



Артюх Т. М.,
Григоренко І. В.

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЮВЕЛІРНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗОЛОТА В СИСТЕМІ Au-Ag-Cu

Вивчено закономірності змін властивостей сплавів на основі золота в системі Au-Ag-Cu (золото-срібло-мідь), наданих на основі математичних моделей з метою оптимізації складів сплавів, що придатні для виготовлення ювелірних виробів. Встановлено вплив кожного компоненту сплаву на зміну показників властивостей, зокрема температури солідус, ліквідус, твердості, міцності ювелірних композицій.

Ключові слова: моделі, золото, срібло, мідь, ювелірні сплави, температура, твердість, міцність.

1. Вступ

Склад золотих сплавів значною мірою формує і зумовлює споживні властивості ювелірних виробів: естетичність, композиційну цілісність, раціональність форми, досконалість виробничого виконання та стабільність товарного вигляду, надійність в процесі експлуатації, безпеку споживання. Аналіз ринку ювелірних товарів в Україні сьогодні свідчить про суттєве зменшення продукції, виготовленої вітчизняними виробниками. Основна причина — відсутність науково-обґрунтованих лігатурних сплавів для виготовлення сучасних виробів на основі золота. Вітчизняні ювеліри в силу цілого ряду причин не змогли освоїти повноцінний металургійний цикл, який необхідний для виробництва виробів із традиційних сплавів.

Тому в умовах постійного оновлення асортименту, зміни кольору, моделей, моди, та зростаючих вимог до якості та безпечності, актуальним є розроблення методичного інструментарію для розробки та створення нових складів сплавів на основі золота при суттєвому скороченню їх термінів. Для ювелірних прикрас на основі золота застосовують сплави золота з міддю, сріблом, що надає йому міцність. Ці метали мало змінюють тягучість та колір золота. Сплави золота з міддю мають червоний відтінок. Срібло надає зеленкувато-жовтого відтінку. Зміна властивостей ювелірних сплавів обмежена вмістом золота (пробою) — від 375 до 999 ‰. Проте, дослідження сплавів з різним вмістом легуючих компонентів, було проведено недостатньо, внаслідок високої ціни на сировинні матеріали. Тому найбільший науковий інтерес становить вивчення закономірностей впливу основних легуючих компонентів золотого сплаву: срібла та міді, вміст яких визначено діаграмами стану, на формування їх ливарних та фізико-механічних властивостей відповідно до методу подальшої механічної та термічної обробки металу, засновані на методах математичного моделювання.

Таким чином можна зробити висновок, що дослідження закономірностей формування технологічних та фізико-механічних властивостей сплавів в системі Au-Ag-Cu шляхом математичного моделювання надасть можливість скоротити обсяг випробувань та матеріали, дозволить регулювати процеси фазо- та структуроутворення зо-

лотого сплаву шляхом використання різних методів термічної обробки, створити нові базові ювелірні сплави з поліпшеними споживними властивостями. Цим обґрунтовується актуальність проведення досліджень.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Золото, срібло, мідь є основними компонентами золотих сплавів. Вплив співвідношення цих хімічних елементів на фізико-механічні властивості золотих сплавів викликає найбільший практичний і науковий інтерес.

В літературі та іноземних наукових періодичних достатньо повно висвітлено вплив золота на формування властивостей золотих сплавів ювелірних виробів [1–4]. Золото важко утворює хімічні сполуки. Знаходячись у періодичній системі Д. І. Менделєєва в одній групі зі сріблом та міддю, золото за хімічними властивостями є більш наближеним до металів платинової групи і належить до найменш активних у хімічному відношенні металів. Поліпшення експлуатаційних та технологічних властивостей золотих сплавів, розширення колірної палітри шляхом додавання до золота основних компонентів срібла та міді розглянуто у роботах [5, 6].

Питання регулювання показників твердості та густини золотих сплавів в широкому інтервалі шляхом введення різного вмісту міді та отримання відливок від твердих (навіть крихких) до відносно м'яких (пластичних) розглянуто у роботах [7, 8]. Сплави з вмістом золота та міді мають найвищу температуру плавлення (1000 °C), натомість зниженню температури плавлення сприяє вміст Ag [9]. Встановлено, що сплави з вмістом рівних часток срібла та міді володіють максимальною твердістю [10], яка знижується при подальшому додаванні міді до твердості звичайного золото-срібного сплаву. Шляхом заміни міді сріблом збільшується міцність на розрив, максимум його досягається при вмісті Cu 27,7 ‰.

Проте недостатня вивченість впливу основних компонентів системи Au-Ag-Cu на формування властивостей і характеристику структури золотого сплаву для виготовлення ювелірних виробів обмежує вибір базових сплавів і зумовлює необхідність проведення досліджень в цьому напрямку з використанням методів математичного моделювання.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — сплави на основі золота з вмістом міді та срібла.

Метою проведених досліджень була розробка науково-методологічних засад визначення закономірностей впливу вмісту основних легуючих компонентів — міді та срібла на формування властивостей золотого сплаву шляхом застосування симплекс-граткового методу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

1. На модельних системах (Au-Ag-Cu) визначити тенденції змін фізико-механічних та технологічних властивостей.

2. Отримати лінійні рівняння, що дозволяють розрахувати хімічний склад та показники властивостей (температуру солідус, ліквідус, твердість, механічну міцність) сплавів на основі золота для проектування ювелірних виробів із заданими споживними властивостями.

4. Результати досліджень змін властивостей композицій в системі Au-Ag-Cu

Як об'єкти дослідження обрані золоті сплави в системі Au-Ag-Cu. Залежність параметрів оптимізації золотих сплавів — твердості після лиття, HV, (Y_1), твердості після пластичної деформації, HV, (Y_2); твердості після старіння, HV, (Y_3); міцності на розтяг, МПа, (Y_4); міцності на розрив, МПа, (Y_5); відносного подовження, %, (Y_6); зернистості, кількість на 1 мм², (Y_7); рідкотекучості, м, (Y_8); температури — солідус, °С, (Y_9); ліквідус, °С, (Y_{10}) — від співвідношення основних компонентів описані авторами даної роботи математичними моделями, наведеними в табл. 1. Золотий сплав, що оптимізується за складом відповідно до 10-ти властивостей, складається з трьох компонентів: x_1 — золото, x_2 — срібло, x_3 — мідь. У відповідності з матрицею планування експерименту були виготовлені золоті сплави 28 складів (10 основних, 18 додаткових).

Використовуючи формули для кожного з десяти досліджуваних показників властивостей сплавів отримано рівняння зведених поліномів третього ступеня — рівняння регресії для трикомпонентного сплаву (табл. 1).

Поліноми третього ступеня — рівняння регресії для трикомпонентного сплаву в системі «золото-срібло-мідь»

Властивість сплаву, Y	Оцінка зведеного полінома
Y_1	$Y_1 = 20x_1 + 20x_2 + 50x_3 + 80x_1x_2 + 220x_1x_3 + 180x_2x_3 + 30x_1x_2(x_1 - x_2) + 555x_1x_3(x_1 - x_3) + 202,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 720x_1x_2x_3$
Y_2	$Y_2 = 42x_1 + 41x_2 + 102x_3 + 178x_1x_2 + 444x_1x_3 + 370x_2x_3 + 83x_1x_2(x_1 - x_2) + 1125x_1x_3(x_1 - x_3) + 343,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 1164x_1x_2x_3$
Y_3	$Y_3 = 45x_1 + 45x_2 + 75x_3 + 188x_1x_2 + 248x_1x_3 + 216x_2x_3 + 70,5x_1x_2(x_1 - x_2) + 619,5x_1x_3(x_1 - x_3) + 270x_2x_3(x_2 - x_3) + 744x_1x_2x_3$
Y_4	$Y_4 = 150x_1 + 150x_2 + 300x_3 + 200x_1x_2 + 900x_1x_3 + 300x_2x_3 + 750x_1x_2(x_1 - x_2) + 1350x_1x_3(x_1 - x_3) + 1125x_2x_3(x_2 - x_3) + 3900x_1x_2x_3$
Y_5	$Y_5 = 27x_1 + 27x_2 + 22x_3 + 12x_1x_2 + 14x_1x_3 - 2x_2x_3 - 22,5x_1x_2(x_1 - x_2) - 19,5x_1x_3(x_1 - x_3) + 15x_2x_3(x_2 - x_3) + 108x_1x_2x_3$
Y_6	$Y_6 = 40x_1 + 55x_2 + 40x_3 - 30x_1x_2 + 16x_1x_3 - 50x_2x_3 - 4,5x_1x_2(x_1 - x_2) + 87x_1x_3(x_1 - x_3) - 120x_2x_3(x_2 - x_3) - 348x_1x_2x_3$
Y_7	$Y_7 = 79x_1 + 80x_2 + 81x_3 - 2x_1x_2 - 8x_1x_3 - 2x_2x_3 - 12x_1x_2(x_1 - x_2) + 42x_1x_3(x_1 - x_3) + 1,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 90x_1x_2x_3$
Y_8	$Y_8 = 50x_1 + 51x_2 + 52x_3 - 2x_1x_2 - 4x_1x_3 + 2x_2x_3 + 1,5x_1x_2(x_1 - x_2) - 10,5x_1x_3(x_1 - x_3) - 10,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 12x_1x_2x_3$
Y_9	$Y_9 = 1063x_1 + 960x_2 + 1083x_3 - 246x_1x_2 - 492x_1x_3 - 1286x_2x_3 + 81x_1x_2(x_1 - x_2) - 2839,5x_1x_3(x_1 - x_3) + 3169,5x_2x_3(x_2 - x_3) - 1632x_1x_2x_3$
Y_{10}	$Y_{10} = 1050x_1 + 950x_2 + 1060x_3 + 0x_1x_2 - 300x_1x_3 - 520x_2x_3 - 225x_1x_2(x_1 - x_2) - 765x_1x_3(x_1 - x_3) - 960x_2x_3(x_2 - x_3) - 2130x_1x_2x_3$

На підставі отриманих рівнянь побудовано діаграми, які вказують на закономірності впливу хімічного складу на властивості дорогоцінного сплаву на основі золота. Так, на рис. 1 представлено зміни температури солідус та ліквідус золотих сплавів залежно від хімічного складу.

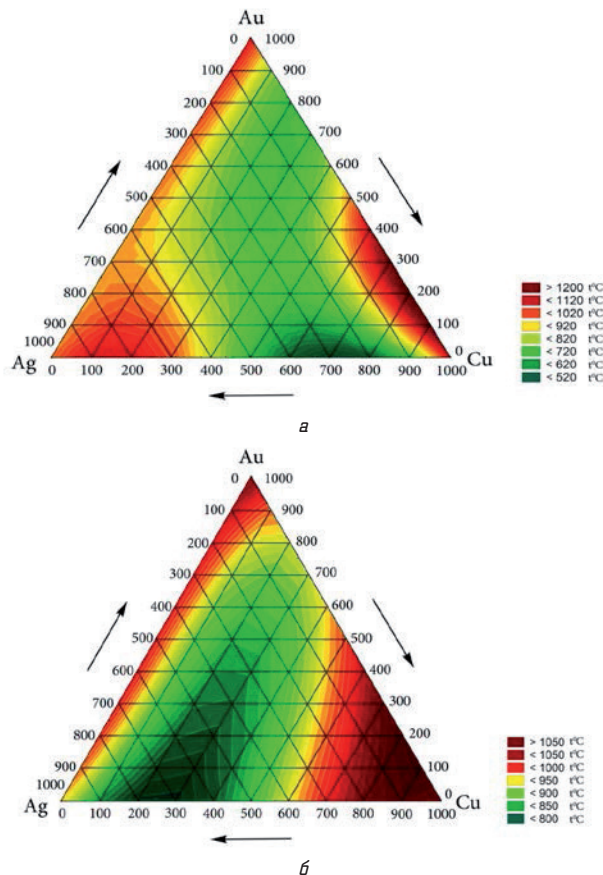


Рис. 1. Зміна температури солідус та ліквідус сплавів на основі золота після лиття в потрійній системі золото-срібло-мідь, °С: а — Y_9 , солідус; б — Y_{10} , ліквідус

Аналіз зміни твердості золотих виливків (Y_1) в потрійній системі «золото-срібло-мідь» після лиття дозволив встановити максимальний вплив на її збільшення потрійної дії золота, міді та срібла ($x_1x_2x_3 = 720$).

Таблиця 1

З підвищенням в композиції вмісту міді від 20 % до 33 % твердість золотого виливка збільшується з 120 до 150 HV (за Віккерсом). Максимальну твердість після лиття мають сплави 500 та 585 проби. Максимальну твердість після пластичної деформації (Y_2) (більше 240 HV) мають композиції сплавів з вмістом золота від 40 до 80 %, срібла — до 30 % та міді 20...40 %. При зниженні вмісту міді до 5...10 % твердість поступово знижується до твердості м'яких сплавів 84...124 HV. Для 375 проби максимальна твердість досягається в присутності міді в кількості 25...33 % та срібла — 33 %.

На рівень міцності на розтяг (Y_4) у золотовмісних сплавах мідь ($300x_3$) чинить максимальний вплив. Найкращі показники міцності на розтяг (410...500 МПа) знаходяться в межах вмісту золота 25...80 %, срібла — до 50 % та міді 11...55 %. Максимальне значення міцності на розтяг (більше 500 МПа) спостерігається в сплавах з вмістом золота 45...62 % в присутності срібла (8...28 %) та міді (25...35 %), що відповідає 585 пробі. Високі показники міцності на розрив (Y_5 — від 294 до 315 МПа) знаходяться в межах: золота 9...58 %, срібла 15...88 %, міді до 52 %. Максимальне значення міцності на розрив (понад 315 МПа) знаходиться в зоні вмісту золота в межах 19...43 %, срібла 33...70 %, міді 6...33 % (рис. 2). 375 проба золота потрапляє в зону найвищих показників міцності на розрив (понад 315 МПа) при вмісті срібла — 35...55 %, міді — 7...30 %. Найвищі показники міцності на розрив для вказаної проби — 275...295 МПа (срібла до 7 %, міді до 60 %).

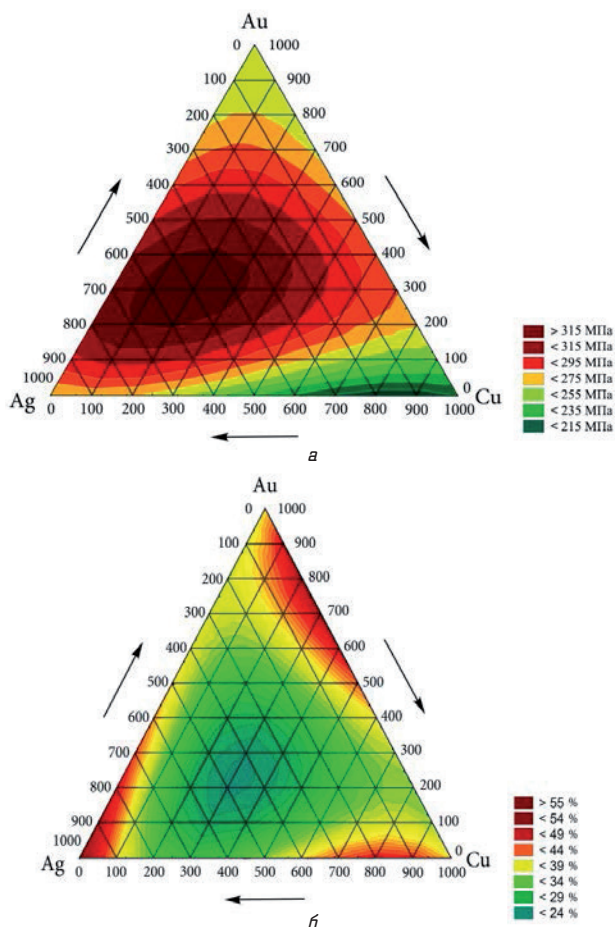


Рис. 2. Зміна міцності на розрив (a — Y_5) та відносного подовження (b — Y_6) в системі «золото-срібло-мідь», МПа

Для проби 585 золота найвищий показник міцності на розрив становить 295 МПа в присутності срібла в межах 20...30 %, міді 10...20 %, найнижчий показник — 255...275 МПа, в присутності срібла до 5 % та міді — 40 %.

Для 750 проби золота характерні середні показники міцності на розрив (255...275 МПа) в присутності срібла від 5 до 25 % та міді до 25 %. При збільшенні вмісту міді до 30 % межа міцності на розрив знижується до рівня 235...255 МПа.

Значний вплив на показник відносного подовження здійснює срібло ($55x_2$) (Y_6). Золото ($40x_1$) та мідь ($40x_3$) вчиняють рівнозначну дію в системі «золото-срібло-мідь» (рис. 2). Крім того потрібна дія елементів в системі «золото-срібло-мідь» ($-348x_1x_2x_3$) суттєво знижує значення відносного подовження.

5. Висновки

У результаті проведених досліджень:

1. Проведено математичне планування експерименту та отримані моделі системи «Au-Ag-Cu» у вигляді рівнянь регресії, які дозволяють розраховувати фізико-механічні та технологічні властивості ювелірних сплавів на основі золота визначеного функціонального призначення при заданих концентраціях хімічних компонентів.
2. Показана можливість регулювання властивостей, зокрема твердості після лиття; твердості після пластичної деформації; твердості після старіння; міцності на розтяг; міцності на розрив, відносного подовження; зернистості; кількість на 1 мм²; рідкотекучості, м% температури — солідус, °C, (Y_9); ліквідус, °C, ювелірного сплаву на основі золота шляхом варіювання співвідношення легуючих компонентів, що входять до складу шихтової композиції.

Література

1. Малышев, В. М. Золото [Текст] / В. М. Малышев, Д. В. Румянцев. — М.: Металлургия, 1979. — 288 с.
2. Бредихин, В. Н. Благородные металлы [Текст] / В. Н. Бредихин, В. А. Кожанов, Н. А. Манык, Е. Ю. Кушнерова. — Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2009. — 525 с.
3. Lezzar, B. Theoretical Study of Superficial Segregation of Infinitely Dilute Binary Alloys made of Nickel, Copper, Silver and Gold [Text] / B. Lezzar, D. O. Hardouin, O. Khalfallah, A. Larere, V. Pavidar // Physical and Chemical News. — 2008. — Vol. 41. — P. 46–49.
4. Pandey, K. The nature of M-Ga in metal (I) gallyl complexes of copper, silver and gold: A theoretical study [Text] / K. Pandey // Journal of Organometallic Chemistry. — 2012. — Vol. 701. — P. 75–79. doi:10.1016/j.jorgchem.2011.12.022
5. Майоренко, В. М. Математическое планирование эксперимента при оптимизации состава четырехкомпонентного сплава по цветовым свойствам [Текст]: сборник трудов НИИ Ювелирпром / В. М. Майоренко, В. Н. Федоров, В. М. Можжаев, Е. М. Мейнарович // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. — Ленинград, 1982. — С. 15–20.
6. Бреполь, Э. Теория и практика ювелирного дела [Текст] / Э. Бреполь. — 13-е изд., доп. — СПб: Соло, 2000. — 527 с.
7. Shiraishi, T. An estimation of the reflectivity of gold- and platinum-group metals alloyed with copper [Text] / T. Shiraishi, R. J. D. Tilley // Journal of Materials Science. — 2014. — Vol. 49, № 9. — P. 3461–3468. doi:10.1007/s10853-014-8058-x
8. Гуляев, Б. Б. Синтез сплавов золота [Текст]: сборник трудов НИИ Ювелирпром / Б. Б. Гуляев, Е. Н. Кондаков // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. — Ленинград, 1982. — С. 3–8.

9. Майоренко, В. М. Исследование цветовых свойств некоторых сплавов на основе меди [Текст]: сборник трудов НИИ Ювелирпром / В. М. Майоренко, В. Н. Федоров, В. М. Можаяев и др. // Методы исследования ювелирных сплавов и вопросы нормирования драгоценных металлов. — Ленинград, 1982. — С. 8–15.
10. Разуваева, Б. Д. Упорядочение в золотых сплавах 750 пробы [Текст]: сборник трудов НИИ Ювелирпром / Б. Д. Разуваева, В. И. Сюткин, О. Д. Шашков, Л. А. Готов // Литье драгоценных металлов и химическая технология ювелирных изделий. — Ленинград, 1977. — Вып. 13. — С. 15–23.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА В СИСТЕМЕ Au-Ag-Cu

Изучены закономерности изменений свойств сплавов на основе золота в системе Au-Ag-Cu (золото-серебро-медь), представленных на основе математических моделей с целью оптимизации составов сплавов, пригодных для изготовления ювелирных изделий. Установлено влияние каждого компонента сплава на изменение показателей свойств, в частности температуры солидус, ликвидус, твердости, прочности ювелирных композиций.

Ключевые слова: модели, золото, серебро, медь, ювелирные сплавы, температура, твердость, прочность.

Артюх Татьяна Николаевна, доктор технічних наук, професор, кафедра експертизи харчових продуктів, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна.

Григоренко Інна Василівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра товарознавства, експертизи та торговельного підприємництва, Вінницький торговельно-економічний інститут Київського національного торговельно-економічного університету, Вінниця, 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, доцент, кафедра товароведения, экспертизы и торгового предпринимательства, Винницкий торгово-экономический институт Киевского национального торгово-экономического университета, Винница, Украина.

Artjuh Tatyana, National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine.

Grigorenko Inna, Vinnytsia Institute of Trade and Economics, Kyiv National University of Trade and Economics, Vinnitsa, Ukraine, e-mail: soniki04@mail.ru

УДК 622.785:629.5

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.55479

Казимиренко Ю. А.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены физико-химические процессы формирования новых металлостеклянных композиций, наполненных полыми стеклянными микросферами, методами горячего прессования и электродугового напыления. В основу механизмов структурообразования положены результаты исследований структурной и химической неоднородности микросфер натрийсиликатного состава, обработанных в процессе изготовления силановыми аппретами.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, металлостеклянные материалы и покрытия, структурная неоднородность, процессы.

1. Введение

История развития технологий синтеза силикатов связана с созданием перспективной сырьевой базы для получения новых композиционных материалов (КМ) — полых стеклянных микросфер (ПСМ). Благодаря низкой плотности, теплоизоляционным свойствам, высокой гидростатической прочности и отражательной способности ПСМ нашли свое применение для изготовления композитов типа «синтактик», применяемых в надводном и подводном судостроении, авиа- и ракетостроении, атомной энергетике [1–4]. Современные тенденции формирования многокомпонентных систем включают дополнительную обработку микросфер аппретами [4],

металлизацию [5], нанесение многослойных покрытий из газовой фазы [6, 7], что улучшает адгезию к полимерным связующим и создает дополнительную поверхность раздела. Исследования физико-химических процессов, сопровождающих формирование новых типов структур, является важным научным направлением, необходимым для развития технологических решений.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Металлостеклянные материалы и покрытия — это новые перспективные для защиты от ионизирующих