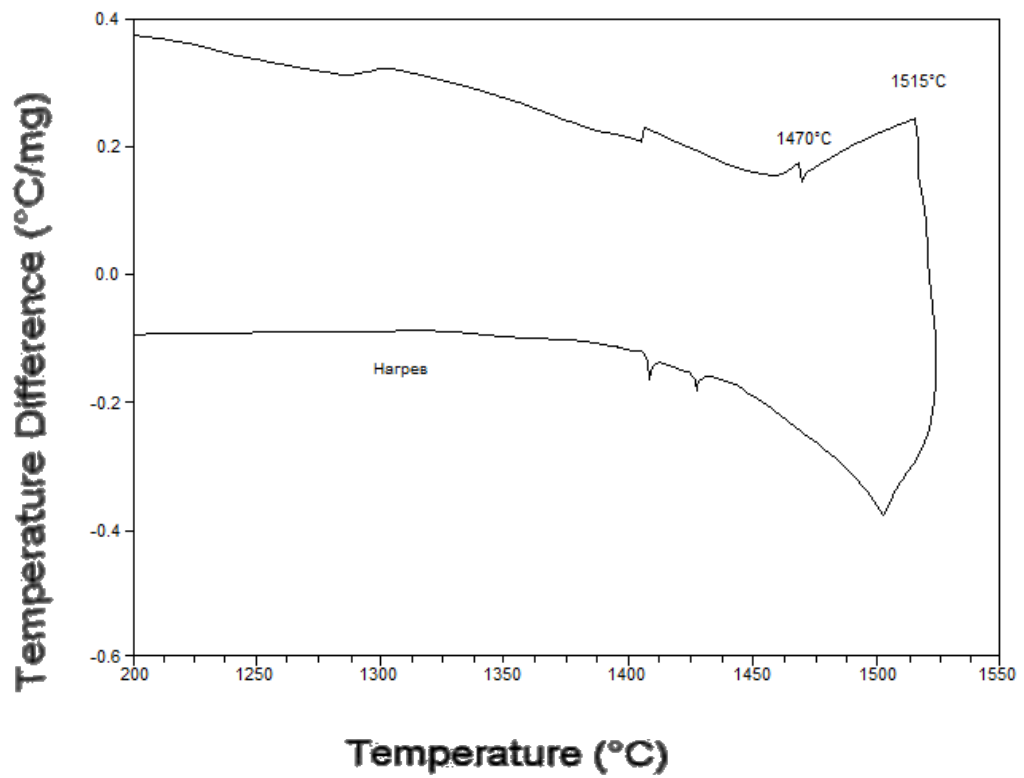


Рисунок 6 А - Сплав 6 (Таблица 2.18)

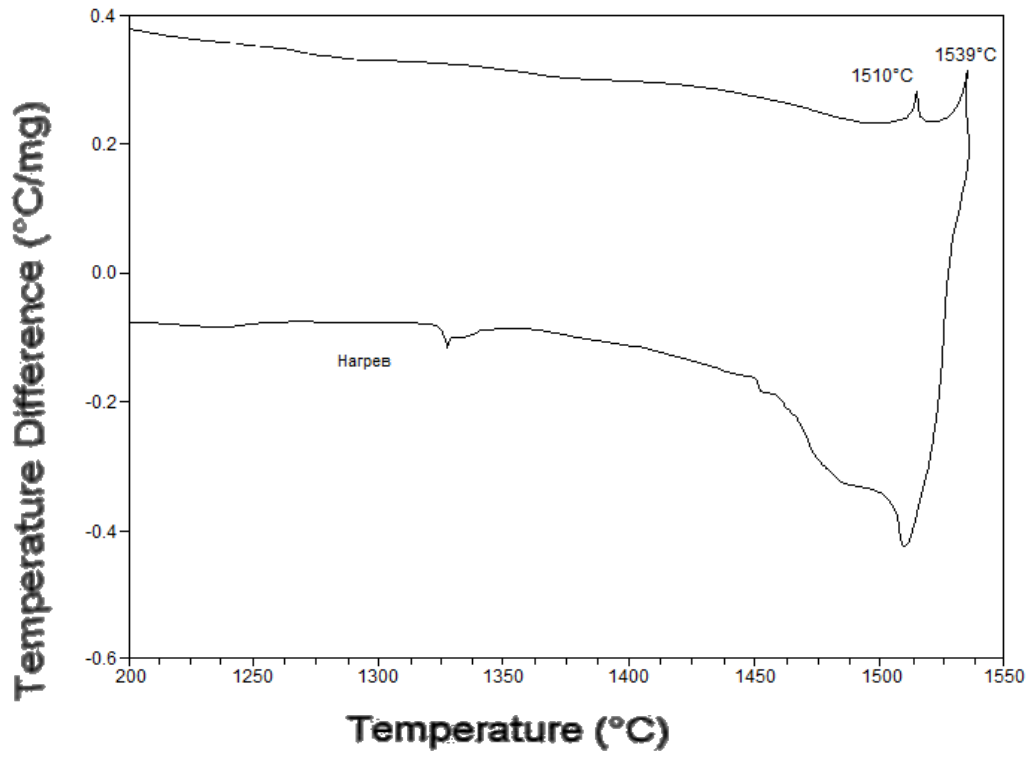


Рисунок 7 А - Сплав 7 (Таблица 2.18)

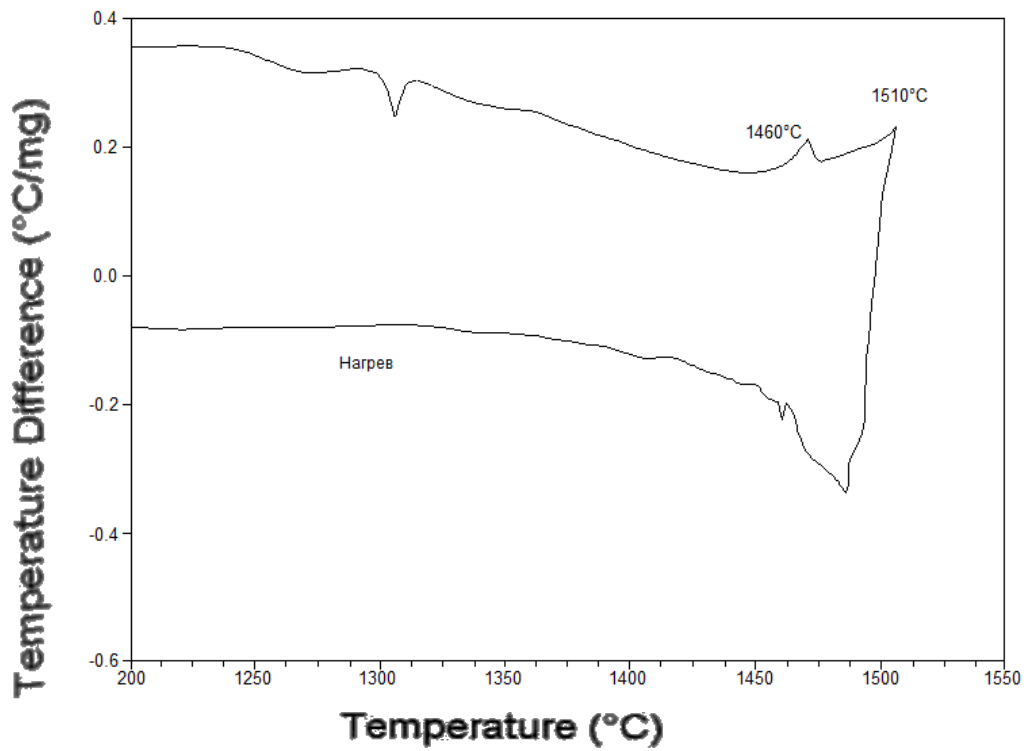


Рисунок 8 А - Сплав 8 (Таблица 2.18)

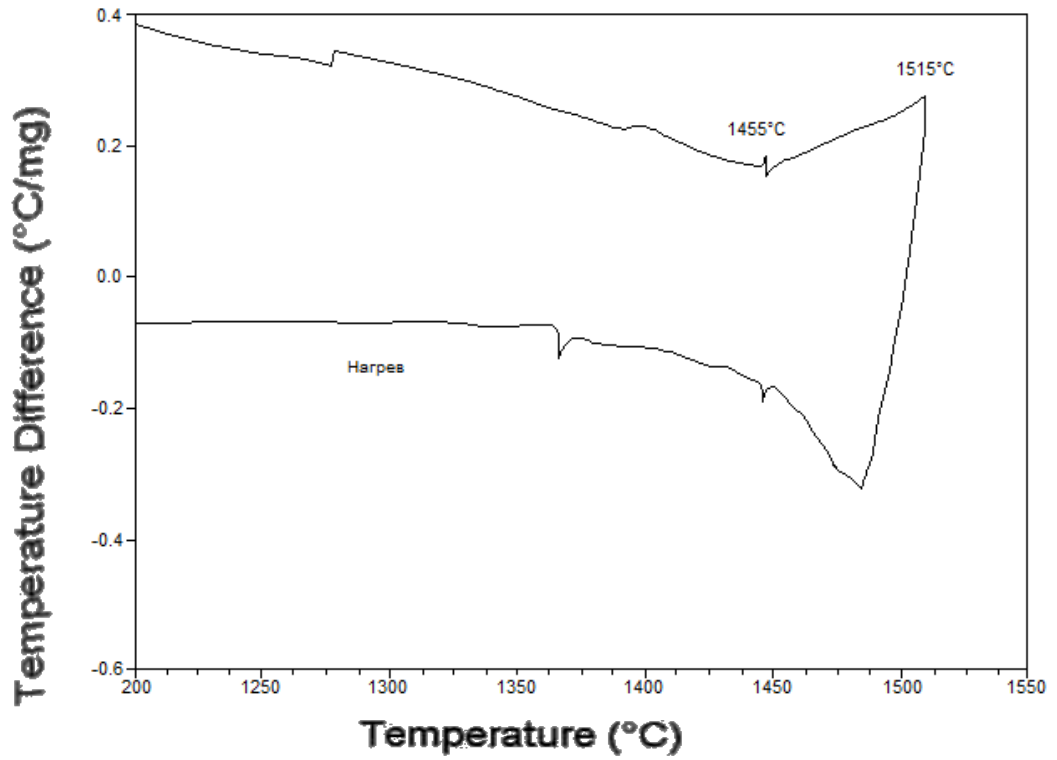


Рисунок 10 А - Сплав 10 (Таблица 2.18)

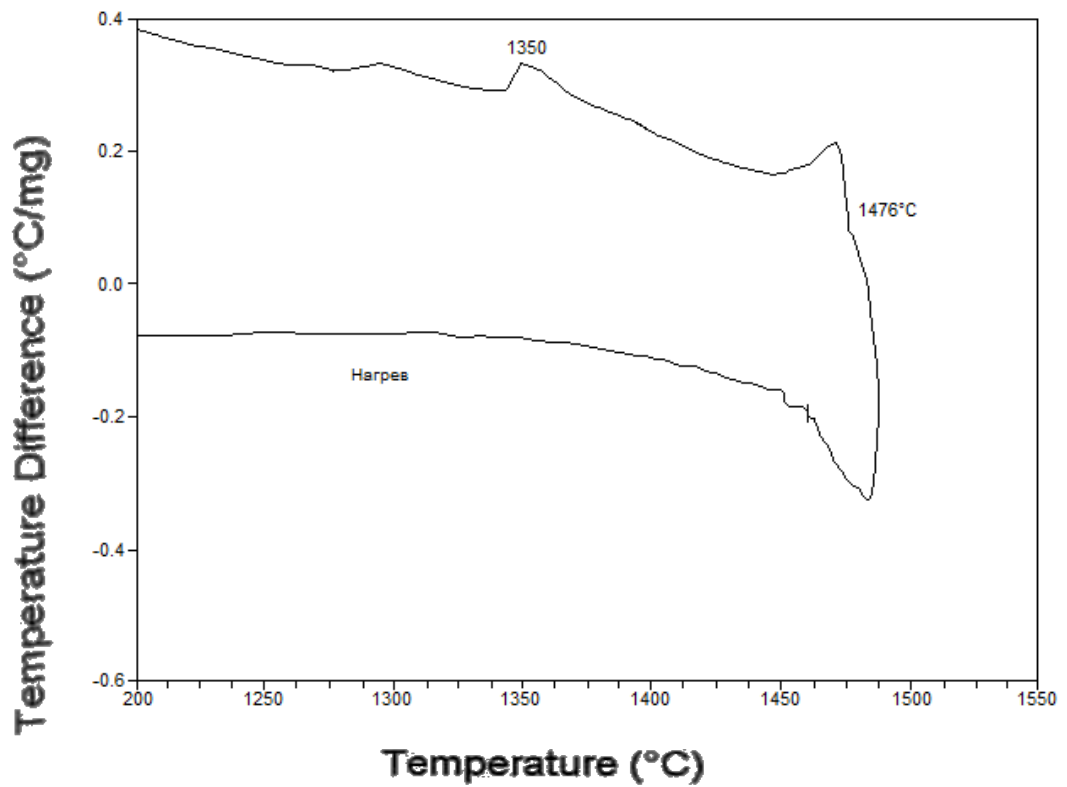


Рисунок 11 А - Сплав 11 (Таблица 2.18)

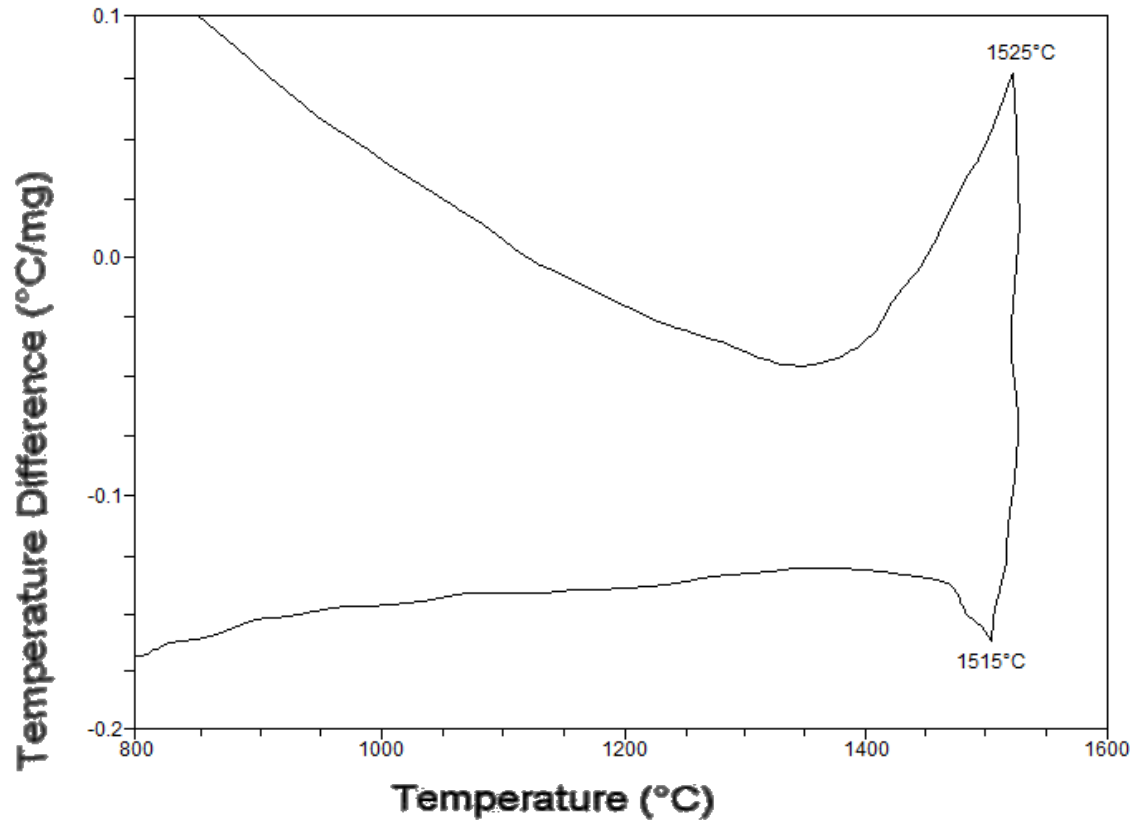


Рисунок 12 А - Сплав 12 (Таблица 2.18)

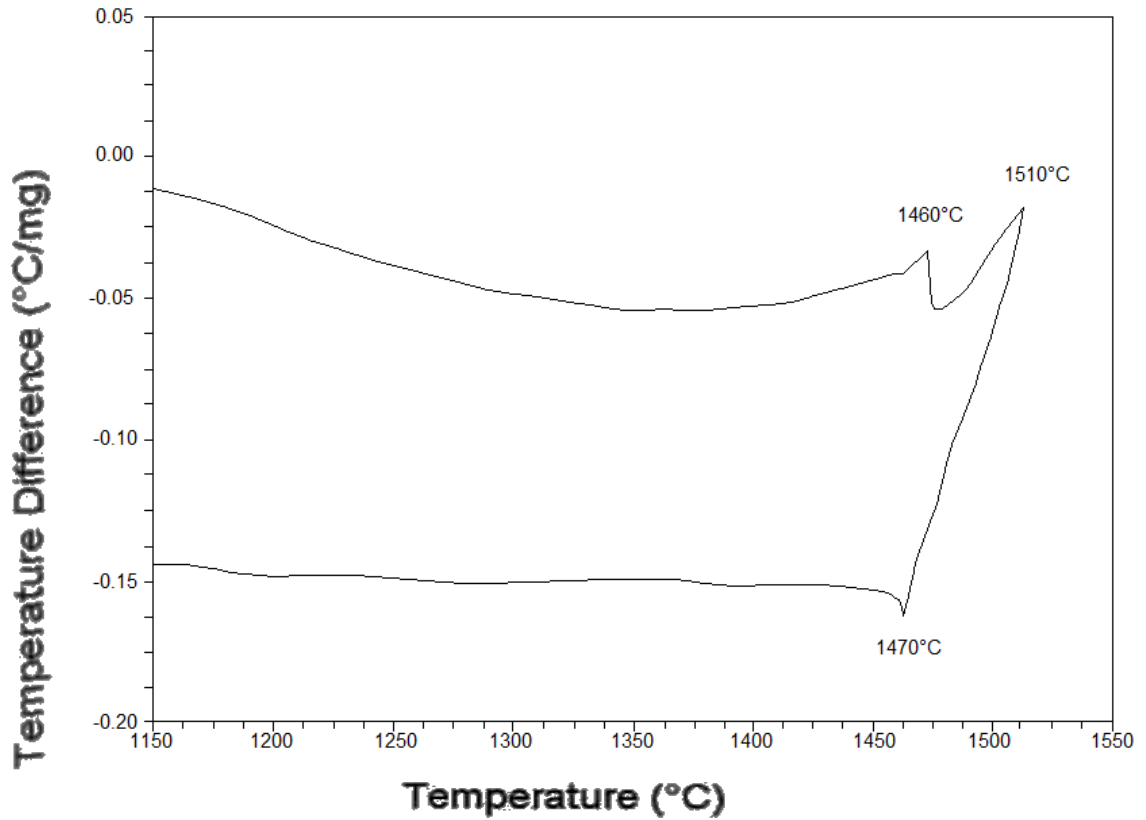


Рисунок 14 А - Сплав 14 (Таблица 2.18)

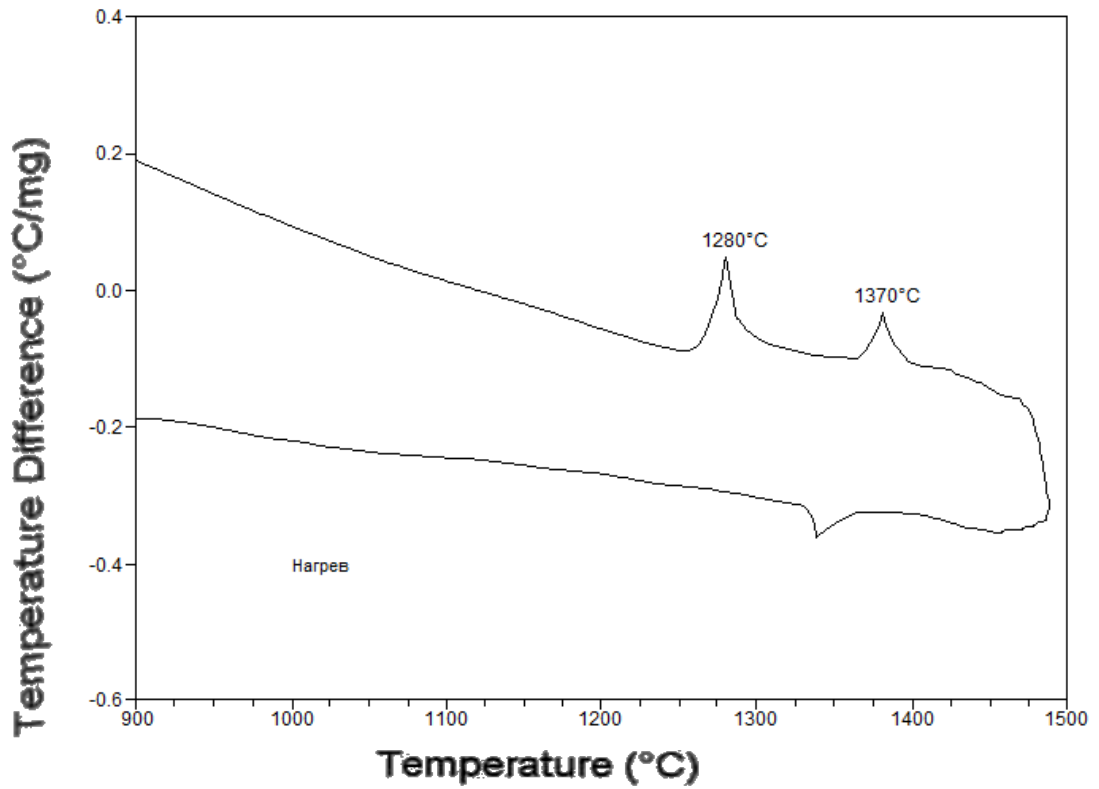


Рисунок 15 А - Сплав 15 (Таблица 2.18)

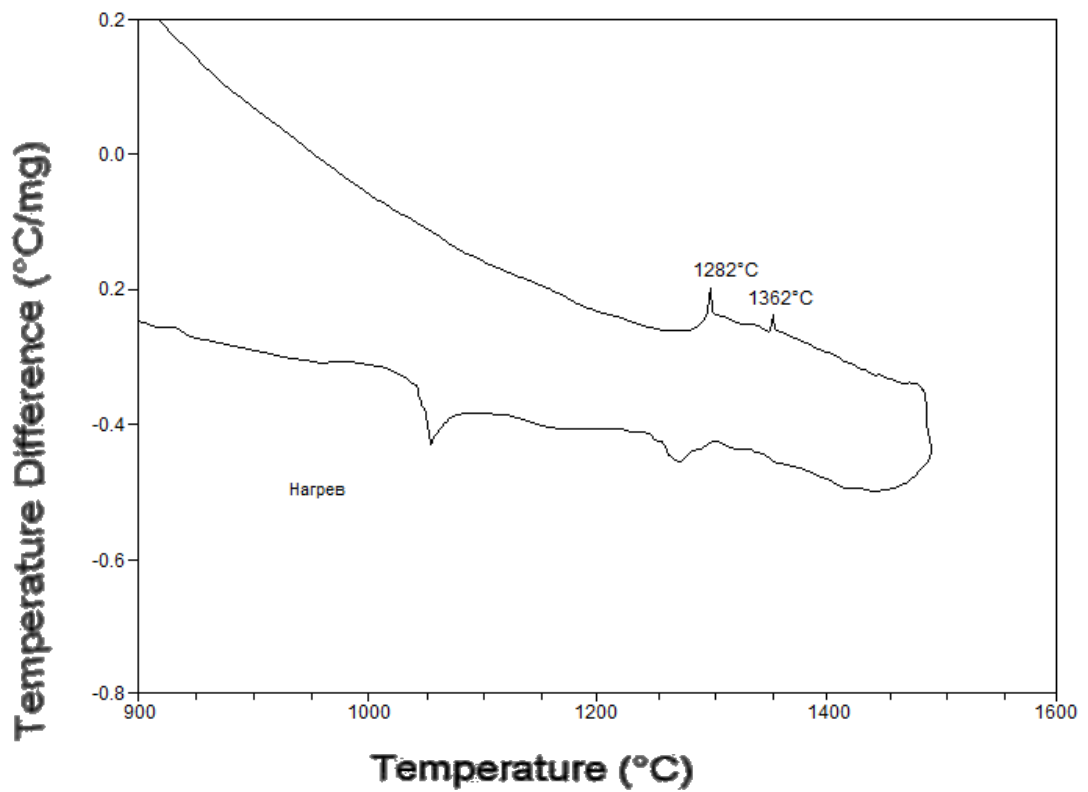


Рисунок 16 А - Сплав 16 (Таблица 2.18)

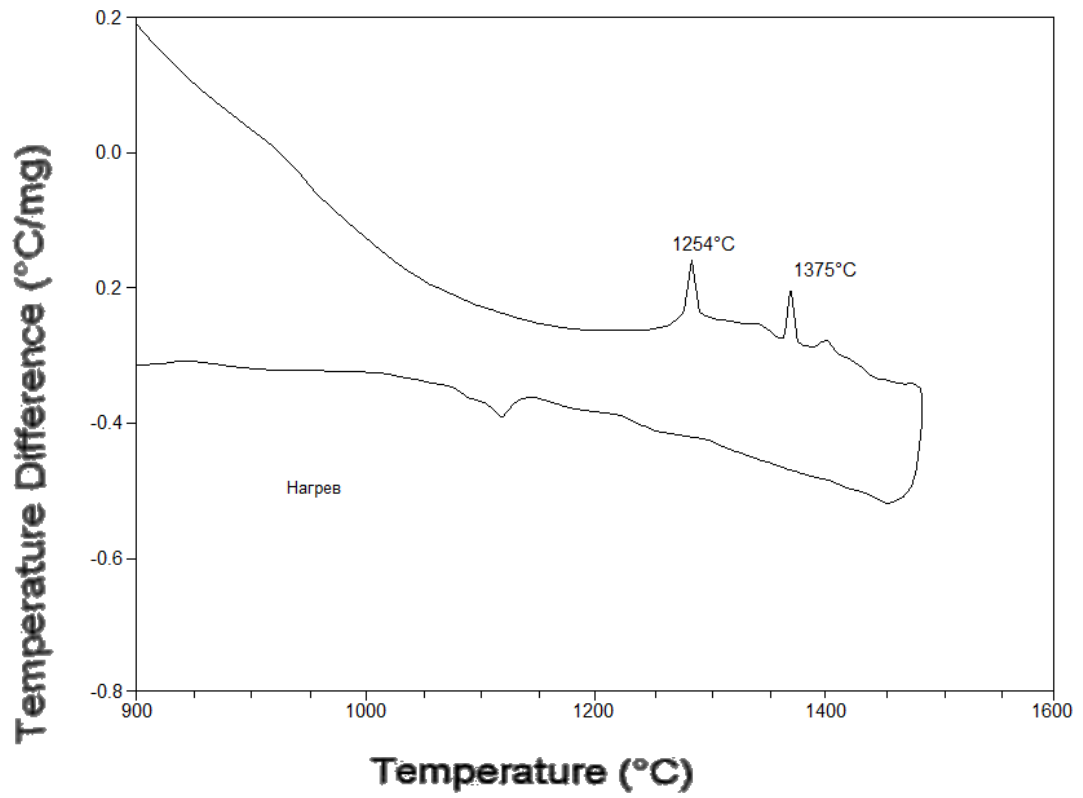


Рисунок 1 А - Сплав 1 (Таблица 2.18)

ОПИСАНИЕ РАБОТЫ ПРОГРАММЫ «POLYTERMO»

Программное обеспечение «Polytermo», позволяет определить критические температуры трех- и четырехкомпонентных систем и провести выбор рациональных составов сплавов по необходимым для дальнейшего исследования характеристикам.

1. Температуры ликвидуса и солидуса;
2. Интервал кристаллизации, ΔT ;
3. Микротвердость HV

Главное окно программы представлено на рис.2.4.

Для ввода исходных данных и реализации расчета необходимо выбрать пункт меню «Моделирование» (рис. 1 Б).

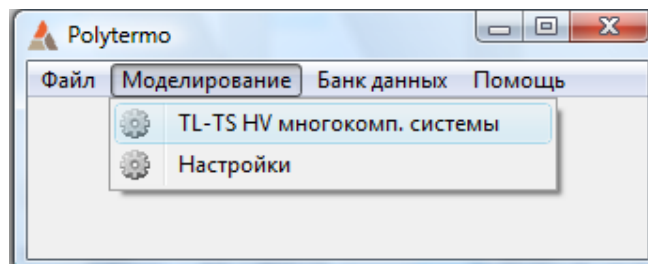


Рисунок 1 Б – главное окно программы «Polytermo»

Далее выбираем компонент основы (А) и легирующие элементы (В, С, D) соответственно, как показано на рис. 2 Б. Количество легирующих элементов выбирается в зависимости от нужной системы (трех-, четырехкомпонентная).

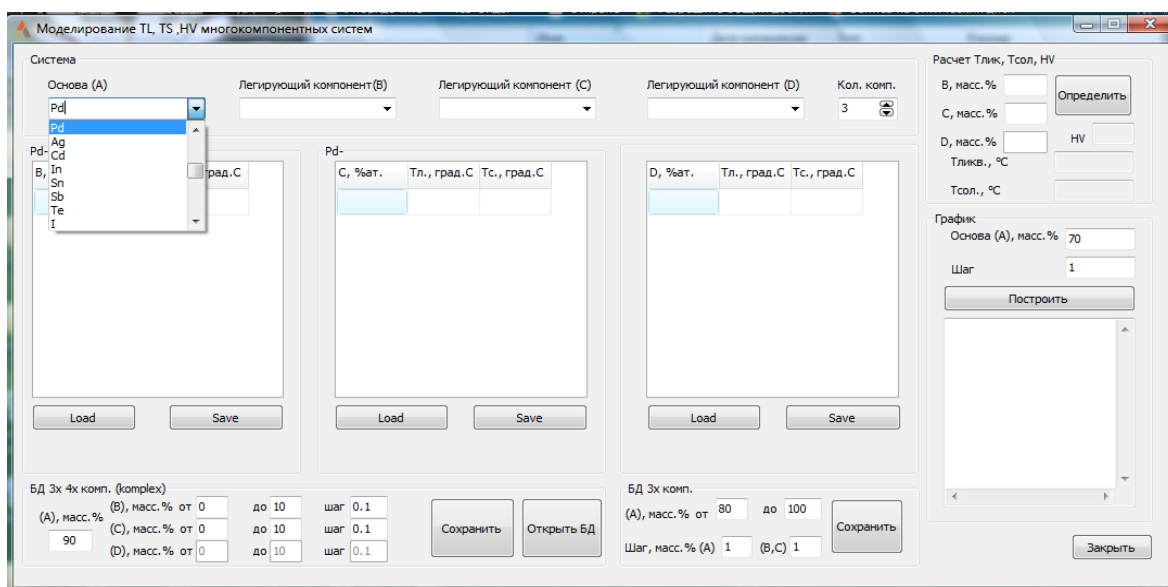


Рисунок 2 Б – окно подсистемы определения температурных и механических характеристик многокомпонентных систем

Кнопкой «Load» загружаем данные о двойной системе, которая состоит из основы сплава и отдельно каждого легирующего компонента системы (рисунок 2.17). Двухкомпонентная система выбирается из Базы данных. Перечень двойных систем на основе палладия представлен в таблице 1 Б.

Таблица 1 Б – Перечень двойных систем ПС.

№ п.п.	Двойная система	Содержание легирующего компонента, масс. атм. %	Источник информации
1	Pd-Ag	0÷100	[9-11]
2	Pd-Au	0÷100	[9-11]
3	Pd-Co	0÷100	[9-11]
4	Pd-Cr	0÷41	[9-11]
5	Pd-Cu	0÷100	[9-11]
6	Pd-In	0÷24	[9-11]
7	Pd-Ni	0÷100	[9-11]
8	Pd-Pt	0÷100	[9-11]
9	Pd-Rh	0÷100	[9-11]
10	Pd-Si	0÷15	[9-11]

Продолжение таблицы 1 Б

11	Pd-Sn	0÷21	[9-11]
12	Pd-W	0÷13	[9-11]
13	Pd-Zn	0÷28	[9-11]

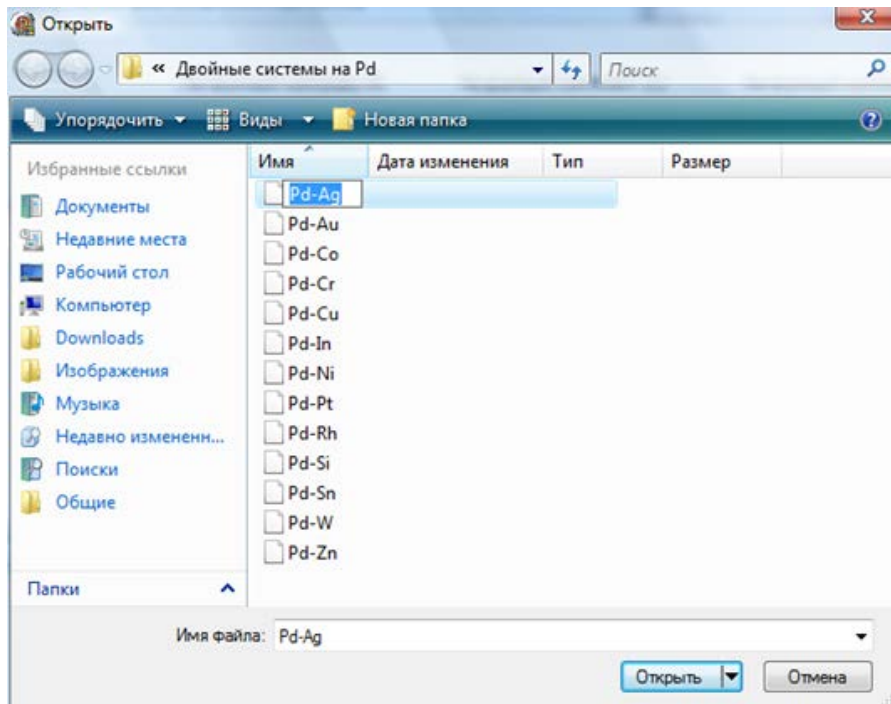


Рисунок 3 Б – Выбор двойных систем

В программе реализован «экспресс-расчет» многокомпонентной системы с определенным составом, для этого необходимо ввести массовое содержание легирующих компонентов и нажать кнопку «Определить» (рис.к 4 Б).

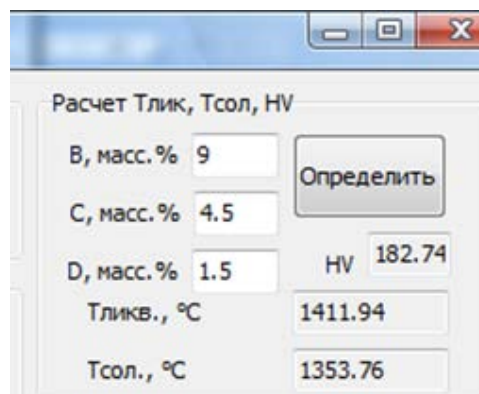


Рисунок 4 Б – Фрагмент окна с блоком определения температур ликвидус/солидус и микротвердости для «экспресс расчета»

Далее для формирования Банка данных для сплава с фиксированным содержанием компонента основы (А) задаем в поле ввода «(А). масс. %» необходимое значение, а для легирующих компонентов вводятся интервалы их содержания в многокомпонентной системе и шаг варьирования (рис. 5 Б). Минимальный шаг варьирования составляет 0,01% масс.

БД 3х 4х комп. (комплекс)

(А), масс. %

(В), масс. % от до шаг

(С), масс. % от до шаг

(D), масс. % от до шаг

Рисунок 5 Б – Выбор содержания компонентов и шага варьирования

Далее нажимаем кнопку «Сохранить», после чего начинается расчет и сохранение результатов в Банке данных.

После окончания расчета можно открыть Банк данных для анализа полученных расчетных данных (рис. 6 Б).

A	масс. %	B	масс. %	C	масс. %	D	масс. %	Tliq, °C	Tsol, °C	deltaT, °C	HV
Pd	90	Ag	0	Cu	10		0	1471.7	1415.7	55.96	60.0942
Pd	90	Ag	0.1	Cu	9.9		0	1472.2	1416.8	55.4	60.364
Pd	90	Ag	0.2	Cu	9.8		0	1472.8	1417.9	54.84	60.6337
Pd	90	Ag	0.3	Cu	9.7		0	1473.3	1419.1	54.28	60.9032
Pd	90	Ag	0.4	Cu	9.6		0	1473.9	1420.2	53.73	61.1726
Pd	90	Ag	0.5	Cu	9.5		0	1474.7	1421.3	53.37	61.4419
Pd	90	Ag	0.6	Cu	9.4		0	1475.8	1422.4	53.38	61.711
Pd	90	Ag	0.7	Cu	9.3		0	1476.9	1423.5	53.4	61.98
Pd	90	Ag	0.8	Cu	9.2		0	1478	1424.6	53.43	62.2489
Pd	90	Ag	0.9	Cu	9.1		0	1479.2	1425.7	53.46	62.5176
Pd	90	Ag	1	Cu	9		0	1480.3	1426.8	53.49	62.7862
Pd	90	Ag	1.1	Cu	8.9		0	1481.4	1427.9	53.52	63.0547
Pd	90	Ag	1.2	Cu	8.8		0	1482.2	1429	53.2	63.323
Pd	90	Ag	1.3	Cu	8.7		0	1482.7	1430.1	52.66	63.5912
Pd	90	Ag	1.4	Cu	8.6		0	1483.3	1431.2	52.12	63.8592
Pd	90	Ag	1.5	Cu	8.5		0	1483.8	1432.2	51.57	64.1271
Pd	90	Ag	1.6	Cu	8.4		0	1484.3	1433.3	51.03	64.3949
Pd	90	Ag	1.7	Cu	8.3		0	1484.9	1434.4	50.49	64.6625
Pd	90	Ag	1.8	Cu	8.2		0	1485.4	1435.5	49.94	64.93
Pd	90	Ag	1.9	Cu	8.1		0	1486.5	1436.5	49.92	65.1974
Pd	90	Ag	2	Cu	8		0	1487.6	1437.6	49.95	65.4646
Pd	90	Ag	2.1	Cu	7.9		0	1488.6	1438.7	49.99	65.7317
Pd	90	Ag	2.2	Cu	7.8		0	1489.7	1439.7	50.04	65.9986
Pd	90	Ag	2.3	Cu	7.7		0	1490.8	1440.7	50.09	66.2655
Pd	90	Ag	2.4	Cu	7.6		0	1491.9	1441.7	50.14	66.5321

Рисунок 6 Б – Банк данных рассчитанных сплавов

Для работы с банком данных необходимо в пункте меню «Банк данных» выбрать раздел «многокомпонентные системы». В открывшемся окне в пункте меню «Таблица» можно создать новую таблицу, задав ей индивидуальное имя, открыть ранее созданную, а так же удалить ненужную таблицу (рис. 7 Б).

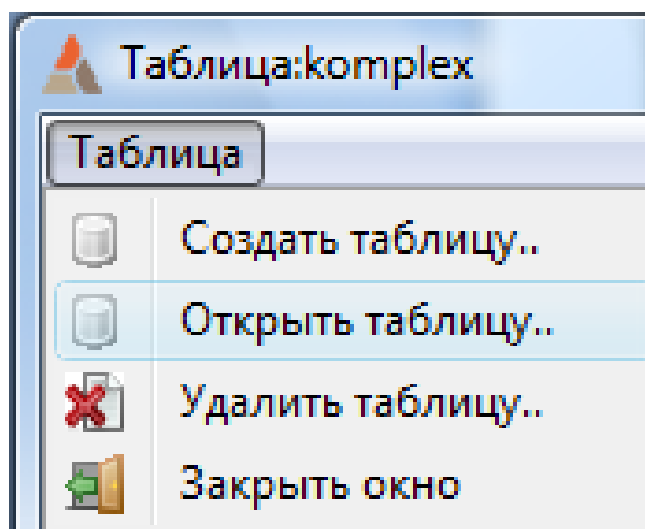


Рисунок 7 Б – меню таблицы БД.

Для выбора рациональных составов сплавов, а так же необходимых интервалов температур и значений микротвердости в таблице БД реализованы числовые фильтры соответствующие критериям выбора.

После ввода фильтров поиска в таблице останутся только составы необходимые для дальнейшей работы с ними.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

SIBIRIAN
FEDERAL
UNIVERSITY



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

660041, Росси, г. Красноярск, проспект Свободный,
телефон (391) 244-82-13, факс (391)244-86-25
http://www.sfu-kras.ru e-mail: office79@sfu-kras.ru

№ _____
На _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Университета

Е.А. Ваганов

2016 г.



А К Т ВНЕДРЕНИЯ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС

Настоящим актом подтверждается, что программа для ЭВМ «Политерм» (Polytermo) – Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2015660623, разработанная коллективом ученых в составе Губанов И.Ю., Усков Д.И., Усков И.В., Беляев С.В., Лесив Е.М. внедрена в учебный процесс и применяется при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» и магистерская программа 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство» и используются при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Моделирование и оптимизация литейных технологий», «Теория процессов плавления алюминиевых сплавов», «Теория кристаллизации алюминиевых сплавов», «Технология литейного производства цветных металлов и сплавов», «Управление качеством литейной продукции», «Металловедение и термическая обработка алюминиевых сплавов», что позволяет повысить эффективность обучения и проведения научно-исследовательских курсовых и диссертационных работ.

Директор Института цветных металлов
и материаловедения

 /В.Н. Баранов/

Заведующий кафедрой
«Литейное производство»

 /С.В. Беляев/

Исполнитель: Лесив Е.М.
Тел.+ 7 983 294 09 03
e-mail: elisiv@inbox.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

ОАО «Красцветмет»
Зам. Генерального директора
В.Б. Осипенко
2016 г.
МП



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор СФУ
Е.А. Ваганов
2016 г.
МП



АКТ ИСПЫТАНИЙ

литейных ювелирных палладиевых сплавов белого цвета 950 и 900 пробы.

Комиссия в составе представителей ОАО «Красцветмет» – И.о. Руководитель НТЦ Вязовой Олег Николаевич, Руководитель направления НТЦ Павлов Евгений Александрович и представителей ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» – Беляева С.В. – заведующего кафедрой «Литейное производство», д-р техн. наук, доцента; Ускова И.В. канд. техн. наук, доцента кафедры «Литейное производство»; Ускова Д.И. – ассистента кафедры «Литейное производство» подтверждает проведение комплекса экспериментальных исследований литейных ювелирных сплавов, следующих химических составов:

№ п/п	Массовая доля компонента, мвс.%		
	Pd	Ag	Si
1	90,5	9,4	0,1
2	90,5	9,3	0,2
3	90,5	9,2	0,3
4	95,5	4,4	0,1
5	95,5	4,3	0,2
6	95,5	4,2	0,3

По результатам проведенных исследований комиссия отмечает:

1. В рамках научно-исследовательской работы определены оптимальные соотношения компонентов состава исследованных сплавов на основе палладия, установлены оптимальные температуры их плавления и кристаллизации, определены значения твердости литых полуфабрикатов, необходимые для дальнейшей финишной обработки.
2. Благодаря оптимальному сочетанию компонентов в указанных составах исследованные литейные сплавы обладают более низкой температурой плавления – 1450÷1475°C, оптимальной твердостью в отожженном состоянии не менее 140÷145 МПа, совпадают по пробности и цвету с основными сплавами палладия, имеющими пробу 900 и 950.
3. По результатам работы, совместно с сотрудниками ОАО «Красцветмет», получены следующие патенты: Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия, Патент РФ №2479656 - 2013; Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия, Евразийский патент № 019656 -2014.
4. Использование данных сплавов обеспечивает повышение литейных свойств и позволяет изготавливать качественные ювелирные изделия (перстень, нательный крест) методами литья с требуемыми потребительскими свойствами. Экономический эффект от внедрения результатов работы достигается за счет повышения качества изготавливаемой продукции и возможности ее вывода на Российский рынок ювелирных изделий.

Представители ОАО «Красцветмет»:

И.о. Руководитель НТЦ
О.Н. Вязовой
Руководитель направления
Е.А. Павлов

Представители ФГАОУ ВО «СФУ»:

Заведующий кафедрой «Литейное производство»,
д-р техн. наук В.В. Беляев

Доцент кафедры «Литейное производство»,
канд. техн. наук И.В. Усков

Ассистент кафедры «Литейное производство»
Д.И. Усков