

Артюх Т. М.,
Григоренко І. В.

ФОРМУВАННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЮВЕЛІРНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗОЛОТА 585 ПРОБИ З МОДИФІКУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ

Досліджено нові ювелірні сплави на основі золота з модифікаторами для поліпшення споживних властивостей ювелірних виробів. Симплекс-гратковим методом побудовано математичні моделі та їх геометричні зображення, що описують зміни фізико-механічних та технологічних властивостей в системі золото-срібло-мідь залежно від концентрації та температури. Встановлено вплив модифікаторів широкого спектру дії на регулювання показників рідкотекучості, твердості, міцності оптимальних ювелірних композицій системи Au-Ag-Cu 585 проби золота.

Ключові слова: золото, срібло, мідь, ювелірні сплави, модифікатори золотого сплаву, споживчі властивості.

1. Вступ

Аналіз розвитку ринку ювелірної продукції в Україні за останні роки свідчить про суттєве збільшення імпорту комплектуючих деталей та лігатур, що в умовах сучасної економіки можна пояснити відсутністю власних науково-обґрунтованих лігатурних сплавів для виготовлення ювелірних виробів на основі золота. Вітчизняні підприємства ювелірної галузі випускають ювелірні вироби в основному із сплавів марок ЗлСрМ 585-80 (більше 20 %), у незначній кількості використовуються сплави ЗлСрМ 750-150, ЗлСрМ 750-10, ЗлМНЦ 750 та ЗлСрПдМ 375, інші – лігатури закордонного виробництва, не зовсім пристосовані до вітчизняного обладнання, повний склад яких є невідомим. Така обмеженість асортименту золотих сплавів, пояснюється низькою технологічністю, здатністю до утворення дефектів – пористості, тріщин, крихкості.

Ефективне поєднання фізико-механічних властивостей ювелірних сплавів на основі золота з високими естетичними властивостями, високою антикорозійною здатністю до дії агресивних середовищ, світлопогоди, інших умов догляду та експлуатації, суттєві соціальні та економічні переваги використання золота як засобу інвестиції обумовили застосування ювелірних сплавів різного кольору для виготовлення масових та ексклюзивних художніх виробів побутового призначення [1, 2].

Ювелірний сплав на основі золота представляє собою багатокомпонентну систему і містить у шихтовому складі основний дорогоцінний метал – золото, у кількості (пробі), затвердженої Законом України; основні легуючі компоненти: срібло та мідь, вміст яких визначено діаграмами стану для формування ливарних та фізико-механічних властивостей сплаву відповідно до методу подальшої механічної та термічної обробки металу, інші хімічні добавки, які забезпечують малий інтервал кристалізації, необхідну рідкотекучість сплаву, сприяють їх ущільненню, формуванню міцної, дрібнозернистої структури ювелірного сплаву в умовах твердіння, термічної обробки і старіння, красивого кольору та блиску [3, 4].

Зважаючи на багатофункціональну дію легуючих компонентів та модифікаторів золотого сплаву актуальним завданням щодо поліпшення споживних властивостей ювелірних виробів на основі золотих сплавів є спрямоване регулювання процесів фазо- та структуроутворення золотого сплаву шляхом використання комплексу ефективних модифікуючих добавок.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Наукові дослідження у галузі матеріалознавства дорогоцінних сплавів на основі золота сприяли поглибленому вивченню хімічних, фазових та структуроутворюючих процесів, що відбуваються в діаграмах стану: Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cu, Au-Ag-Cu та їх впливу на формування властивостей [5, 6]. Дослідженнями діаграм стану системи золото-срібло-мідь (Au-Ag-Cu) встановлено, що утворення фаз, зокрема ($\alpha + \beta$) твердого розчину, хімічних сполук, механічних сумішей компонентів, що сплавляються, які визначають властивості сплавів залежить від концентрації основних компонентів та температури. Введення до золотого сплаву міді та срібла дозволяє суттєво змінити його властивості і отримати красивий колір, високу твердість та в'язкість. Встановлено підвищені показники твердості, міцності на розтягування для сплавів золота (Au) 500 проби, і низькі показники – для сплавів, що містять максимальну кількість срібла. Показники відносного подовження змінюються навпаки: у сплавів з високою твердістю відносно подовження незначне. Але варіації пропорцій срібло-мідь в золотих сплавах дуже обмежені, тому вони не мають визначального впливу на поліпшення властивостей.

Регулювання властивостей здійснюється введенням до складу потрібної системи: золото-срібло-мідь (Au-Ag-Cu) інших легуючих компонентів та модифікуючих добавок, які змінюють механізм і процеси структуроутворення фазового складу, що потребує визначення їх впливу на ці процеси з метою визначення виду та вмісту модифікаторів для забезпечення рідкотекучості

золотих сплавів та заданих характеристик властивостей ювелірних сплавів різного функціонального призначення в процесі термічної обробки та споживчої експлуатації ювелірних виробів [7, 8].

У практиці ювелірних сплавів на основі золота як легуючі компоненти в якості регуляторів рідкотекучості, температури плавлення та інтервалу кристалізації, режимів термообробки, кольору та інших важливих споживних властивостей золотих сплавів частіше використовують: цинк та нікель, а також модифікуючі добавки, що створюють ефекти: «впорядкування» (твердіння під час старіння), подрібнення зерна, діоксидуючий та зміну кольору: марганець, індій, галій, цинк більше 5 %, олово, кобальт, кремній, цирконій тощо [9–13]. Так, додавання цинку в ювелірні сплави на основі золота зумовлює добру розчинність та поліпшує здатність утворювати тверді та пластичні сплави.

Ефект домішки цілком залежить від її концентрації, коефіцієнту розчинності у твердому стані і однорідності лиття [14]. Встановлено, що основними критеріями при виборі легуючих компонентів є: значення коефіцієнтів розчинності (α) і розподілу (ω) та величина міжфазного натягу на межі розподілу розплав-кристал [15]. Дослідженнями процесів кристалізації золотих сплавів з добавками модифікаторів, що належать до першої групи – поверхнево-активних елементів або їх сполук встановлено уповільнення росту кристалів внаслідок їх адсорбції на границях зерен, які гальмують їх ріст, змінюють форму, сприяють зменшенню дисперсності [14]. Найбільшу поверхневу активність мають елементи з високим коефіцієнтом розподілу (ω). Дослідженнями встановлено межу коефіцієнтів при легуванні сплавів золота з міддю для підвищення міцності і твердості сплавів: для золота – $\alpha \geq 20$, $\omega > 0,8$ (1); для міді – $\alpha \geq 7$, $\omega > 0,3$ (2) [15, 16]. Доведено відповідність умові (1) вісімнадцяти елементів періодичної системи, з них в чинних золотих сплавах сьогодні використовують тільки шість: Cu, Ag, Pd, Ni, Zn, Cd. Проте нікель та кадмій мають обмежене використання внаслідок їх токсичності, паладій є дорогим металом і збільшує вартість виробів.

Доцільність використання елементів іншої групи добавок, пов'язана з утворенням у розплаві високодисперсної «суспензії». Частинки «суспензії» слугують центрами утворення і зростання кристалів. В якості таких модифікаторів застосовують тугоплавкі метали або їх сполуки, частинки яких знаходяться у розплаві у зваженому стані у докристалізаційний період [17–20]. Кремній, як добавка використовується для регулювання текучості та стійкості сплаву до окислення. Відомо, що із золотом кремній утворює легкоплавку (при температурі 370 °C) евтектику. Кремній зумовлює поліпшення текучості сплавів на основі золота 585 проби та діє як розчинник лише при концентрації його від 0,03 до 0,05 %. Його захисний шар запобігає випаровуванню цинку й додатково захищає метал від впливу окисного середовища. Додавання до золотого сплаву кобальту відбувається з метою надання подрібнюючої дії. Введення добавки бору у золоті сплави обумовлено його здатністю до зменшення температури солідус та ліквідус. Добавка цирконію у золоті сплави спрямована на зміцнення зразків.

Проте недостатня визначеність впливу модифікаторів першої та другої групи на формування споживних

властивостей і характеристику структури золотого сплаву для виготовлення ювелірних виробів обумовлюють необхідність проведення досліджень в цьому напрямку.

3. Об'єкт, ціль та задачі дослідження

Об'єкт дослідження – ювелірні сплави золота 585 проби різного функціонального призначення, які представлені типовими зразками асортименту ювелірного ринку.

Проведені дослідження ставили *за мету* покращення споживних властивостей ювелірних сплавів на основі золота 585 проби, зокрема міцності, твердості, пластичності, безпечності шляхом спрямованого регулювання впливу комплексу легуючих та модифікуючих добавок різної функціональної дії на особливості процесів структуроутворення золотого сплаву.

Головною метою цієї роботи є дослідження ювелірних сплавів на основі золота з поліпшеними показниками міцності, твердості, пластичності, безпечності шляхом розробки композицій на основі золота з урахуванням в їх складі основних та легуючих компонентів, модифікаторів зі спрямованим регулюванням структуроутворення.

Для досягнення поставленої мети вирішували такі задачі:

- визначити закономірності впливу вмісту легуючого компонента – цинку на формування властивостей золотого сплаву;
- визначити вплив комплексу модифікуючих добавок (кремній (Si), кобальт (Co), марганець (Mn), бор (B), цирконій (Zr)) на зміну споживних властивостей ювелірного сплаву шляхом варіювання співвідношення компонентів, що входять до шихтової композиції.

4. Матеріали та методи дослідження впливу легуючих компонентів та модифікаторів на споживні властивості ювелірного сплаву на основі золота

4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті. Дослідження проводили з використанням ювелірних сплавів на основі золота системи Au-Ag-Cu-585-80, до складу яких входять золото, срібло, мідь, як легуючий компонент застосовано цинк (Zn) і модифікатори – кремній (Si), кобальт (Co), марганець (Mn), бор (B), цирконій (Cr) 3-х факторних та багатофакторних композиціях.

Дослідження хімічного аналізу, фізико-механічних властивостей, структури зразків ювелірних сплавів проводили з використанням спектрометру енергій рентгенівського випромінювання СЕР-01 ААЕС.412131.001 виробництва ТОВ «Елватех», мікротвердоміру LV-700, універсального динамометру, металографічного мікроскопу, диференційного термоаналізатору/DSC 404 F3 Pegasus.

Експериментальні зразки золотих сплавів готували в електроіндукційних печах з графітовими тиглями під шаром флюсу, температура плавки контролювалась термопарою. Для плавки сплавів використовувалось банківське золото Зл 999,9. В якості легуючих металів використовувалися лише чисті, сертифіковані метали. Для введення легуючих елементів, що відрізняються температурою плавлення від основи сплаву, було приготовано лігатури з міддю. Для проведення експерименту попередньо були підготовлені однакові

опоки (по одній для кожного сплаву). У кожній опокі здійснювалася плавка золота (розмір опокі: 80 мм (діаметр) × 10 мм (висота). Опокі формувалися гіпсом. Цикл відпалу був наступним: сухе випарювання при температурі 200 °С протягом 3-х годин, прогрів від 200 °С до 700 °С протягом 5 годин, подальше витримання при температурі 750 °С протягом 3 годин, охолодження до температури лиття протягом 30 хвилин, витримання при збереженні температури лиття до досягнення температурної гомогенізації протягом 2 годин. Температура лиття для кожної опокі становила 700 °С. Температура лиття складала: для сплавів, досліджуваних на формозаповнюємість: температура плавлення +150 °С; для інших сплавів — температура плавлення +100 °С.

Після завершення лиття всі опокі охолоджувались протягом 20 хвилин, потім відмочувались у воді при температурі 25 °С. Розмивку «опок» проводили струмом води високого тиску для видалення формомаси та ультразвуком для вибивання її залишків з важкодоступних місць. Старіння сплавів з метою гомогенізації їх структури здійснювали за таких умов: відлиті зразки нагрівали в печі до температури 75–80 % від солідуса, що складає близько 600 °С протягом 10–20 хв., а потім охолоджувались у воді при температурі 25 °С.

4.2. Методика визначення показників властивостей зразків. Твердість досліджуваних сплавів визначалась згідно вимог ГОСТ 2999-75, ГОСТ 9450-76 методом Віккерса (HV) на мікротвердомірі LV-700 шляхом вдавлення алмазної пірамідки під постійним навантаженням вагою 50 г.

Визначення міцності на розтяг/розрив та відносного подовження проводилось відповідно до вимог ГОСТ 1497-84 на універсальному динамометрі. Для досліджень на розтяг/розрив було виготовлено пропорційні пласкі зразки з довжиною робочої частини 3,0 мм. Форма і розміри головок та перехідних частин визначались способом кріплення універсального динамометра, які запобігали проковзування зразків в захватах, деформацію та руйнування зразків в місцях переходу від робочої частини до головок та в головках.

Зернистість визначали відповідно до ГОСТ 21073.0-75 «Цветные металлы. Методы анализа. Общие требования», ГОСТ 21073.1-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур» на металографічному мікроскопі. Зразки групи № 1 були попередньо оброблені розчином № 1 Царської горілки з додаванням гліцерину (азотна кислота 10 % — соляна кислота 30 % — гліцерин 5 % — дистильована вода решта) для виявлення границь зерен.

Вимірювали діапазон температур солідус та ліквідус методом термогравиметричного аналізу на пруткових зразках масою 10 мг. Даний метод базується на фіксації температури зразка під час його рівномірного нагріву або охолодження та різниці температур між зразком та еталоном, шляхом введення спаю термопари в осьові отвори зразків. Спай з'єднаний із пристроєм, який записує термограму в координатах «температура — час». Різниця температур вказує на явища, що передбачають поглинання або виділення тепла, та дозволяють виміряти ентальпію плавлення, температуру переходу в рідкий та твердий стан, а також трансформації в твердому стані. Зокрема переходи або відновлення та рекристалізація зразків, що затверділи під час обробки.

Крім того, даний аналіз дає змогу контролювати масу зразка при перепадах температури, виявляти явища випаровування та окислення основних, легуючих та модифікуючих елементів сплаву.

Заповнюємість форм металом (формозаповнюємість). У зв'язку з відсутністю стандартизованої методики аналізу заповнюваності форм авторами було розроблено власну методику визначення цього параметру.

Згідно запропонованої методики визначення вказаного показника провадиться на зразках, що являють собою хвилясту решітку довжиною — 20 мм, висотою — 30 м, товщиною — 0,5 мм. Для цього попередньо було виготовлено полімерні майстер-моделі за допомогою 3-Д моделювання в програмі. Дана програма дає змогу одразу встановити ідеальну вагу повністю заповненої форми. На кожну «ялинку» було встановлено по три решітки для визначення формозаповнюваності кожного окремого сплаву. Після проведення процесу лиття гратки були зважені. За результат приймали середньостатистичне значення випробовувань 3-х зазначених зразків одного сплаву. Реальне відсоткове заповнення форм було вираховано наступною формулою:

$$P_{\text{пз}} = \frac{M_{\text{в}}}{M_{\text{і}}} \times 100,$$

де $P_{\text{пз}}$ — реальне процентне заповнення, $M_{\text{в}}$ — маса відливої грати, $M_{\text{і}}$ — ідеальна маса повністю заповненої сплавом форми.

Процент формозаповнюваності оцінювався наступним чином: менше ніж 30 % — незадовільно; від 30 % до 60 % — задовільно; від 60 % до 80 % — добре; від 80 % — відмінно.

5. Результати досліджень показників споживних властивостей ювелірних сплавів на основі золота 585 проби

На підставі проведених досліджень визначено властивості вихідного золотого сплаву в системі золото-срібло-мідь: Au-Ag-Cu-585-80, який відповідає критеріям оптимізації (табл. 1).

Таблиця 1

Властивості сплавів у системі золото-срібло-мідь 585 проби

№	Властивості	Показник
1	Твердість після лиття, по Бринелю (НВ)	120
2	Твердість після старіння, (НВ)	130
3	Міцність на розтяг (МПа)	450
4	Відносне подовження, %	45
5	Температура солідус, °С	854
6	Температура ліквідус, °С	900

Оптимальні значення показників механічних властивостей зразків на основі сплавів червоного золота 585 проби знаходяться при вмісті в сплавах до 10 % Ag та від 15 до 30 % Cu.

Результати визначення властивостей зразків золотого сплаву 585 проби залежно від вмісту цинку наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Показники властивостей сплавів на основі золота 585 проби з цинком

№	Zn, %	Твердість після лиття, по Віккерсу, HV	Твердість після старіння, по Віккерсу, HV	Міцність на розтяг, МПа	Відносне подовження, %	Зернистість	Температура, солідус, °С	Температура, ліквідус, °С
1	0,5	140	282	480	37	132	920	929
2	1,0	138	280	472	38	131	910	928
3	1,5	134	276	457	40	129	897	926
4	5,0	122	245	409	43	123	880	920
5	11,0	109	150	328	49	111	868	908
6	15,0	101	112	312	53	103	860	900
7	20,0	93	132	290	58	95	852	892

Встановлено, що додавання цинку до сплавів золота 585 проби від 0,5 до 20 % сприяє зниженню показників твердості після лиття з 140 до 93 HV, твердості з після старіння з 282 до 132 HV, міцності на розтяг з 480 до 290 HV, відносного подовження з 37 до 58 %, зернистості від 132 до 95, температури солідус та ліквідус з 920 та 929 до 852 та 892 °С відповідно (табл. 2). Навіть невеличкі добавки цинку значно звужують область плавлення потрійного сплаву, надають сплаву зеленкуватого відтінку. Це пояснюється тим, що із збільшенням вмісту цинку у сплавах на основі золота різко зменшується двофазна область. В ряді сплавів виявляється фаза із стовбчастою структурою, ймовірно, ця фаза на основі цинку, яка присутня при вмісті більше 13 % Zn у сплавах з 58,5 % Au.

Результати зміни властивостей зразків сплаву на основі золота з оптимальною добавкою цинку (Au-Ag-Cu-Zn 585-80-15) залежно від вмісту кремнію (Si), наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Зміна показників властивостей сплавів на основі золота з цинком (Au-Ag-Cu-Zn 585-80-15) залежно від вмісту кремнію

№	Вміст Si, %	Відносне подовження, %	Зернистість	Міцність на розтяг, МПа	Твердість після старіння, по Віккерсу, HV	Температура солідус, °С	Температура ліквідус, °С
8	0,5	60	118	330	175	910	955
9	0,10	55	123	355	200	906	945
10	0,05	50	128	380	210	898	930
11	0,03	46	132	398	230	888	920
12	0,003	44	134	401	240	882	918

Аналіз даних табл. 3 вказує на зменшення показників властивостей золотого сплаву на основі цинку при зменшенні вмісту кремнію від 0,5 до 0,003 %, зокрема відносного подовження від 60 до 44 %; температури солідусу і ліквідусу з 910 до 882 °С та з 955 до 918 °С відповідно. Крім цього, поступово зростають такі показники як зернистість (із 118 до 134), міцність на розтяг (із 330 до 401 МПа), твердість після старіння (із 175 до 240 HV).

Додаванням до золотого сплаву складу Au-Ag-Cu-Zn-Si 585-80-15-0,5 добавки кобальту від 0,5 до 0,005 % встановлено зменшення показника відносного подовження з 60 до 45 %; зернистості з 158 до 138; твердості після старіння з 262 до 242 HV; температури солідус та ліквідус з 910 до 885 °С та з 955 до 920 °С відповідно. Міцність на розтяг залишається на рівні 401 МПа (табл. 4).

Таблиця 4

Зміна показників властивостей сплавів на основі золота Au-Ag-Cu-Zn-Si 585-80-15-0,5 залежно від вмісту Co

№	Co, %	Відносне подовження, %	Зернистість	Міцність на розтяг, МПа	Твердість після старіння, по Віккерсу, HV	Температура солідус, °С	Температура ліквідус, °С
13	0,5	60	158	401	262	910	955
14	0,1	52	150	401	254	902	944
15	0,05	50	148	401	252	900	940
16	0,03	46	140	401	244	888	923
17	0,005	45	138	401	242	885	920

Як вказують дані табл. 4, ефективну подрібнюючу дію добавки кобальту для 585-ї проби золотих сплавів встановлено від 0,1 до 0,5 %, яка здійснюється виключно у твердому стані, під час відпалу матеріалу, який піддається холодній обробці. Характер дії кобальту, вивчений на золотих сплавах 585 проби, вказує на їх зміцнення при холодній обробці, твердіння під час старіння відбувається до 262 HV. Встановлено, що кобальт не діє у процесі лиття, внаслідок різної швидкості охолодження, яка змінює розмір частинок зміцнюючої фази. Добавка кобальту в межах від 0,03 до 0,05 підвищує твердість сплавів, яка не впливає на ковкість, що дозволяє краще контролювати термообробку, забезпечує більш високу термічну стабільність сплавів із збереженням їх естетичних показників. Проте кобальт дещо розширює інтервал кристалізації.

Зменшення добавки бору до золотих сплавів Au-Ag-Cu-Zn-Co-Si 585-80-2,5-0,5-0,05 від 0,04 до 0,005 % сприяє зменшенню зернистості (з 580 до 240); відносного подовження (з 46 до 44 %); твердості після старіння (з 265 до 240 HV); температури солідус та ліквідус (відповідно з 895 до 882 °С та з 930 до 919 °С) (табл. 5).

Таблиця 5

Зміна показників властивостей сплавів на основі золота Au-Ag-Cu-Zn-Co-Si 585-80-2,5-0,5-0,05 залежно від вмісту B

№	Вміст B, %	Відносне подовження, %	Зернистість	Міцність на розтяг, МПа	Твердість після старіння, по Віккерсу, HV	Температура солідус, °С	Температура ліквідус, °С
18	0,04	46	580	401	265	895	930
19	0,03	46	460	401	260	890	925
20	0,02	45	380	401	250	888	923
21	0,01	45	300	401	245	885	920
22	0,005	44	240	401	240	882	919

При введенні 0,2 % (0,43 ат %) цирконію (Zr) у сплав на основі золота Au-Ag-Cu-Zn-Si 585-80-2,5-0,05 зразкі зміцнюються до 430 МПа, при одночасному зниженні подовження до 54 %, при вмісті 0,5 % (0,6 ат %) цирконію (Zr) — збільшується до 445 МПа, при зниженні подовження до 60 %. Твердість гомогенного розчину, яка містить 0,5 % цирконію складає 160 HV і збільшується до 240 HV при зменшенні вмісту цирконію до 0,2 % (табл. 6).

Таблиця 6

Залежність властивостей сплаву золота Au-Ag-Cu-Zn-Si 585-80-2,5-0,05 від вмісту Zr

№	Вміст Zr, %	Відносне подовження, %	Зернистість	Міцність на розтяг, МПа	Твердість після старіння, по Віккерсу, НВ	Температура солідус, °С	Температура ліквідус, °С
23	0,5	60	133	445	160	890	923
24	0,2	54	132	430	240	892	925
25	0,15	50	133	420	230	892	926
26	0,05	48	133	415	220	891	924
27	0,005	44	133	405	230	890	925

Зменшення вмісту цирконію у досліджуваних сплавах на основі золота від 0,5 до 0,005 % впливає на підвищення твердості після старіння з 160 до 230 НВ; разом з тим, зменшується міцність на розрив з 445 до 405 МПа та відносне подовження з 60 до 44 %, відбуваються незначні коливання показників: зернистості — 132–133; температури солідус — 890–892 °С; та ліквідус — 923–926 °С.

Результати дослідження властивостей золотого сплаву Au-Ag-Cu-Zn-Si-Zr 58,5-8,0-2,5-0,05-0,02 вказують на ефективність введення марганцю як добавки, яка подібноє зерно у кількості від 0,5 до 0,05 %, не змінює

колір сплаву, проте додатково зміцнює його структуру (табл. 7).

Таблиця 7

Зміна показників властивостей сплавів на основі золота Au-Ag-Cu-Zn-Si-Zr 58,5-8,0-2,5-0,05-0,02 залежно від вмісту Mn

№	Вміст Mn, %	Відносне подовження, %	Зернистість	Міцність на розтяг, МПа	Твердість після старіння, по Віккерсу, НВ	Температура солідус, °С	Температура ліквідус, °С
28	0,5	43	351	630	290	890	915
29	0,2	51	350	532	260	873	905
30	0,15	52	323	490	265	875	905
31	0,10	53	248	450	258	880	910
32	0,05	54	132	430	250	892	925

Електронно-мікроскопічні знімки шліфів зразків золотих сплавів модифікованих різними добавками ілюструють формування гранулоподібної структури різної зернистості (рис. 1, 2).

Зокрема, у разі застосування модифікуючої добавки кремнію (рис. 1, а) вона рівномірно розподіляється в структурі золотого сплаву і характеризується великою кількістю дрібних гранул. Додавання до золотого сплаву кобальту сприяє утворенню гранул більшого розміру (рис. 1, б), цирконію — гранул меншого розміру великої кількості (рис. 1, в). Комплексний модифікатор на основі вище перелічених добавок надає можливість утворити рівномірну, більш щільну дрібнозернисту структуру (рис. 1, г). Особливості мікроструктури золотих сплавів визначають їх вплив на характеристики показників споживних властивостей, мікроструктуру сплавів після термічної обробки та старіння та зовнішню поверхню зразків після шліфування та полірування.

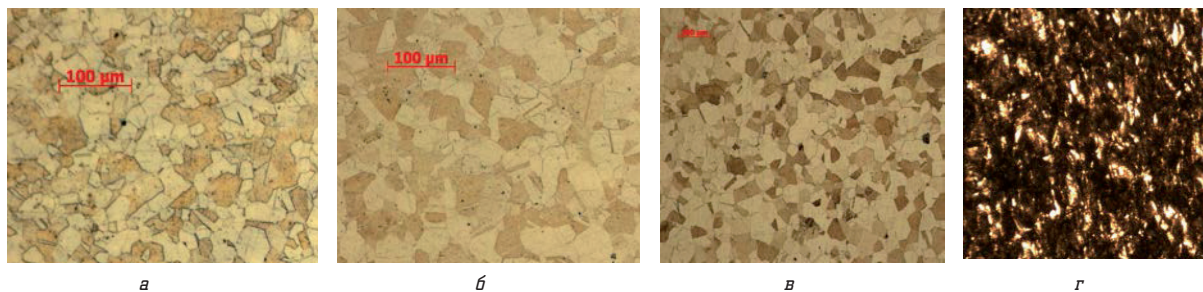


Рис. 1. Мікрофотографії структури зразків золотих сплавів: а — сплав на основі золота 585 проби № 8 (з кремнієм), б — № 15 (з кобальтом); в — № 26 (з цирконієм); г — № 28 (з марганцем)

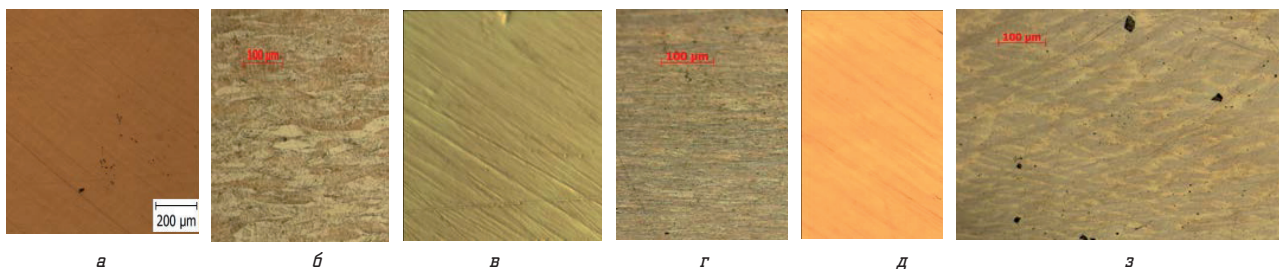


Рис. 2. Зразки шліфованої поверхні сплавів: а — сплав на основі золота 585 проби № 8 (з кремнієм), б — № 15 (з кобальтом); в — № 26 (з цирконієм); г — № 28 (з марганцем); д — № 29 (з комплексним модифікатором); з — № 1 (з цинком)

Слід зазначити, що в жодній з виливок з застосуванням модифікаторів, не було виявлено дефекту усадкової пористості, крім зразка № 1 (без модифікаторів, з цинком) що, втім, природно, тому що подібні дефекти зустрічаються переважно в сплавах білого золота, а аналізовані авторами статті — сплави червоного золота, найбільш типовими дефектами яких є дефекти газової пористості. Досліджуючи виливки з даних сплавів, автори виявили, що газова пористість зустрічається частіше у виливках з «традиційних» сплавів № 1, 2.

І хоча в інших сплавах також були ознаки газової пористості, все ж, після детального дослідження, автори статті прийшли до висновку, що середній розмір усадкових пор у відливках інших сплавів виявився значно меншим.

6. Обговорення результатів дослідження впливу модифікаторів на властивості золотих сплавів

Ефективність застосування комплексного модифікатора у сплавах на основі золота для поліпшення споживних властивостей ювелірних виробів є закономірним процесом зважаючи на формування дрібнозернистої рівномірної структури, що залежить від хімічної дії окремого компонента та їх комплексної дії і підтверджується поліпшенням усіх показників властивостей (табл. 7).

Зокрема, легування цинком ювелірних сплавів на основі золота має позитивний вплив, проте його здатність до випаровування в значних кількостях під час технології виробництва, викликає зниження його позитивної дії. Тому його вміст обмежено до 2,5 % і модифіковано введенням інших компонентів. Доведено, що цирконій виявляє додаткову зміцнюючу дію на золоті сплави шляхом розпаду твердого розчину на 2 фази: твердий розчин менш насичений цирконієм та проміжна сполука $ZrAu_3$. Проте домішка цирконію викликає розсіяну пористість, на що вказують зменшення характеристик показників міцності. Встановлено, що введення кремнію у концентрації до 0,05 мас. % до золотих сплавів 585 проби сприяє запобіганню випаровуванню цинку, дегазації, підвищує текучість сплаву, стійкість до окислення в процесі лиття та зменшує пористість, що викликана присутністю домішок цирконію, але збільшує розмір зерна. Тому оптимальний вміст кремнію, що можна ввести до складу сплаву в комбінації з кобальтом складає від 0,3 до 0,5 мас. %. При цьому значно зменшується розмір зерна, підвищується твердість і міцність сплавів, ковкість зостається в дозволених межах, сплав залишається термостабільним. Виявлено, що комбінація кремній-кобальт під час повторного використання інколи утворює інтерметалічні комплексні сполуки, які ускладнюють процес лиття та фінішну обробку готових виробів. Для запобігання подібних явищ до складу сплаву введено бор в межах 0,3...0,5 мас. %, який сприяє збереженню технологічних властивостей сплаву та запобігає утворенню інтерметалідів кремнію та кобальту. Доведено ефективність введення марганцю до складу сплаву на основі золота як ефективну зернодрібнюючу домішку, яка не змінює колір сплаву, проте додатково зміцнює його структуру. Встановлено оптимальну концентрацію цинку в золотих сплавах для задоволення потреб технології виготовлення та забезпечення оптимальних властивостей надійності ювелірних виробів під час експлуатації. Високий вміст цинку

в ювелірних сплавах є також недоцільним тому, що він змінює колір сплаву, що суттєво впливає на визначення вмісту чистого золота під час випробування методом пробірної риски за еталонними голками в процедурах пробірної контролю. Для остаточного розв'язання проблеми поліпшення споживних властивостей отриманих ювелірних сплавів доцільно було б дослідити показники формозаповнюваності та рідкотекучості отриманих сплавів з метою отримання високохудожніх ювелірних виробів методом лиття за витоплюваними моделями.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Виявлено, що додавання цинку до сплавів золота 585 проби від 0,5 до 20 % сприяє зниженню показників твердості після лиття з 140 до 93 HV, твердості з після старіння з 282 до 132 HV, міцності на розтяг з 480 до 290 HV, відносного подовження з 37 до 58 %, зернистості від 132 до 95, температури солідус та ліквідус з 920 та 929 °C до 852 та 892 °C відповідно.

2. Встановлено, що додавання комбінованих модифікуючих добавок (кремній (Si), кобальт (Co), марганець (Mn), бор (B), цирконій (Zr) до складу ювелірних сплавів на основі золота 585 проби забезпечує спрямоване регулювання фізико-механічних та технологічних властивостей, зокрема, зміцнення сплавів, при збереженні пластичності та відносного подовження, забезпечує формування однорідної дрібнозернистої структури, з незначними проявами газової пористості, високою якістю шліфованої поверхні.

Проведеними дослідженнями показана можливість регулювання властивостей ювелірного сплаву на основі золота шляхом варіювання співвідношення легуючих компонентів та модифікуючих добавок, що входять до складу шихтової композиції. Зважаючи на широкий інтервал кристалізації для сплавів золота 585 ювелірної проби, низьку механічну міцність, твердість, високу газову пористість, вони потребують спрямованого регулювання споживних властивостей шляхом введення добавок для модифікації з метою досягнення мінімального відсотку ливарних дефектів у готових виливках.

Література

1. Бреполь, Э. Теория и практика ювелирного дела [Текст] / Э. Бреполь. — 13-е изд., доп. — С-Пт.: Соло, 2000. — 527 с.
2. Корти, К. В. Взаимодействие ювелирного дизайна и ювелирной технологии [Текст] / Кристофер В. Корти // Ювелирный бизнес. — Март, 2005. — С. 59–61.
3. Лившиц, В. Б. Физические свойства металлов и сплавов [Текст] / В. Б. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Ливнецкий. — М.: Металлургия, 1980. — 320 с.
4. Мак, К. Т. Полное руководство по обработке металлов для ювелиров. Иллюстрированный справочник [Текст]: пер. с англ. / Тим Мак Крайт. — Омск: ИД «Дедал-Пресс», 2006. — 206 с.
5. Бредихин, В. Н. Благородные металлы [Текст] / В. Н. Бредихин, В. А. Кожанов, Н. А. Маняк, Е. Ю. Кушнерова. — Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2009. — 525 с.
6. Польеро, М. Сплавы для ювелирного производства [Текст] / М. Польеро // Русский ювелир. — 2007. — № 9. — С. 106–109.
7. Малышев, В. М. Золото [Текст] / В. М. Малышев, Д. В. Румянцев. — М.: Металлургия, 1979. — 288 с.
8. Халилов, И. Х. Ювелирное литье [Текст] / И. Х. Халилов, М. И. Халилов. — 2-е изд. — Саратов, 2001. — 130 с.
9. Милани, И. Результаты испытаний нескольких различных видов литевых сплавов, созданных на основе сплава красного золота 585 пробы [Текст] / И. Милани, Д. Маджжан, С. Бортоламей // Ювелирный бизнес. — 2005. — № 7. — С. 32–40.

10. Майоренко, В. М. Математическое планирование эксперимента при оптимизации состава четырехкомпонентного сплава по цветовым свойствам [Текст] / В. М. Майоренко, В. Н. Федоров, В. М. Можжев, Е. М. Мейнарович // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1982. — С. 15–20.
11. Майоренко, В. М. Исследование цветовых свойств некоторых сплавов на основе меди [Текст] / В. М. Майоренко, В. Н. Федоров, В. М. Можжев и др. // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1982. — С. 8–15.
12. Старченко, И. П. Механические и технологические характеристики сплавов белого золота [Текст] / И. П. Старченко, В. А. Лифшиц // Новые отечественные материалы для ювелирного производства. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1981. — С. 69–75.
13. Мальцев, М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. — М.: Металлургия, 1964. — 214 с.
14. Кондаков, Е. Н. К вопросу о модификации отливок из золота 583 пробы [Текст] / Е. Н. Кондаков // Основные проблемы развития металлургических процессов ювелирного производства. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1976. — Вып. 12. — С. 27–35.
15. Гуляев, Б. Б. Синтез сплавов золота [Текст] / Б. Б. Гуляев, Е. Н. Кондаков // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1982. — С. 3–8.
16. Шлычкова, В. С. Влияние легирующих добавок на свойства золота [Текст] / В. С. Шлычкова, И. П. Старченко // Химическая технология и методы обработки при производстве ювелирных изделий. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1971. — Вып. 1. — С. 55–67.
17. Кузнецов, В. П. Влияние примесей и некоторых присадочных металлов на свойства благородных металлов [Текст] / В. П. Кузнецов, Л. А. Гутов // Основные проблемы развития металлургических процессов ювелирного производства. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1974. — Вып. 7. — С. 27–37.
18. Шлычкова, В. С. Механические и технологические характеристики сплава ЗлСрМ 583-80 [Текст] / В. С. Шлычкова, И. П. Старченко // Основные проблемы развития металлургических процессов ювелирного производства. Сборник НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1974. — С. 50–56.
19. Рухман, Б. Д. Новые сплавы в ювелирной промышленности [Текст] / Б. Д. Рухман, Т. П. Белоусова, Т. Г. Жигуренко, Л. А. Гутов // Химическая технология и методы обработки при производстве ювелирных изделий. Сборник трудов НИИ Ювелирпром. — Ленинград, 1971. — Вып. 1. — С. 67–78.
20. Дамиано, З. Результаты новых исследований высококаратных цветных золотых сплавов, предназначенных для производства ювелирных изделий с применением технологии литья по выплавляемым моделям [Текст] / Зито Дамиано // Ювелирный бизнес. — 2005. — № 2. — С. 12–18.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА 585 ПРОБЫ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Исследованы новые ювелирные сплавы на основе золота с модификаторами для улучшения потребительских свойств ювелирных изделий. Симплекс-решетчатый методом построены математические модели и их геометрические изображения, которые описывают изменения физико-механических и технологических свойств в системе золото-серебро-медь в зависимости от концентрации и температуры. Установлено влияние модификаторов широкого спектра действия на основе композиций металлов и неметаллов на регулирование показателей жидкотекучести, твердости, прочности оптимальных ювелирных композиций Au-Ag-Cu 585 пробы золота.

Ключевые слова: золото, серебро, медь, ювелирные сплавы, модификаторы золотого сплава, потребительские свойства.

Артюх Татьяна Николаевна, доктор технических наук, профессор, кафедра экспертизы харчових продуктів, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, e-mail: Artyuh.t@mail.ru.
Григоренко Інна Василівна, кандидат технічних наук, старший викладач, кафедра експертизи харчових продуктів, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, e-mail: soniki04@mail.ru.

Артюх Татьяна Николаевна, доктор технических наук, профессор, кафедра экспертизы пищевых продуктов, Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина.
Григоренко Инна Васильевна, кандидат технических наук, старший преподаватель, кафедра экспертизы пищевых продуктов, Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина.

Artyuh Tatyana, National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine, e-mail: Artyuh.t@mail.ru.
Grigorenko Inna, National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine, e-mail: soniki04@mail.ru

УДК 678.057

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.43845

Сівецький В. І.,
Сокольський О. Л.,
Івіцький І. І.

МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ НАЯВНОСТІ, ХАРАКТЕРУ ТА ВЕЛИЧИНИ ПРИСТІННИХ ЕФЕКТІВ ПРИ ТЕЧІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Створено методики визначення наявності пристінних ефектів при течії розплаву полімерного матеріалу, визначення характеру цих ефектів та їх величини, в залежності від напруження зсуву на стінці з урахуванням неньютонівського характеру властивостей полімерних матеріалів. Створені методики дозволяють універсально підходити до визначення пристінних ефектів у полімерних матеріалах.

Ключові слова: полімер, пристінні ефекти, ковзання по стінці.

1. Вступ

Одною з особливостей зсувної течії полімерних матеріалів, якою зазвичай нехтують при спрощеному її

аналізі, є наявність пристінних ефектів різного характеру, які значно впливають на точність моделювання. Найбільш істотні помилки виникають при розрахунку течії в каналах невеликих перетинів при течії деяких