

**Федеральное агентство по образованию
Дальневосточный государственный технический университет
(ДВПИ им. В.В. Куйбышева)**

И. Н. Мутьлина

**ХУДОЖЕСТВЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.
ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ**

**Рекомендовано Дальневосточным региональным
учебно-методическим центром в качестве учебного пособия
для студентов специальности 261001 «
Технология художественной обработки материалов»
вузов региона**

Владивосток
2005

УДК 669.01
М 91

Мутылина, И.Н. **Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы**: учеб. пособие / И.Н. Мутылина. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2005. – 236 с.

В данном учебном пособии приведены сведения о сплавах, широко используемых в ювелирном производстве, представлены механические и технологические свойства сплавов на основе золота, серебра, платины и платиновых металлов, а также других металлов и сплавов, используемых для изготовления художественных изделий.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 261001 «Технология художественной обработки материалов». Может быть использовано при выполнении курсовых и дипломных работ.

Рецензенты:

В.В. Тарасов, зав. каф. технологии материалов, д-р тр-та, проф. МГУ им. Г.И. Невельского;

С.А. Горчакова, начальник научно-исслед. сектора, канд. техн. наук, доц. ВГУЭС

Издано по решению редакционно-издательского совета ДВГТУ

Отпечатано с оригинал-макета, подготовленного автором

ISBN 5-7596-0535-6

©Мутылина И.Н., 2005
©ДВГТУ, изд-во ДВГТУ, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Ювелирная промышленность традиционно использует самое дорогое сырье – драгоценные (благородные) металлы и сплавы на их основе, драгоценные и полудрагоценные камни. Своеобразие современного ювелирного искусства определяется широчайшим спектром технологий и материалов, большими возможностями для фантазии и эксперимента.

Создавая изделия конструктивной формы, художники в своем творчестве начали осваивать новые, современные материалы, такие как титан, сталь, пластмассы, синтетическое стекло. Сейчас активно развиваются направления, где используется платиновая группа, где состыковываются, например, каучук и золото или, что более привычно, стальные составляющие, серебро и золото, бисер и синтетические камни.

Ювелирные изделия, выполненные в национальных традициях с использованием техники скани и зерни, изготавливают из не драгоценных металлов с покрытием. Массовые украшения выполняют из золота, серебра, драгоценных, полудрагоценных и поделочных камней. Многочисленные самодеятельные мастера, изготавливающие украшения, работают, как правило, с недорогими материалами, удовлетворяющими вкус определенных слоев населения. Авторское ювелирное искусство отличается использованием самых разнообразных материалов, выбор которых определяется замыслом мастера.

Разнообразие материалов для изготовления ювелирных изделий и виды декора занимают ведущие позиции в ювелирном производстве. Для работы с материалами изготовления из них ювелирных изделий необходимо знание свойств, определяющих возможности использования различных технологий.

Глава 1. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ ДЛЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

К художественным изделиям относятся личные украшения, предметы быта, культа, вооружения и др. Издавна для изготовления художественных изделий широко применяли металлы и сплавы, обладающие превосходными декоративными качествами. Наследие художественных работ на металле составляют серебряные сосуды с чеканкой и чернью, изысканные по форме и отделке золотые и серебряные сервизы, разнообразные ювелирные украшения, неповторимые по своей прелести сказочные узоры из тончайшей золотой и серебряной проволоки, декоративная и камерная скульптура из бронзы и чугуна.

Металлические художественные изделия в зависимости от назначения объединяют в следующие группы изделий.

Для оформления *внешней среды* применяются металлические уличные и балконные решетки, ворота, парковые скамейки, декоративные вазы, торшеры, фонари. Эти художественные изделия вырабатываются из стали и чугуна, различных сплавов алюминия и редко из бронзы.

Для украшения *интерьера* изготавливаются различные осветительные приборы (люстры, канделябры, бра, настольные лампы), дверная и мебельная фурнитура. Наиболее распространенными материалами для этой группы изделий являются алюминий, нержавеющая сталь и бронза.

Из драгоценных металлов и сплавов на их основе, часто с применением драгоценных и поделочных камней вырабатывают большую группу металлических художественных изделий – *ювелирные изделия*: различные серьги, броши, кулоны, подвески, колье, браслеты, кольца, цепочки, медальоны и прочее.

Среди *галантерейных* изделий встречаются металлические художественные изделия из цветных металлов и нержавеющей стали: украшения, пряжки, фурнитура для сумочек, оправы для туалетных флаконов и других принадлежностей.

Ассортимент *бытовых и декоративных металлических художественных изделий* очень широк и разнообразен:

столовые принадлежности – ножи, вилки, ложки, стопки, рюмки, винные приборы, сахарницы, конфетницы, подстаканники, хлебницы, сухарницы, кофейники, молочники;

письменные принадлежности – письменные приборы, ручки, ножи для резки бумаги, стаканчики для карандашей;

предметы туалета – пудреницы, туалетные лоточки, коробочки, зеркала, флаконы для духов, запонки;

скульптура малых форм – бюсты, барельефы, настольная скульптура, декоративные блюда и тарелки;

украшения для оружия и упряжи и т. д.

Художественная обработка металлических художественных изделий достигается различными приемами, выполняется разной техникой. При изготовлении металлических художественных изделий используют известные с давних пор разнообразные *приемы художественной обработки металла*: способы украшения (гравировка, чеканка, чернь, филигрань, эмаль, насечка и инкрустация) и отделки (золочение, серебрение, полирование и патинирование).

Металлические изделия изготавливают *различными способами*: штамповкой, ковкой, литьем, гальванопластикой, а также сваркой, пайкой и склейкой из отдельных деталей. В зависимости от способа изготовления металлические художественные изделия подразделяют на штампованные, кованые, литые, давленные и гальванопластические.

Штампованные металлические художественные изделия бывают самой разнообразной конфигурации, со сложными узорами тонкого рельефа. Штамповкой изготавливаются изделия

массового ассортимента: медали настольные, ножи, вилки, ложки, блюда декоративные, хлебницы, пудреницы, коробки туалетные, которые часто украшаются при помощи других видов обработки металла, а также рельефными и ажурными накладками.

Кованые металлические художественные изделия отличаются довольно сложной формой и рисунком, часто они бывают ажурными, исполняются в единичных экземплярах и малыми сериями. Ковкой исполняют ручки, подставки и другие детали к декоративно-прикладным изделиям.

Литые металлические художественные изделия выполняются в кусковых земляных формах и по восковым моделям. К этой группе относится главным образом скульптура из бронзы и чугуна, которая после литья прорабатывается чеканкой (*Каслинское художественное чугунное литье*).

Давленые металлические художественные изделия обрабатываются специальным образом на токарном станке и имеют обычно форму тел вращения с гладкой поверхностью (тарелочки, вазы и пр.). Из металла или твердого дерева вытачивают болванку, по форме соответствующую создаваемому предмету, а по размеру равную ее внутреннему диаметру. Упором токарного станка прижимают к этой болванке лист металла (края которого обрезаны приблизительно по форме и размеру развертки изделия), выдавливают и обрабатывают его специальными инструментами – ручным давилком и резами. Давленые металлические художественные изделия прежде выколачивались вручную.

Гальванопластические металлические художественные изделия точно повторяют оригинал и имеют тонкий рельеф. Для получения изделий используют восковые или гипсовые формы, процесс осуществляется в специальных гальванических ваннах. Изделие, выполненное этим методом, легко отличить от изделий, выполненных другими способами, т.к. внутренняя сторона его имеет зернистую шероховатую поверхность. В гальванопластике исполняют чаще всего портретные барельефы.

Гравированные металлические художественные изделия покрыты на поверхности рисунками, нанесенными при помощи специальных резцов – штихелей и других инструментов. Гравирование применяется и как самостоятельный способ украшения, и в сочетании с другими видами обработки (чеканкой, чернью, эмалью, золочением). Гравироваются обычно литые и штампованные изделия. Гравированием украшаются чаще всего серебряные изделия: столовые наборы, стопки, рюмки, чашки, блюда, щипцы и другие предметы.

Чеканные металлические художественные изделия покрыты рельефным рисунком, выполненным специальными инструментами – чеканками. Чеканку производят на изделиях, изготовленных из листового металла толщиной 0,5-1,0 мм. Обычно в работе пользуются большим количеством чеканов, иногда до 250 штук.

Черненные металлические художественные изделия украшены гравировкой с узором, выполненным специальным составом (*чернью*), в который входят серебро, медь, свинец и сера. Черненные металлические художественные изделия изготавливают чаще всего из серебра. Черненные сплавы очень разнообразны по составу и отличаются один от другого ковкостью, эластичностью и тоном – от черно-бархатистого до серого. От качества сплава зависит и качество изделий, украшенных чернением. Черневыми узорами украшают столовые и винные наборы, вазы, ларцы, кубки, рюмки, бокалы, сахарницы и туалетные принадлежности (*кубачинские серебряные изделия и устюжские черневые изделия*).

Филигранные (сканные) металлические художественные изделия изготовлены из тонкой золотой, серебряной или медной проволоки (гладкой или свитой из нескольких проволочек). Они бывают ажурные и сплошные, украшенные ажурными накладками. Филигранные узоры часто сочетают с зернью – маленькими металлическими шариками. Филигранью украшают подстаканники, сахарницы, конфетницы, вазы, кубки, броши и др.

Эмалевые металлические художественные изделия покрыты стекловидной массой, которая наносится на изделия и закрепляется путем обжига. В зависимости от состава эмали бывают *непрозрачные, опаловые и прозрачные*. По художественным приемам различается

выемчатая или *накладная*, *перегородчатая* и *расписная* эмаль. Эмалями украшают столовые и винные наборы, туалетные принадлежности, броши, наперстки и пр.

Художественное качество металлических художественных изделий во многом зависит от качества отделки. Отделка металлического художественного изделия (*декорирование*) способствует выявлению декоративных качеств предмета, материала и художественного приема оформления. Металлические изделия часто полируют до зеркального блеска, делают их поверхность матовой, используя пескоструйную обработку, патинируют (приглушают яркий блеск металла), золотят или серебрят.

Декоративная отделка не только улучшает внешний вид изделия, но и предохраняет его от воздействия внешней среды. К операциям декоративной механической обработки относят шлифование и полирование, химической обработки – оксидирование (тонирование), золочение, серебрение.

Многие из перечисленных приемов изготовления, украшения и отделки металлических художественных изделий имеют свою многовековую историю и дошли до наших дней почти в неизменном виде (литье, чеканка, гравировка, чернь, эмаль и т. д.). Наиболее древние металлические художественные изделия относятся к IV-III тысячелетиям до нашей эры (Древний Египет, Месопотамия). Большой культурой исполнения и изящной отделкой отличаются металлические художественные изделия средневекового Востока (Китай, Япония, Индия) и Европы (Франция, Испания, Италия).

В России крупные центры производства металлических художественных изделий определились в XVII-XVIII вв.

Северная чернь. Издавна известен как центр производства серебряных изделий с чернью, традиционных для русского ювелирного дела, город Великий Устюг Вологодской области. Искусство украшения серебряных и золотых изделий способом наводки черни было известно еще мастерам Киевской Руси. Период расцвета черного великоустюжского промысла относится к середине XVIII в. Чернение по серебру позволяет выполнять самые разнообразные рисунки, а также гравировку на металле, выявляя особенности материала.

При изготовлении изделий мастера пользуются графическим штриховым приемом гравирования с подробной разработкой деталей и светотеневых эффектов. В ряде случаев черневой узор сочетается с гравированным орнаментом и канфаренным фоном (поверхность, обработанная мелкими точками). Внутренняя поверхность изделия обычно позолочена.

Важным достижением в искусстве великоустюжских мастеров XX в. являются произведения, в которых для черневых изображений применен золотой фон. Используется также и расположение золотого награвированного узора на гладком черневом фоне. Значительное развитие получил растительный орнамент (рис. 1).



Рис. 1. Изделия завода «Северная чернь» (комплект, броши)

Современная фабрика «Северная чернь» выпускает столовые и винные приборы, отдельные предметы сервировки стола, ювелирные и подарочные изделия. Браслеты, ложки, ножи для разрезания бумаги, стопки отличаются декоративностью орнамента и красотой самого черневого рисунка. В этих изделиях сохраняется особенность великоустюжского серебра – сюжетность черневых рисунков. Тематику их определяет современная действительность, па-

мятные даты, природа Севера. Для современных изделий северной черни характерно изображение на портсигарах, ларцах, кубках, пудреницах, столовом серебре и винных приборах Московского Кремля, Красной площади, архитектурных памятников Москвы.

Кубачинские изделия. Центром производства серебряных изделий с чернью, позолотой и традиционной кубачинской чеканкой является дагестанский аул Кубачи. Древнейшие художественные традиции и высокое орнаментальное искусство кубачинских мастеров способствуют созданию разнообразных предметов посуды и утвари, отличающихся национальным разнообразием. Промысел существует более 1000 лет.

Кубачинские изделия украшаются растительным орнаментом, который черным силуэтом резко выделяется на фоне светлого металла (рис. 2). Орнамент кубачинцев относится к категории подлинного народного творчества, состоит он преимущественно из стилизованных условно трактованных растительных мотивов – веток, листочков, цветов и пр. Орнамент наносится густой сплошной сетью (вязью) и покрывает всю поверхность изделия пышным узором связанных между собой извивов и завитков. В орнамент иногда вводится декоративный медальон. Часто поверх мелкого густого узора наносится другой, более крупный и редкий, выполненный в какой-либо иной технике.

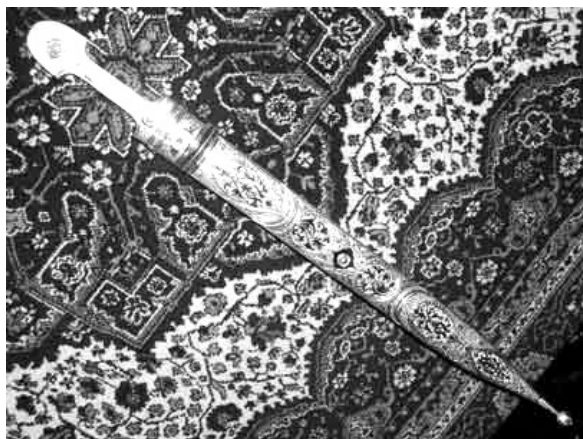


Рис. 2. Оружие златокузнецов аула Кубачи

Основные традиционные элементы узора имеют названия: стилизованная ветка дерева с симметричными побегами – *тутта*, асимметричный орнамент из спиралей и стеблей – *мархарай* (заросль). Из отдельных элементов и их комбинаций слагается кубачинский орнамент, который композиционно увязывается с формой изделия или отдельной частью его поверхности.

Техника выполнения декоративной отделки кубачинских серебряных изделий разнообразна, но ведущее место занимает гравирование по серебру (которое выполняется короткими штихелями со специальной заточкой) с последующим нанесением черни. Некоторые кубачинские изделия украшаются так называемой дагестанской чеканкой (особым видом резьбы по металлу, при которой фон углубляют на 0,5-1 мм, и узор оказывается как бы выпуклым), насечкой, инкрустацией, филигранью, художественной эмалью.

Работы современных художников-граверов отличаются декоративной выразительностью и своеобразной прелестью. Ассортимент кубачинских серебряных изделий чрезвычайно разнообразен – это различные ювелирные украшения, предметы быта и декоративные изделия (рис. 3).



Рис. 3. Посуда Кубачинского художественного комбината

Филигранные изделия. Больших успехов в искусстве скани, или филигрании (изготовлении предметов из крученой, провальцованной проволоки), достигли в старинном центре народного ювелирного искусства – в селах Красносельского района Костромской области. В дорогих уникальных изделиях красносельские мастера применяют сложную технику рельефной филигрании. Листья и цветы растительного филигранного узора, имеющие сложное сканное заполнение, поднимаются над ажурным фоном благодаря выколотке изделия с обратной стороны.

В Красносельском ювелирном промысле вырабатывают филигранные изделия в довольно широком ассортименте. Здесь выпускают ювелирные украшения, мельхиоровую и серебряную посуду, сувениры и подарочные изделия с гравировкой, эмалью, искусственными ювелирными камнями, ларцы, вазы, шкатулки и др. Художественную ценность изделий с цветным стеклом нередко нарушает резкий блеск граней стекла в сочетании с позолотой, что создает пестроту. Много интереснее ювелирные изделия, выполненные только из металла (рис. 4).



Рис. 4. Подарочное изделие Красносельского ювелирного промысла

С красносельским ювелирным промыслом связана история возникновения современных художественных производств – филигранных производств в селе Казакове (Горьковская область) и поселке Мстера (Владимирская область), возникших на основе старинных металлообрабатывающих промыслов.

Ознакомившись с основами производства филигрании в селе Красном, мстерские мастера с 1947 г. начали изготавливать филигранные изделия. Изделия мстерского промысла до последних лет страдали многими недостатками: они были грубоваты, упрощены, нередко крайне бедны по формам и орнаменту. Филигрань выполнялась из толстой проволоки.

В мстерской филигрании большую роль играет тяжелый каркас, детали располагаются редко, оставляя значительное незаполненное пространство. С 1956 г. создаются новые образцы филигранных изделий, более изящные по рисунку.

Свой стиль филигранных изделий сложился у мастеров села Казаково. В них нет парадности и праздничности красносельских кубков, эффекта контрастных сочетаний дробного филигранного узора с блестящим полированным металлом. Они скромны и изящны. Ценным качеством казаковской филигранны является тонкость и чистота отделки изделий (рис. 5). Для них используются серебряная или медная посеребренная проволока. Своеобразен белый цвет филигранны, не окисляемой и не покрываемой позолотой.



Рис. 5. Казаковская филигрань
(ковш, шкатулка, автор С. Тупичкин, 1995)

В основе орнаментальных композиций казаковских работ – стилизованное изображение многолепесткового цветка-роетки, со всех сторон окруженного упругими завитками побегов и листьев. Мельчайшие филигранные завитки, остроумно использованные как элементы растительного узора, располагаются тесно, заполняя собой всю филигранную пластинку. Особую прелесть формам изделий придают фигурные края и легкая вогнутость ажурных стенок. Зернь применяется очень скромно.

Каслинское литье. Художественное литье возникло в начале XIX в. на Урале, в селе Касли, на медеплавильном заводе. Традиционным для каслинского художественного литья является техническое совершенство отливок. «Каслинские литейщики в форму льют чугун, а остывает он серебром», – писал П. П. Бажов. И добавлял, что чугунная табакерка с портретами Тамары и Демона на крышке в столице Франции стоила дороже, чем такой же по весу серебряный портсигар. А чугунные колечки и прочий «женский убор» чуть ли не приравнивались к золотым...

Одной из вершин творчества уральских мастеров стал Каслинский чугунный павильон, удостоенный золотой медали на Всемирной выставке в Париже в 1900 г. (рис. 6).



Рис. 6. Фрагмент Каслинского чугунного павильона

Специфическим для каслинского литья является матовая поверхность глубокого черного цвета, значительно выявляющая силуэт в сплошных композициях и подчеркивающая рису-

нок в ажурных скульптурах. Для получения черного цвета изделия покрывают тонким слоем лака, в состав которого входят голландская сажа и олифа. Скульптуры, покрытые лаком, проходят процесс термической сушки. Процессы покрытия лаком и горячей сушки повторяют два раза.

Знание особенностей чугуна, его механических и цветовых свойств позволило создать непревзойденные произведения искусства – знаменитых коней скульптора П. Клодта, украшающих петербургские мосты, ажурные канделябры и тончайшие цепочки, уникальные кружевные блюда, фигурки танцовщиц, браслеты, броши, ожерелья. О знаменитой чугунной бабушке скульптора В. Торокина П. Бажов писал: «В разных странах на письменных столах и музейных полках сидит себе чугунная бабушка, сухонькими пальцами витку покручивает, а сама маленько на улыбке, вот-вот ласковое слово скажет...».

Ростовская финифть. В прикладном искусстве техника эмали или финифти известна с глубокой древности. Искусство украшения эмалью металлических изделий достигло особо высокого совершенства на Руси в XVI-XVII вв. Расписной эмалью украшали столовую посуду, утварь, оружие, предметы церковного обихода. Расцвет искусства живописной миниатюры на эмали относится к XVIII в. Мастерами миниатюрной живописи по финифти (эмали) издавна славился город Ростов Ярославский. В Петербурге, Москве и Ростове Ярославском миниатюрой по эмали украшали табакерки, шкатулки, медальоны, ордена, предметы церковного обихода и т. д.

Живопись по эмали близка по технике к росписи фарфора. Основой для этой росписи является тонкая медная пластинка, покрытая с обеих сторон слоем эмали. В процессе росписи огнеупорными эмалевыми красками пластинку обжигают несколько раз, при этом цвет красок меняется, как и при обжиге фарфора.

В настоящее время таким образом изготавливают броши, кулоны, ожерелья, браслеты, оправы туалетных зеркалец, коробочки и сувениры. На крышках пудрениц, сувенирных коробочек, зеркалец изображаются архитектурные памятники Подмосковья, Ростова Ярославского, цветочные орнаменты. Оригинальным настенным украшением стали *плакетки* – красочные эмалевые миниатюры, выполненные на медной основе.

Современные мастера фабрики «Ростовская финифть», изготавливающие широкий ассортимент изделий (броши, серьги, кулоны, браслеты, туалетные коробочки, шкатулки и другие сувениры), довели свои изделия до лучших художественных образцов мирового уровня (рис. 7).



Рис. 7. Изделия мастеров фабрики «Ростовская финифть» (женский портрет, карманные часы с эмалевой миниатюрой)

Ювелирные изделия. Одним из средств формирования целостной художественной среды, позволяющим одновременно подчеркнуть и красоту исходного материала, и изысканность его обработки, вплоть до XXI в. остается ювелирное искусство. *Ювелирное искусство* – это изготовление художественных изделий преимущественно из драгоценных, а также некото-

рых других цветных металлов, часто в сочетании с драгоценными и поделочными камнями (жемчугом, стеклом, янтарем, перламутром, костью).

На высокой ступени развития находилось ювелирное искусство Древнего Египта, отличавшееся любовью к ярким полихромным эффектам. Материалами служили преимущественно золото и бронза, лазурит, аметист, яшма, обсидиан и изумруды. Применялись чеканка, гравировка и так называемая *холодная эмаль* (включение кубиков стеклянной пасты и цветных камней между золотыми перегородками).

Если в классическом древнегреческом ювелирном искусстве (V-IV вв. до н. э.) важнейшим средством художественных эффектов являлся матовый блеск золота, то в эллинском и древнеримском ювелирном искусстве вновь появился вкус к звучной полихромии. Особую известность среди произведений эллинского ювелирного искусства получили художественные изделия из серебра. В ювелирном искусстве Сасанидского Ирана (III-VII вв.) были распространены сосуды из золота и серебра с чеканными, литыми и гравированными изображениями.

История цивилизации Древнего Египта, Древней Греции, Вавилона и других государств неразрывно связана с историей металлов и их сплавов. За несколько тысячелетий до н. э. египтяне умели изготавливать изделия из золота, серебра, олова и меди. В египетских гробницах, сооруженных за 1500 лет до н. э., найдена ртуть, а самые древние предметы из железа имеют возраст, исчисляемый 3,5 тыс. лет. Из серебра, золота и меди чеканили монеты – человечество издавна отводило этим металлам роль мерила стоимости товара мировых денег. Древние римляне начали чеканить серебряные монеты с 269 г. до н.э. – на полстолетия раньше, чем золотые. Родиной золотых монет стала Лидия, расположенная в западной части Малой Азии и торговавшая с Грецией и другими странами посредством таких монет.

В ранней мусульманской культуре сдержанное отношение к предметам роскоши первоначально препятствовало развитию ювелирного искусства, но постепенно оно достигло высокого расцвета, впитав в себя традиции древнеиранского и эллинистического искусства. Средневековый опыт обработки драгоценных металлов и камней (в технике филигрании, инкрустации, черни и т. д.) нашел продолжение в художественном творчестве Ближнего и Среднего Востока и Северной Африки. Особая пышность ювелирных украшений характерна для декоративно-прикладного искусства средневековой Индии, где рано распространилось искусство огранки алмазов.

Мастера средневекового Китая обрабатывали различные материалы (кроме драгоценных металлов – коралл, нефрит, янтарь и др.) более сдержанно, стремясь подчеркнуть в них не столько светоотражательные свойства, сколько окраску или даже природную фактуру, присущую тому или иному камню.

Многочисленные первоклассные образцы ювелирного искусства были найдены при археологическом изучении культур древней Америки (литые и чеканные золотые украшения с мозаичными орнаментами из бирюзы, кварца, агата и др.).

Типичные черты раннесредневекового европейского ювелирного искусства – применение холодной эмали, крупных *кабошонов* (округлых неограненных драгоценных камней), контрастно сопоставляемых с золотом, мотивы звериного стиля в орнаментике. В византийском ювелирном искусстве (распятия, чеканные литургические сосуды, оклады и другие предметы культа, часто украшенные тончайшей перегородчатой эмалью) преобладала тенденция к иллюзорной дематериализации форм.

Мастерством чеканки, скани, резьбы, черни, перегородчатой эмали славились ювелиры средневековой Грузии и Армении.

В произведениях романского и готического ювелирного искусства величественная пышность цветовых созвучий неизменно сочеталась со строгой архитектурностью композиций, в ряде случаев повторявших формы церковного зодчества. Здесь применялись также редкие породы дерева и горный хрусталь.

Мастера Возрождения и маньеризма (итальянцы П. Леони, Б. Челлини и др.) создали серебряные сосуды с многофигурными рельефными сценами, подвески с эмалью на рельефе, резные камни и другие изделия, в которых исходные свойства драгоценных материалов отступают на задний план, уступая стремлению подчеркнуть изысканность обработки.

В XVII-XVIII вв. возрос интерес к живописным эффектам, к сложным колористическим созвучиям эмалей, золота и драгоценных камней, нередко покрывающих металлическую основу сплошным мерцающим слоем. Среди шедевров европейского ювелирного искусства XV-XVIII вв. – немецкое художественное серебро (мастера семейства Ямницер и др.) и эмали (И. Динглингер), английское художественное серебро.

Изделия французского ювелирного искусства выдвинулись с конца XVII в. на первое место в Европе. В XVIII в. господствовала прихотливая изысканность форм *рококо*, в начале XIX в. – строгость стиля *ампир* (чеканные изделия Ж. Б. Одио и М. Бьенне, придворных мастеров Наполеона I).

В середине XIX в. производство массовых ювелирных изделий механизмуется. В употребление широко входят менее ценные материалы, например накладное серебро, а вместо драгоценных камней – горный хрусталь, аквамарин, малахит, цветное стекло, искусственные бриллианты (стразы). Стилистика большинства изделий ювелирного искусства XIX в. тяготеет к эклектизму, против которого выступают мастера модерна (Р. Лалик во Франции и др.).

Для ювелирного искусства XX в., освоившего много новых материалов (платина, палладий, анодированный алюминий и др.), характерно необычайное разнообразие творческих направлений. В XX столетии поиск новых форм в ювелирном искусстве происходил особенно динамично. Ювелирные изделия этого времени характеризуются разнообразием стилей, меняющихся чуть ли не каждое десятилетие. Пуристическое стремление к «дизайнерским» формам, лишенным какого-либо орнамента (типичное для ювелирного искусства 1920-х гг.), сосуществует с тенденциями к созданию изделий, воскрешающих динамику и текучесть форм «модерна» или традиции народного и средневекового ювелирного искусства. Наряду с орнаментами, имитирующими различные исторические стили, к середине XX в. все чаще появляются образные решения, более тесно соприкасающиеся с проблематикой современной культуры.

Ювелиру Ж. Фуке, впервые продемонстрировавшему свой новаторский талант на Парижской выставке 1925 г., принадлежит точное определение концепции ювелирного дела новейшего периода: «Произведения ювелирного дела и предметы из золота и серебра должны быть произведениями искусства, соответствуя тем же требованиям, что и промышленные изделия». Эта мысль актуальна и в наши дни.

Русские ювелирные изделия. Замечательное искусство древнерусских ювелиров поражало европейских путешественников, посещавших Русь эпохи Ярослава Мудрого и Владимира Мономаха. Для многих секретов ювелирного искусства оказалось гибельным монголо-татарское нашествие.

К вершинам мирового ювелирного искусства принадлежат золотые украшения и художественные сосуды скифов и сарматов, обнаруженные в погребениях Причерноморья, Прикубанья, Нижнего Поволжья.

Для Киева XI-XII вв. особенно характерны золотые изделия с перегородчатой эмалью. Для Новгорода XI-XII вв. – серебряные литургические сосуды и чеканные оклады икон, для искусства владими́ро-суздальской школы XII-XIII вв. – различные изделия (браслеты и т. д.) с чередованием золотых и серебряных частей. Для Москвы и Суздаля XIV-XV вв. – оклады икон и евангелий, складни со сканью, чеканкой, басмой, эмалью и литыми изображениями.

В XVI в. общерусским центром ювелирного искусства стала Москва. В это время особое развитие получили чернь и эмаль. В XVII в. – эмаль, чеканка, резьба по металлу, чернь. В XVII в. развиваются и многие местные школы древнерусского ювелирного искусства – сольвыгодская (мастерские Строгановых), ярославская и др.

В XVIII в. ювелиры начинают подражать мастерам античности в выборе формы украшений и драгоценных камней. Выше всего ценились жемчуг и кораллы. Из сардоникса и агата вырезали камеи, которыми отделывали броши, браслеты, серьги, запонки, диадемы. Расцвело и искусство золотых дел мастеров.

Русское ювелирное искусство XVIII в. с центром в Петербурге развивается в русле общеевропейских художественных стилей, но сохраняет национальные особенности и местные черты отдельных центров.

В России XIX в. выделяются две основные школы в ювелирном искусстве: петербургская (фирмы Фаберже, Волина, Гана, братьев Грачевых и др.) и национальная. Несмотря на общую направленность искусства этого времени, различие московской и петербургской школ в ювелирном деле весьма заметно.

Для московского ювелирного искусства характерно возрождение декоративных принципов, присущих древнерусскому искусству. Яркими выразителями этого направления были фирмы П. Овчинникова (эмали в древнерусском стиле) и И. Хлебникова (эмали, чеканные изделия). В этот период ведущей в петербургской школе была фирма К. Фаберже, которая являлась типичным представителем западной ориентации и производила высококачественные ювелирные изделия (эмаль на золоте, фигурки из полудрагоценных камней и др.).

Ювелирная и серебряная фирма «Фаберже» была основана в Санкт-Петербурге в 1842 г. Карл Фаберже, сын основателя, работал на императорскую семью с 1881 г. и прославился оригинальными пасхальными яйцами из драгоценных материалов. Карл Фаберже придавал большое значение качеству материала и технологии его обработки. Технология изготовления эмалей, разработанная в мастерских Фаберже, позволяла создавать изделия, отличающиеся непревзойденным качеством ювелирной работы. Эмали Фаберже характеризуются качеством и гладкостью поверхности. Фаберже комбинировал поверхности из матового и шлифованного золота, использовал контрасты глухой и прозрачной эмали. Прозрачные эмали украшал рисунками, выгравированными на металле и просвечивающимися сквозь эмаль. Другим свойством некоторых эмалей Фаберже являлся эффект изменения цвета при легком повороте изделия.

Во второй половине XIX в. в декоративно-прикладное искусство приходят различные «исторические» стили, воспроизводящие рококо, готику, а также в поисках национального русского стиля воскрешаются элементы древнерусского искусства. Стиль модерн появляется в русском ювелирном искусстве в конце XIX-начале XX вв., как и в других областях искусства.

Мастера-ювелиры второй половины XIX-начала XX вв. воспроизводили старинные предметы, копировали орнаменты, использовали национальные мотивы для создания оригинальных произведений.

В России положение в ювелирном производстве после Первой мировой войны и революции сложилось иначе, чем в Западной Европе, но творческий процесс шел в том же направлении, несмотря на особенности политической системы.

Конец 40-х – начало 50-х гг. связывают с возрождением ювелирного дела. В этот период в ювелирное искусство возвращаются художники. В ответ на диктат серийной ювелирной продукции возникает так называемое авторское направление. Главная особенность российской школы – множество индивидуальных авторских манер, явившихся результатом творческих поисков и художественного самообразования.

Последнее десятилетие XX в. стало для России временем появления надежд на возвращение в международное сообщество производителей драгоценностей.

В течение всего XX в. ювелиры экспериментировали с новыми сплавами, творчески использовали и развивали старые художественные традиции и виды техники (скань, чернь, эмаль, резьба и др.). Вели работу по созданию новых форм и рисунков ювелирных изделий.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие изделия относят к художественным?
2. Как подразделяют металлические художественные изделия в зависимости от назначения?
3. Какие металлические материалы чаще всего используют для украшения интерьера?
4. Какие изделия относят к ювелирным?
5. Что входит в ассортимент бытовых и декоративных металлических художественных изделий?
6. Какими способами изготавливают металлические художественные изделия?
7. Дайте краткую характеристику способов, используемых для изготовления художественных изделий.
8. Опишите разновидности художественных украшений, используемых при изготовлении художественных металлических изделий.
9. Какую отделку используют при изготовлении металлических художественных изделий?
10. Назовите основные центры производства металлических художественных изделий в России.
11. Какую продукцию выпускают центры производства металлических художественных изделий в России?
12. Какие характерные особенности имеют современные изделия северной черни?
13. Из каких элементов складывается кубачинский орнамент?
14. Что представляет собой дагестанская чеканка?
15. Какую технику применяют при изготовлении изделий красносельские мастера?
16. В чем особенность каслинского литья?
17. Опишите технику живописи по эмали.
18. Перечислите основные этапы развития ювелирного искусства и их особенности.
19. Назовите основные различия московской и петербургской ювелирных школ XIX века.
20. В чем особенности русского ювелирного искусства?

Глава 2. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ДЛЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Чистые металлы часто не обладают свойствами, необходимыми для изготовления художественных изделий, поэтому для конкретного применения используют сплавы с заданными свойствами. Легирование существенно изменяет физико-химические и технологические свойства металлов и позволяет значительно разнообразить цветовую гамму изделий, а, следовательно, повысить их эстетическую ценность. В *художественном материаловедении* часто металлы, входящие в состав сплавов (кроме основного металла), называют *лигатурными*, и соответственно состав сплава – *лигатурой*.

Сплавы, применяемые для изготовления художественных изделий, должны удовлетворять конкретным эстетическим, эксплуатационным и технологическим требованиям.

Металлы и сплавы характеризуются определенными *физическими, химическими, механическими* и *технологическими* свойствами.

К **физическим свойствам** металлов и сплавов относятся цвет, блеск, плотность, температура плавления, электропроводность и теплопроводность.

Блеск – свойство поверхности отражать свет.

Цвет – свойство света вызывать зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Эти два свойства обуславливают в основном внешний вид металла и являются существенными для художников. Блеском и цветом (табл. 1) характеризуются художественно-эстетические достоинства металлов и сплавов как материалов, из которых изготавливаются произведения искусства.

Сплавы, предназначенные для изготовления ювелирных изделий, обладают определенным ярким устойчивым цветом и делятся на *цветные* и *белые* (ахроматические). Для каждого ювелирного сплава разработаны припой, удовлетворительно совпадающие по цвету с основным металлом.

Таблица 1

Цвета сплавов, наиболее распространенных
в художественной промышленности

Металл или сплав	Цвет	Металл или сплав	Цвет
Чистое золото	Чистый желтый	Бронза алюминиевая	Золотисто-желтый
Низкопробное золото	Желто-красный	Медь	Красный
Сплав золота с серебром	Желто-зеленый	Томпак	Желтовато-красный
Платина	Серебристо-белый	Латунь	Желто-зеленый
Чистое серебро	Сверкающий белый	Никель	Серебристо-белый
Низкопробное серебро	Серо-белый	Литейный чугун	Серовато-черный

Плотность – отношение массы вещества к его объему. За единицу принята плотность дистиллированной воды. По плотности металлы разделяют на *легкие* и *тяжелые*.

К легким металлам относят металлы, имеющие значение плотности менее 5 г/см³. К тяжелым – чаще всего те металлы, плотность которых выше плотности железа (7,8 г/см³).

По этой классификации все благородные металлы относятся к тяжелым металлам (табл. 2, 3).

Температура плавления – температура перехода твердого кристаллического тела в жидкое состояние. По температуре плавления металлы подразделяют на *легкоплавкие* и *тугоплавкие*. К легкоплавким металлам относят алюминий (температура плавления – 660°С) и металлы, имеющие значение температуры плавления меньше, чем у алюминия. К тугоплавким

– металлы с температурой плавления выше температуры плавления железа (1539°C). По этой классификации к тугоплавким металлам относятся титан, платина и металлы платиновой группы.

Таблица 2

Основные физические характеристики благородных металлов

Свойство	Ag	Au	Pt
Температура плавления, t °С	960	1063	1772
Плотность, ρ , г/см ³	10,49	19,3	21,37
Удельная теплоемкость C_p , кДж/кг·К	0,233	0,131	0,133
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	453,7	310,0	73,7
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	18,8	14,0	8,92
Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	1,62	2,3	9,81
Электропроводность, $\sigma \cdot 10^6$, См/м	62	43,5	10,2

Таблица 3

Основные физические характеристики благородных металлов

Свойство	Ru	Os	Rh	Ir	Pd
Температура плавления, t °С	2250	3047	1966	2447	1554
Плотность, ρ , г/см ³	12,06	22,5	12,44	22,42	12,16
Удельная теплоемкость C_p , кДж/кг·К	0,231	0,129	0,234	0,128	0,238
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	152,0	86,0	152,0	148	72,7
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	8,45	6,10	8,45	6,5	12,5
Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	7,5	8,9	5,1	4,9	13
Электропроводность, $\sigma \cdot 10^6$, См/м	13,3	11,2	19,6	20,4	7,7

Электропроводность – способность металла проводить электрический ток. В зависимости от удельной электрической проводимости σ все вещества условно делят на три группы: *проводники* ($\sigma > 10^6$ См/м), *полупроводники* (10^{-8} См/м $< \sigma < 10^6$ См/м) и *диэлектрики* ($\sigma < 10^{-8}$ См/м).

Теплопроводность (λ) – величина, характеризующая теплопроводящие свойства материала и зависящая от химической природы среды и ее состояния. *Тепловое расширение* – это изменение размеров тела в процессе его нагревания. Тепловое расширение характеризуется *температурным коэффициентом линейного* (α) *расширения*. Среди металлов наивысшей электрической проводимостью, теплопроводностью и отражательной способностью обладает серебро.

Способность материалов намагничиваться или реагировать на действие магнита характеризует *магнитная восприимчивость* – χ (у диамагнетиков $\chi < 0$, у парамагнетиков $\chi > 0$).

К *химическим свойствам* ювелирных металлов и сплавов относятся коррозионная стойкость и растворимость.

Коррозионная стойкость – свойство металлов противостоять (не разрушаться) действию агрессивных сред.

Коррозионная стойкость ювелирных сплавов должна обеспечивать устойчивость поверхности ювелирных изделий к воздействию внешней среды в нормальных (бытовых) условиях эксплуатации. Наиболее устойчивы ювелирные сплавы золота и платина высоких проб.

Для защиты художественных изделий от коррозии применяют рациональное проектирование, устранение возможности коррозии при производстве, транспортировании и хранении, а также используют технологические методы защиты. В результате применения технологических методов защиты изделия приобретают новые художественные качества – цвет, блеск и т.п. Основными технологическими методами защиты художественных изделий от коррозии являются:

легирование – введение в сплавы элементов, повышающих коррозионную стойкость;

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

металлические и неметаллические покрытия – способ покрытия изделий более стойкими и обычно более декоративными материалами (золочение, никелирование, лакирование).

Растворимость – способность металлов растворяться в кислотах, электролитах и других средах. При изготовлении художественных изделий из металлов часто производится неполное растворение, ограничивающееся только поверхностным слоем металла. Примерами такого растворения являются травление изделий в кислотах для получения чистой поверхности или узора; травление медных досок при изготовлении офорта и т.п.

К основным *механическим свойствам* металлов и сплавов (табл. 4) относятся пластичность, прочность, твердость и износостойкость.

Таблица 4

Механические свойства благородных металлов технической чистоты в отожженном состоянии

Металл	НВ	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Ru	180-300	380-500	350-400	3-10	2-3
Rh	100-130	400-560	70-100	8-15	20-25
Pd	38-46	180-200	50-70	25-35	80-85
Ag	24-26	140-160	20-25	50-60	80-95
Os	300-400	-	-	-	-
Ir	170-220	400-500	90-120	6-10	10-15
Pt	30-56	120-160	60-80	40-50	95-100
Au	20-25	120-130	10-25	45-50	90-95

Твердость – способность металла сопротивляться вдавливанию более твердого материала. Существует несколько методов определения твердости металлов. *Метод Бринелля* основан на вдавливании стального шарика в поверхность испытуемого металла; *метод Роквелла* – на вдавливании алмазного конуса или стального шарика; *метод Виккерса* – на вдавливании алмазной четырехгранной пирамиды.

Твердость минералов определяется способностью сопротивляться царапанью по *шкале Мооса*. При изготовлении ювелирных украшений приходится сравнивать твердости камней и металлов, совмещенных в одном изделии, поэтому очень часто значения твердости металлов приводятся по Бринеллю (НВ) в кгс/мм², а в скобках указывается твердость по Моосу.

По *способу Шора* измерение производится при помощи специальных приборов – *склероскопов*. При измерении твердости этим методом стальной боек падает на испытуемый материал с определенной высоты. Твердость металла характеризуется высотой, на которую отскакивает боек. Чем тверже металл, тем больше высота отскока. Этот способ не портит поверхности и может применяться к изделиям художественной промышленности.

Износостойкость ювелирных сплавов должна быть достаточной для сохранения качества поверхности изделий при механических воздействиях в условиях эксплуатации, т.е. обеспечивать устойчивость против образования рисок и царапин на поверхности. Износостойкость ювелирных изделий обеспечивается определенным уровнем твердости сплава. Из-

за низкой твердости не получили практического применения чистые благородные металлы. Для повышения износостойкости применяют легирование неблагородными металлами.

Прочностные свойства (предел прочности – σ_B и предел текучести – $\sigma_{0,2}$) сплавов должны обеспечивать цельность и неизменность формы изделия, отсутствие деформации отдельных частей в процессе эксплуатации. Наиболее высокие требования по прочности предъявляются к элементам ювелирных изделий, обеспечивающим крепление ювелирных камней. Помимо значения временного сопротивления большое значение имеет величина предела пропорциональности сплава. При высоких значениях предела пропорциональности требуются большие усилия при закреплении, что приводит к повышенному браку вставок по сколам.

Пластичность – способность подвергаться необратимой деформации, т.е. обработке давлением. Пластичность характеризуется относительным удлинением (l) и относительным сужением (ψ). Пластичность имеет большое значение в кузнечном и штамповочном производстве, а также при чеканке, прокатке и волочении. Драгоценные металлы имеют высокую пластичность, не менее пластичны медь и свинец.

Технологические свойства материалов определяют возможность изготовления продукции при использовании данного материала. При этом материал должен удовлетворять требованиям минимальной трудоемкости при изготовлении.

К основным технологическим свойствам металлов и сплавов относятся *литейные свойства* (жидкотекучесть, усадка), а также *обрабатываемость резанием* и *давлением, упрочняемость, свариваемость, паяемость* и др.

Литейные свойства определяются температурой плавления, кипения, заливки и кристаллизации, а также плотностью и жидкотекучестью расплава, литейной усадкой. О комплексе свойств литейных сплавов можно в достаточной степени судить по диаграммам состояния систем, составляющих основу этих сплавов.

Жидкотекучесть – способность металла течь и заполнять литейную форму. Она зависит от химического состава сплавов, температуры заливки расплавленного металла, конфигурации литейной формы и т.д. Металлы и сплавы, обладающие высокой жидкотекучестью, позволяют получать высокохудожественные отливки. Высокой жидкотекучестью обладают бронзы, литейные латуни, силумины, цинк и его сплавы, олово. Чистое серебро, красная медь и сталь имеют пониженную жидкотекучесть, при заливке форм наблюдается плохое их заполнение.

В процессе первичной кристаллизации происходит уменьшение объема и линейных размеров – это явление называют *усадкой (объемной или линейной)*. Для изготовления отливок предпочтительнее металлы и сплавы с малой усадкой при литье (табл. 5). Зная величину усадки, можно определить, насколько больше следует изготовить форму для получения отливки нужного размера.

Таблица 5

Значения линейной усадки некоторых металлов и сплавов

Металл	Усадка при литье, %		Сплав	Усадка при литье, %	
	в землю	в кокиль		в землю	в кокиль
Олово	0,2-0,3	0,6-0,7	Серый чугун	1,0	-
Свинец	0,8	0,9-1,0	Силумин	1,1-1,2	1,2-1,9
Цинк	1,1-1,2	1,6-1,7	Фосфористая бронза	1,3-1,4	1,4-1,5
Алюминий	1,6	1,8-1,9	Алюминиевая бронза	1,4-1,5	2,1-2,2
Медь	1,8-1,9	2,0-2,1	Художественная бронза	1,5	-
Магний	1,5	1,7-1,9	Нейзильбер	2,0-2,1	2,2-2,3
Никель	2,0-2,1	1,7-1,8	Томпак	2,0-2,1	2,1-2,2

Обрабатываемость резанием металлов и сплавов оценивается скоростью затупления резца при точении на заданных режимах резания с обеспечением необходимых параметров шероховатости поверхности и выражается в процентах от обрабатываемости стандартного материала. На основании данных об обрабатываемости различных материалов составляются нормативы режимов резания или рекомендации по выбору режимов резания для конкретных условий обработки.

Обрабатываемость резанием, способность шлифоваться и полироваться играют существенную роль в производстве художественных изделий и особенно в отделке (полировании). Хорошую обрабатываемость резанием имеют бронзы, латуни, некоторые марки сталей, алюминиевых сплавов и чугунов. Плохо обрабатываются на станках детали из красной меди, из свинца и его сплавов.

Обрабатываемость давлением в горячем и холодном состояниях оценивают различными технологическими пробами (на осадку, изгиб, вытяжку сферической лунки и др.), характеристиками пластичности, твердости и упрочнения материала при температуре обработки. Среди характеристик обрабатываемости давлением используют, например, *ковкость*.

Ковкость – это способность металлов изменять свою форму под действием ударов или давления без разрушения. Сплавы для изготовления художественных изделий должны воспринимать пластическую деформацию со значительными степенями обжатия. Степень ковкости зависит от пластичности, степени нагрева, величины деформирующего усилия, химического состава сплавов и других факторов. Металлы могут коваться как в горячем, так и в холодном состоянии. Хорошей ковкостью в холодном состоянии обладают красная медь и золото, в горячем – сталь. Малоуглеродистая сталь, раскаленная докрасна, становится настолько пластичной и мягкой, что из нее можно изготавливать художественные изделия самой разнообразной и сложной формы.

Упрочняемость – способность металла приобретать более высокую прочность после термической, химико-термической или механической обработки. К механической обработке относят операции обработки на металлорежущих станках (токарных, шлифовальных, полировальных и т.д.).

Свариваемость – это способность металлов и сплавов прочно соединяться путем местного нагрева и расплавления свариваемых кромок изделия. Свариваемость оценивают сравнением свойств основного материала со свойствами сварных соединений, количеством способов сварки, диапазоном допускаемых режимов сварки и др. Свариваемость считается тем выше, чем больше способов сварки может быть применено, шире пределы допускаемых режимов сварки. Для технологической оценки свариваемости определяют структуру, механические свойства и склонность к образованию трещин материала шва и околошовной зоны. Чистые металлы и низколегированные сплавы свариваются лучше по сравнению с высоколегированными сплавами. Например, легко свариваются стали, содержащие до 0,23 % С, намного хуже свариваются высокоуглеродистые легированные стали и чугуны. Наиболее распространенными способами сварки, применяемыми в производстве художественных изделий, являются газовая и электрическая сварка, автогенная сварка, а также кузнечная (горновая) сварка, сохраняющая свое значение при художественных ковочных работах.

Надежность сварного соединения – это свойство сварных участков выдерживать в течение длительного времени комплексное нагружение, которое обычно воздействует на соответствующую деталь или сварную конструкцию. Испытания проводят на специальных образцах, а наиболее жесткие условия испытаний создаются путем выбора соответствующей формы образца и типа нагружения.

Паяемость – свойство металлов образовывать неразъемные соединения посредством расплавленного присадочного материала – *припоя*. При пайке должно отсутствовать явление красноломкости. Различают два основных вида пайки: пайку *мягкими припоями* с температурой плавления до 400°C, и пайку *твердыми припоями*, температура плавления которых выше 550°C.

Пайка металлов известна с глубокой древности. Различными приемами пайки хорошо владели ювелиры античной Греции и Древнего Рима. Тонко и искусно спаянные художественные произведения встречаются в культуре скифов (рис. 8) и Древней Руси.

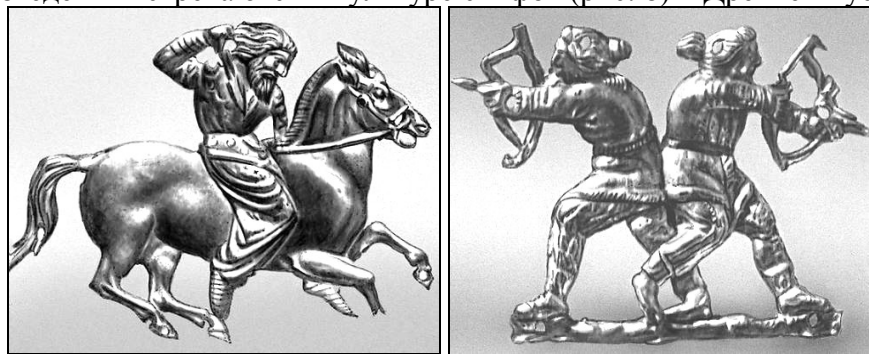


Рис. 8. Сокровища скифских курганов (бляшки с изображением охотящихся скифов, золото, VII-II вв. до н.э.)

В настоящее время из-за трудоемкости пайка главным образом применяется в художественных предметах интерьера, выполняемых в небольших сериях, – декоративных, бытовых и ювелирных изделиях.

Припои для ювелирных и других бытовых изделий из золота и платины должны иметь ту же пробу, что и основной сплав. Припой для ювелирных и других бытовых изделий из серебра должен иметь пробу не ниже 650-й. Допускается использование специального припоя, не содержащего драгоценных металлов, для пайки цепочек, изготовляемых на автоматах, при условии обеспечения пробы цепочек в установленных пределах.

Испытания технологических свойств (*технологические испытания*) относятся к самым старым видам испытаний материалов. Отличительной их чертой является определение возможности применения материала в данном способе производства или для специальных целей.

Вопросы для самоконтроля

1. С какой целью в сплавы вводят легирующие элементы?
2. Как называют металлы, входящие в состав сплавов из драгоценных металлов?
3. Какими свойствами характеризуются металлы и сплавы, применяемые для изготовления металлических художественных изделий?
4. Перечислите физические свойства металлов. Дайте им краткую характеристику.
5. Приведите примеры наиболее распространенных цветов материалов для изготовления художественных изделий.
6. Как металлы подразделяют по температуре плавления? Приведите примеры.
7. Как металлы подразделяют по плотности? Приведите примеры.
8. Какой металл обладает наивысшей электрической проводимостью, теплопроводностью и отражательной способностью?
9. Перечислите и охарактеризуйте технологические методы защиты художественных изделий от коррозии.
10. Какие методы используют для определения твердости?
11. Назовите особенности методов определения твердости?
12. Как повышают износостойкость ювелирных сплавов?
13. К каким элементам ювелирных изделий предъявляют наиболее высокие требования по прочности и почему?
14. Какие свойства конкретного материала определяют возможность изготовления из него продукции?

15. Что такое жидкотекучесть и отчего она зависит?
16. Какими литейными свойствами обладают сплавы с узким температурным интервалом кристаллизации?
17. Какими литейными свойствами должны обладать сплавы, используемые для изготовления высокохудожественных отливок?
18. Какую обрабатываемость резанием имеют металлы и сплавы, применяемые для изготовления художественных изделий?
19. Как оценивают обрабатываемость давлением?
20. Что такое ковкость и упрочняемость?
21. Как оценивают свариваемость различных металлов и сплавов?
22. Что понимают под надежностью сварного соединения?
23. Какие основные виды пайки различают?
24. Какие припои можно использовать при пайке ювелирных и других бытовых изделий из драгоценных металлов?

Глава 3. ПРОБЫ СПЛАВОВ И КЛЕЙМЕНИЕ ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Для изготовления ювелирных изделий используют сплавы с определенным содержанием благородного (драгоценного) металла. Количественное содержание драгоценного металла в сплаве называют *пробой*. Проба является важнейшей характеристикой ювелирных изделий.

Контроль содержания драгоценного металла во всех материалах ведется, начиная от только что добытых руд до готовых изделий и последующих их переработок. Средством контроля для готовых изделий является *пробирное клеймо*, которое указывает на содержание драгоценного металла в сплаве и ставится на каждое изделие, выпускаемое государственными предприятиями. В России проба сплава ювелирного изделия удостоверяется *клеймом Инспекции пробирного надзора Минфина России*. Клеймение изделий из благородных металлов производится, исходя из результатов опробования их на пробирном камне и контрольного анализа.

Инспекция пробирного надзора при клеймении ювелирных изделий пользуется государственными пробирными клеймами установленного образца. По своему назначению клейма делятся на *основные* и *дополнительные*.

Основные пробирные клейма удостоверяют соответствие изделия требованиям пробирного надзора.

Накладывание пробирных клейм было введено впервые во Франции в XIII в. В России в допетровскую эпоху известно было опробование как золота, так и серебра. Золото русские купцы пробовали «с пожега и с взреза». Настоящие пробы впервые были введены в России указом Петра I от 13 февраля 1700 г.

После введения в 1896 г. нового пробирного устава по всей России, начиная с 1899 г., стали использовать клеймо единого образца – изображение женской головы в кокошнике в профиль (влево), заключенной в щитки различной формы. В том же щитке помещались инициалы управляющего пробирным округом, а иногда цифры, указывающие пробу.

С 1908 г. по всем пробирным округам были введены новые клейма в виде той же женской головы в кокошнике, но в профиль вправо, сопровождаемой буквой греческого алфавита, причем для каждого пробирного округа была своя определенная буква.

С 1927 г. введено пробирное клеймо в виде изображения головы рабочего с молотком, в 1958 г. утверждено новое пробирное клеймо с эмблемой серпа и молота на фоне пятиконечной звезды (рис. 9). Дополнительные клейма показаны на рис. 10.

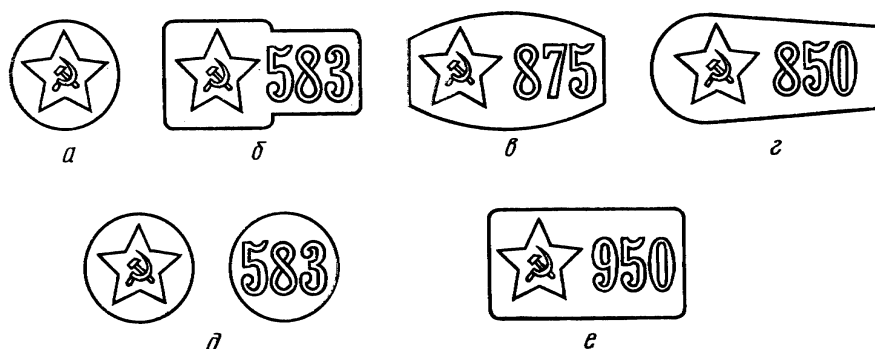


Рис. 9. Основные клейма Инспекции пробирного надзора СССР:
а – знак удостоверения; *б* – для изделий из золота и платины; *в* – для изделий из серебра;
г – для изделий из палладия; *д* – клеймо литеры В ставится на пломбах;
е – клеймо литеры Г (для сусального золота)

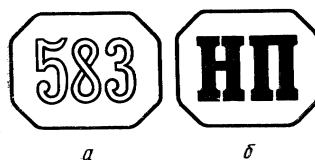






Рис. 10. Дополнительные клейма: *а* – для отъемных частей (литер Д);
б – для изделий, не соответствующих заявленной пробе (литер Е)

С 1 января 1994 г. на территории Российской Федерации для клеймения изделий из драгоценных металлов было введено новое государственное пробирное клеймо с изображением женской головы в кокошнике, повернутой вправо (табл. 6). В 2000 г. контур клейма был изменен (рис. 11).







Рис. 11. Государственное пробирное клеймо

Таблица 6
Основные клейма, применяемые на территории Российской Федерации с 1994 г.

Вид клейма	Назначение
	Клеймо в виде лопатки, применяется для клеймения золотых изделий 375, 500, 585, 750-й проб
	Клеймо в виде усеченно-овального с двух сторон эллипса. Применяется для клеймения серебряных изделий 800, 830, 875, 925, 960-й проб
	Клеймо усеченно-овальной формы. Применяется для клеймения палладиевых изделий 500, 850-й проб
	Клеймо в виде прямоугольника со срезанными углами. Применяется для клеймения платиновых изделий 950-й пробы

Дополнительные клейма (табл. 7) служат для клеймения разъемных и легко отделяемых второстепенных частей изделия из драгоценного металла (один из разъемных элементов замка у браслета и т. п.)

Таблица 7
Дополнительные клейма, применяемые на территории Российской Федерации

Вид клейма	Назначение
	Клеймо в виде прямоугольника. Применяется для клеймения золотых изделий установленных проб: 375, 500, 585, 750-й
	Клеймо в виде усеченного эллипса. Применяется для клеймения серебряных изделий установленных проб: 800, 830, 875, 925, 960-й
	Клеймо в виде прямоугольника с усеченными углами. Применяется для клеймения платиновых изделий 950-й пробы
	Клеймо в виде круга. Применяется для клеймения палладиевых изделий установленных 850 и 500-й проб

Все ювелирные изделия из драгоценных металлов, предъявляемые в инспекцию пробирного надзора для клеймения, должны иметь оттиск знака именника предприятия. Именник представляет собой заключенное в рамку сочетание цифр и букв сокращенного названия предприятия-изготовителя и года выпуска изделия. Пробирное клеймо ставится справа от именника (Приложение. Положение о пробах и клеймении изделий из драгоценных металлов в Российской Федерации).

В Канаде самая низкая проба для золота 416-я, а в Италии самой низкой пробой для золотых украшений считается 750-я.

Большинство стран пользуются метрической (самой точной) системой проб из расчета, что 1000-я проба – наивысшая. Таким образом, клеймение идет трехзначным числом. Но 1000-я проба является условной, т.е. теоретически можно достичь высокой чистоты драгоценного металла (например, 999,9-й пробы и больших значений), но не получить 1000-й.

Так же трудно добиться в сплаве точного содержания драгоценного металла, поэтому устанавливается ремедиум (предельное отклонение от нормы).

Допускаемые отклонения фактической пробы от номинальной пробы (не более):

сплавов золота в полуфабрикатах	3 пробы
сплавов серебра, платины, палладия	5 проб
изделий из золота	5 проб
изделий из серебра по основному металлу	5 проб
изделий из серебра с припоем	15 проб
мелких филигранных изделий из серебра вместе с припоем	20 проб
изделий из платины	10 проб
изделий из сплавов палладия	15 проб

Метрическая система проб начала действовать в России с момента перехода на международные единицы массы в 1927 г. До этого времени существовали старые русские единицы массы и ювелирные изделия клеймились в золотниковой системе проб из расчета максимальной пробы – 96-й.

Проба в золотниковой системе означала количество золотников в 1 фунте. Если в золотом изделии стояла проба 56-я, это означало, что в сплаве содержится 56 золотников чистого золота на 96 золотников общей массы, т.е. на 1 фунт. Один фунт равен 96 золотникам и соответствует 409,512 г; 1 золотник равен 96 долям и соответствует 4,266 г; 1 доля соответствует 0,044 г. В свою очередь 40 фунтов составляют 1 пуд и соответствуют 16,380 кг.

В золотниковой системе для золотых изделий были предусмотрены 56, 72, 92 и 94-я пробы. Серебряные изделия в разные периоды времени могли клеймиться 72, 74, 82, 84, 87, 88, 89, 90, 91, 94-й пробами.

Некоторые страны, например, Англия и США, клеймят ювелирные изделия в каратной системе проб из расчета максимальной пробы – 24-й. Существующие каратные пробы – 9, 14, 18, 22-я предусмотрены только для золота и означают содержание чистого золота в сплаве. Например, проба 18 карат означает присутствие 18 частей золота в 24 частях сплава.

Для пробирного клеймения серебряных изделий в этих странах существует множество фигурных клейм, означающих качество сплава или надпись «серебро» на языке, принятом в данной стране для клеймения. В табл. 8 приведено соотношение золотых проб различных систем для ювелирных изделий.

Для того чтобы ориентироваться в изделиях, заклеянных в различных системах проб, необходимы переводные коэффициенты. Между метрической и каратной системами переводной коэффициент равен 0,024.

Для перевода каратной пробы в метрическую необходимо каратную пробу разделить на 0,024. Для перевода метрической пробы в каратную – метрическую умножить на 0,024. Например: (каратная) $18:0,024=750$ (метрическая); (метрическая) $585\cdot0,024=14$ (каратная).

Пробы сплавов в разных системах

Метрическая	Золотниковая	Каратная
1000	96	24
958	92	23
916	88	22
875	84	21
750	72	18
585 (583)	56	14
500	48	12
375	36	9
333	-	8

Между метрической и золотниковой пробами переводной коэффициент равен 0,096. Для перевода золотниковой пробы в метрическую необходимо золотниковую пробу разделить на 0,096. И наоборот, для перевода метрической пробы в золотниковую – метрическую умножить на 0,096. Например: (золотниковая) $72:0,096=750$ (метрическая) и т.д.

ГОСТ 6835-2002 предусматривает 40 золотых сплавов восемнадцати проб, имея в виду их различное назначение. Для ювелирных изделий наиболее часто используются сплавы пяти проб: 375, 500, 585, 750, 958-й.

За рубежом предусмотрена 333-я проба для изготовления недорогих ювелирных изделий.

ГОСТ 6836-2002 предусматривает 18 серебряных проб. В ювелирной промышленности широко используются сплавы 750, 800, 875, 916, 925 и 960-й проб.

В Российской Федерации для ювелирных и других бытовых изделий из драгоценных металлов установлены пробы:

платиновая	950	(девятьсот пятидесятая),
платиновая	900	(девятьсотая),
платиновая	850	(восемьсот пятидесятая);
золотая	999	(девятьсот девяносто девятая),
золотая	958	(девятьсот пятьдесят восьмая),
золотая	750	(семьсот пятидесятая),
золотая	585	(пятьсот восемьдесят пятая),
золотая	500	(пятисотая);
серебряная	999	(девятьсот девяносто девятая),
серебряная	960	(девятьсот шестидесятая),
серебряная	925	(девятьсот двадцать пятая),
серебряная	875	(восемьсот семьдесят пятая),
серебряная	830	(восемьсот тридцатая),
серебряная	800	(восемьсот);
палладиевая	850	(восемьсот пятидесятая),
палладиевая	500	(пятисотая).

Допускается изготовление изделий из золота 583-й пробы по заказам граждан из принадлежащих им ювелирных и других бытовых изделий из золота этой пробы.

3.1. Опробование изделий

Все ювелирные изделия, выпускаемые государственными предприятиями, проходят пробирное клеймение. Инспекции пробирного надзора перед клеймением пробируют на содер-

жание драгоценных металлов согласно правилам определенным процент ювелирных изделий, применяя как неразрушающие, так и разрушающие методы анализа. После положительного результата ювелирное изделие снабжают соответствующим клеймом.

Опробование ювелирных изделий проводят также при проверках и инвентаризациях на предприятиях, в ювелирных магазинах, ювелирных мастерских, в скупках драгоценных металлов от населения и т.д.

Наиболее распространенным является метод неразрушающего контроля – *на пробирном камне*. Опробование на пробирном камне – это способ приближенного определения пробы. Для более точного определения пробы изделия подвергают *пробирно-химическому анализу*, основанному на выделении из навески сплава чистого драгоценного металла, по массе которого определяют количество драгоценного металла в сплаве. При определении пробы драгоценных изделий этим способом целостность изделия нарушается.

Преимущества опробования на пробирном камне – сохранение целостности изделий, определение изделий из любых драгоценных сплавов, простота и скорость опробования. Точность определения у квалифицированного пробирера до 2 единиц. Для проведения опробования необходимы *пробирный камень, иглы и реактивы*.

Пробирный камень – кремнистый сланец черного цвета (без трещин и инородных включений), мелкозернистого строения, с ровно отшлифованной поверхностью. Камень должен обладать хорошей стойкостью против действия азотной, серной, соляной кислот и их смесей.

Пробирные иглы – полоски драгоценных сплавов, припаянные к латунным пластинкам, на которых обозначена проба данной иглы. Для каждой пробы существует комплект игл, различных по цвету вследствие разницы в содержании легирующих металлов. В комплект пробирных игл каждого вида драгоценного металла (золото, серебро, платина) должны входить иглы каждого стандартного сплава и иглы контрольных промежуточных проб. Таким образом, чем больше сплавов включает стандарт на каждую пробу, тем полнее комплект пробирных игл.

Пробирные реактивы – это водные растворы кислот, смесей кислот (табл. 9) или растворы солей, с помощью которых опробуют поверхность испытуемого металла.

Таблица 9

Кислотные реактивы для золота

Проба	Количество, %		
	HNO ₃ (плотн. 1,4)	HCl (плотн. 1,19)	Дистиллированная вода
375	59,5	-	40,5
500	100,0	-	-
583/585	46,0	4 капли	54,0
750	59,3	1,1	39,6
833	68,7	1,3	30,0
900	69,2	1,3	29,5
958	78,7	2,0	19,3

Действие кислотных реактивов проявляется следующим образом:

- на сплавах выше указанной пробы реактив не оставляет никакого следа;
- на сплавах указанной пробы оставляет легкую «тень» (еле заметный глазу след);
- на сплавах ниже указанной пробы оставляет «ожог» (темное пятно), интенсивность которого зависит от разницы в пробах.

Наиболее универсальным реактивом является *хлорное золото*, представляющее собой раствор золотохлористо-водородной кислоты. Золотохлористо-водородную кислоту получают растворением металлического золота в смеси соляной и азотной кислот (4 части HCl плотностью 1,19 и часть HNO₃ плотностью 1,38-1,40).

Используя в качестве реактива хлорное золото, можно определять золотые сплавы от нижнего предела до 600-й пробы, устанавливая пробу по цвету и интенсивности окисления на золоте. Зная характер окисления, можно отличать и серебро от других белых металлов. Действие данного реактива на разные по пробам сплавы различно.

На золотые сплавы от 999 до 585-й пробы реактив не действует, на сплавах 583-й пробы оставляет легкую тень, 500-й пробы – светло-коричневый оттенок, 375-й пробы – темный каштановый осадок. Чем ниже проба, тем темнее и непрозрачнее осадок, меняющий цвет из каштанового в черный.

Серебро, реагируя с хлорным золотом, оставляет темное пятно с зеленым оттенком. Реактив хлорного золота не действует на платину, металлы платиновой группы и некоторые нержавеющие стали.

Универсальным реактивом для золотых сплавов считается также наиболее дешевый и доступный *реактив азотной кислоты*, реагирующей на все золотые сплавы ниже 585-й пробы. На золотых сплавах ниже 500-й пробы под каплей реактива начинают выделяться пузырьки, и чем ниже проба, тем интенсивнее выделение. На сплавах, не содержащих золота, реакция мгновенная, с выделением зеленой пены и шипением. На серебре от 999 до 800-й пробы азотная кислота оставляет серовато-белое матовое пятно, с понижением пробы серебро под каплей реактива заметно выделяет пузырьки, ниже 600-й пробы – кипит. При неизвестном испытуемом материале данный реактив рекомендуется как начальный.

Для серебра в основном используют два типа реактивов – *азотнокислое серебро* и *хромпик*. Азотнокислое серебро представляет собой водный раствор соли азотнокислого серебра в различных концентрациях (табл. 10).

Таблица 10

Реактивы для серебра

Проба серебра	Азотнокислое серебро, г	Дистиллированная вода, мл
750	0,45	100
800	0,50	100
875	0,70	100
916	0,75	100
960	0,80	100

Под действием соответствующих реактивов на серебре образуется слабый серовато-белый налет. На серебре низшей пробы интенсивность пятна возрастает. На изделиях высшей пробы пятна не образуются. При ослаблении действия реактива его усиливают добавлением капли азотной кислоты.

Используемый в качестве реактива хромпик представляет собой водный раствор соли двуххромовокислого калия с добавлением серной кислоты. Состав хромпика: двуххромовокислый калий – 9,4 г; дистиллированная вода – 100 мл; серная кислота (H_2SO_4) – 6,8 мл. Хромпик по сравнению с азотнокислым серебром дает менее точный диагноз, но применяется чаще.

Хромпиком можно определить приблизительный процент содержания серебра в сплаве в интервале от 999 до 600-й пробы. В сочетании с другими реактивами можно определить серебряный сплав ниже 500-й пробы.

Под действием хромпика на серебре 600-й пробы остается темный буро-красный осадок. Яркость пятна возрастает с повышением пробы. В пределах 780-820-й проб бурые оттенки исчезают, переходя в оранжевый цвет. С повышением пробы краснота возрастает, серебро 875-й пробы реагирует красным цветом. Яркость красного цвета возрастает, переходя в «коровый» выше 900-й пробы.

С понижением пробы ниже 600-й реакция прекращается. При определенном навыке хромпиком можно опробовать серебряные сплавы с точностью до 20 единиц.

Для опробования серебра существует реактив и с более точной диагностикой – *реактив железосинеродистого калия*, который позволяет определять содержание серебра в ювелирных сплавах с точностью до 5 проб. Реактив представляет собой водный раствор железосинеродистого калия с добавлением серной кислоты. Состав железосинеродистого калия: железосинеродистый калий – 44 г; дистиллированная вода – 100 мл; серная кислота H_2SO_4 разбавленная (1:4) – 5 мл.

Раствор оставляет на сплавах серебра высоких проб зеленоватые осадки с желтизной, на сплавах низких проб – коричневатые осадки. Реактив чувствителен к изменению лигатурного состава, реагируя изменением оттенков осадка. Путем сравнения цвета оттенка испытуемого сплава с оттенками натиров пробирных игл довольно близко определяют соответствие сплавов.

Реактивом железосинеродистого калия пользуются только в инспекциях пробирного надзора. Вследствие быстрого разложения на воздухе реактив может храниться не более 4 дней, что делает его применение весьма затруднительным.

При опробовании платины используют два типа реактивов: *кислотный* для золота 985-й пробы и *реактив йодистого калия*. Состав реактива йодистого калия: йодистый калий (КJ) – 10 г; соляная кислота (HCl, плотн. 1,19) – 75 мл; азотная кислота (HNO₃, плотн. 1,4) – 25 мл. Оба реактива дают показатель только при подогреве пробирного камня с натирами платиновых сплавов. Кислотный реактив оставляет потемнение на сплавах платины, по интенсивности которого путем сравнения дают заключение о пробе.

На технически чистую платину реактив йодистого калия не действует, но в сплавах с различными металлами реактив дает различные осадки. Платиновый сплав с содержанием меди под действием реактива дает осадок желтого цвета, чем ниже проба, тем темнее осадок. Присутствие палладия в сплаве дает оранжевую окраску осадка, интенсивность цвета усиливается с понижением пробы. Коричневый оттенок осадка свидетельствует о содержании иридия в платиновом сплаве, а грязно-зеленый – о содержании родия.

Реактив йодистого калия реагирует со всеми ювелирными сплавами, на сходных по цвету сплавах белого золота оставляет «ожоги», на палладии – красное пятно.

3.2. Техника опробования изделий

Проверка драгоценных металлов *на пробирном камне* дает достаточно близкий показатель. Перед опробованием пробирный камень слегка смазывают маслом (миндальным, ореховым или костяным) и насухо протирают. Затем на камне производят натир испытуемым металлом. Натир делают плотный, шириной 2-3 мм, длиной 15-20 мм. Рядом делают натир сходных по цвету пробирных игл. Затем стеклянной палочкой, смоченной в реактиве, наносят мокрую черту, пересекающую сделанные натир. Через 15-20 с (для золота и серебра) реактив высушивают фильтровальной бумагой, сравнивают оттенки испытуемого металла и пробирных игл и определяют соответствие пробы.

Для платины пробирный камень с полосками натиров нагревают на электромармите (70-80°C). Каждый участок натира смачивают реактивом отдельно, не соединяя участки между собой. При опробовании кислотным реактивом камень снимают, как только натир испытуемого металла начнет реагировать, и остатки реактива высушивают фильтровальной бумагой. При определении йодистым калием реактиву позволяют высохнуть, а затем по цвету и интенсивности осадка на испытуемом металле путем сравнения с пробирными иглами делают заключение по пробе. Перегревать камень до закипания реактива нельзя во избежание нарушения цвета осадка. По окончании опробования натир с пробирного камня счищают пемзой, камень промывают водой и высушивают.

Капельный способ опробования драгоценных металлов заключается в том, что поверхность изделия зачищают шабером или надфилем и на подготовленное место наносят каплю

реактива. Через 15-20 с каплю снимают фильтровальной бумагой и по реакции сплава на реактив определяют пробу. Капельный метод опробования имеет только одно преимущество – скорость, во всем остальном он уступает методу проверки на пробирном камне. Этот метод менее точен, так как реакцию испытуемого сплава приходится сравнивать не с пробирными иглами, а со своим ощущением (цветовая память реакций). Квалификация приемщиков и опыт работы позволяют с точностью до 20-30 проб определять золотые и серебряные изделия. Капельным методом чрезвычайно трудно исследовать платину.

3.3. Клеймение серебряных изделий в США

В Соединенных Штатах Америки необходимость создания оригинального клейма для изделий из драгоценных металлов возникла только с началом массового производства и торговли этими предметами.

Первыми мастерами серебряного дела были в основном выходцы из Англии, но английская система маркировки не нашла применения в оригинальной системе торгово-промышленной деятельности Нового Света и даже не была использована в качестве прототипа.

Первые серебряные клейма встречаются в Америке только в начале XVIII в. и только в городах восточного побережья (то есть в Новой Англии).

На ранних американских клеймах изображали в основном эмблему штата, в котором изделие было изготовлено и проверено. Так, в штате Коннектикут клеймо было с изображением трех гроздьев винограда и герба штата, который был выгравирован в 1702 г. Дж. Кени для первой коннектикутской колониальной монеты. С середины XVIII и в первой половине XIX вв. большая часть серебряных американских изделий имеет личное клеймо мастера или торговую марку продавца, которые и несли юридическую ответственность за качество металла.

В Нью-Йорке и Бостоне по английской модели были созданы первые корпорации ювелиров, которые самостоятельно разработали и учредили свой устав. А в Балтиморе организовано специальное бюро по драгоценным металлам, где проводилась апробация серебряных и золотых вещей выборными мастерами, отвечавшими за качество своей работы. Полный набор клейм должен был состоять из обязательного именного клейма мастера, непременно присутствовало клеймо с эмблемой штата и обозначение пробы.

Особенностью американского клейма этого периода в отличие от европейского, где использовали в это время только инициалы мастера или владельца мастерской, было полное написание имени ювелира, причем оно располагалось по кругу или овалу в виде декоративной каймы, что сегодня значительно упрощает процесс атрибуции. Но уже в XIX в. все чаще встречаются марки производственных компаний или торговых домов, которые и берут на себя гарантии качества металла.

С развитием же целой сети промышленных предприятий по производству серебряных, посеребренных и металлических предметов из сплавов заменителей серебра возникла необходимость в более четкой системе торговых марок. Первым крупным производителем столового серебра в стране стала «Горхам мануфактуринг компани», основанная в 1818 г. Джекобсом Горхамом в Провиденсе на Род Айленде, которая в 1868 г. слилась с фирмой «Т.Д. Папропта», и именно это время можно считать началом установления американской системы клейма. Фирма узаконила обязательное клеймо, состоящее из двух марок: даты изготовления вещи и развернутой торговой марки производителя.

В 1851 г. фирма «Тиффани» для получения права выхода на европейский и английский рынок приобретает для себя право на работу с английским серебром 925-й пробы, распространив английский термин *sterling* (стерлинг) на все серебряное производство Соединенных Штатов, со временем узаконив его сигнатуру как официальное гарантийное клеймо качества серебра. До сегодняшнего дня американский эквивалент европейской 925-й пробы на серебряных изделиях обозначен обычно оттиском с названием самого металла – **STERLING**.

Вопросы для самоконтроля

1. Что является важнейшей характеристикой ювелирных изделий?
2. Что является средством контроля для готовых ювелирных изделий?
3. Как подразделяют клейма по назначению?
4. Какие пробирные клейма использовали в России?
5. Что представляет собой именник?
6. Какая система проб применяется в России?
7. Какое существует соответствие между золотниковой, каратной и метрической системами проб?
8. Какие пробы установлены в Российской Федерации для ювелирных изделий?
9. Какие существуют способы пробирного клеймения?
10. Дайте определение пробирному камню, пробирным иглам и реактивам.
11. Какие пробирные реактивы используют для опробования золотых, серебряных и платиновых сплавов?
12. Что представляет собой техника опробования изделий на пробирном камне?

Глава 4. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

Материалами ювелирного производства считают как материалы, из которых изготавливаются ювелирные изделия, так и материалы, посредством которых ювелирные изделия производят.

Ювелирными изделиями называют предметы украшения человека и окружающей его обстановки, изготовленные с использованием *благородных (или драгоценных) металлов и драгоценных камней*, а также других долговечных материалов при условии их высокохудожественной обработки.

Благородные металлы получили свое название главным образом благодаря высокой химической стойкости и красивому внешнему виду в изделиях. К благородным металлам относятся *золото (Au), серебро (Ag), платина (Pt), палладий (Pd), родий (Rh), иридий (Ir), рутений (Ru) и осмий (Os)*.

Основу для использования в ювелирном деле составляют три металла – *золото, серебро и платина*. Эти металлы, обладая уникальными свойствами – красивым цветом, мягкостью, пластичностью, способностью сочетаться с драгоценными камнями и эмалями, выглядят благородно и в полированном виде, и матовыми, в качестве сплавов используются для изготовления ювелирных изделий.

Платиновые металлы (палладий, родий, иридий, рутений, осмий) выделены в особую группу – платиноиды. В природе эти металлы, как правило, сопутствуют друг другу. Все платиноиды белого цвета, с разницей в оттенках, обладают высокой коррозионной стойкостью и тугоплавкостью.

4.1. Золото и сплавы на основе золота

«Золото было, в сущности, первым металлом, который открыл человек», – писал К. Маркс. Значение и ценность золота были велики уже в глубокой древности. Филипп II, отец Александра Македонского, еще 2400 лет назад говорил, что «перед ослом, навьюченным золотом, не устоит никакая крепость».

Золото часто упоминается в Библии, «Илиаде», «Одиссее» и других памятниках древней литературы. Например, в произведениях Шекспира золото упоминается более 250 раз, а в Библии более 460 упоминаний о нем. В древних рукописях золото обозначалось тем же знаком, что и Солнце, – кружком с точкой в середине.

В древних государствах – Египте, Месопотамии, Индии, Китае добыча золота, изготовление украшений и других предметов из него существовали за III-II тысячелетия до н.э. Самое древнейшее из найденных золотых украшений датируется 3500 г. до н.э. Самой богатой золотом страной древнего мира считался Египет. Древним египтянам изделия из золота были известны за 12 тыс. лет до н. э. Изделия из золота найдены в культурных слоях эпохи неолита (V-IV тысячелетия до н.э.).

Добыча золота началась в конце каменного века. В Египте в середине II тысячелетия до н. э. при фараоне Тутмосе II добывали до 50 т золота в год. С III тысячелетия до н. э. наряду с Древним Египтом значительная разработка россыпей велась на территории Южной и Западной Африки, которая и сегодня остается основным производителем золота.

Технология получения тонкой фольги (0,01-0,001 мкм), известная древнеегипетским металлургам, была заново разработана в Европе только в XVIII в. н. э.

Крупнейшим золотодобывающим районом в Древнем мире была также Западная Европа. В I тысячелетии до н. э. в колониях на территории Пиренейского полуострова древние римляне добывали до 8 т золота в год. В VI в. до н. э. вели разработку золотых россыпей на Балканах. К V в. н. э. золотые месторождения в Европе были практически полностью исчерпаны.

В Азии следы древней золотодобычи находят в Иране, по берегам Персидского залива, в Аравии. Начиная с III тысячелетия до н. э. значительное количество золота добывали в Индии и в Тибете. В Китае во II тысячелетии до н. э. уже чеканили золотую монету. В I тысячелетии до н. э. началось освоение россыпей Белуджистана (Пакистан), Кашгарии (Китай), Западной Сибири, Приамурья, Средней и Малой Азии.

По археологическим данным разработка золота на американском континенте велась в основном на территории современных Мексики, Гватемалы, Колумбии, Панамы, Перу и Кубы. Общее количество золота, добытого в древние и средние века (до 1492 г.), оценивается ориентировочно величиной, превышающей 127 000 т. После XV в. основная доля добычи золота приходится на Американский континент.

Изначально человек применял золото исключительно для изготовления украшений, через тысячелетия оно стало валютным металлом. В ювелирном искусстве для изготовления украшений, культовой, дворцовой утвари, золочения одежды, часто окрашенное примесями других металлов в различные цвета и в сочетании с драгоценными и поделочными камнями, жемчугом, эмалью, чернью, золото применяется уже более 5 тысячелетий.

Первые монеты из золота (сплав 73 % Au – 27 % Ag) были отчеканены в VII в. до н.э. в Лидии, государстве, располагавшемся в западной части Малой Азии. Для удобства расчетов при торговых сделках лидийцы ввели в обращение золотую чеканную монету – *статер*, на которой была изображена бегущая лисица – символ главного лидийского бога Бассарея. После завоевания Лидии Персией золотые монеты начали чеканить и в других странах Ближнего и Среднего Востока.

В Древнем Риме (по Плинию) золотые монеты начали чеканить в III в. до н.э. Само слово «монета» произошло от одного из эпитетов римской богини Юноны – Монета (советница), в храме которой был организован первый римский монетный двор.

Священным металлом, металлом бога Солнца считалось золото в империи инков. Известно, что потолок одного из храмов был весь усыпан ажурными золотыми звездами, золотыми стрекозами, бабочками, птицами, которые, словно невесомые, парили над людьми и были так великолепны, что их красота вызывала трепетное восхищение у всех, кто попадал в этот храм. Украшением Куско, одного из богатейших городов Перу, служил покрытый золотом храм Солнца. Стены и потолок центрального зала храма были отделаны золотыми листами, а на восточной стороне его сиял золотой диск-лик бога с глазами, выложенными из самоцветов. К храму примыкал золотой сад. Деревья, кустарники, птицы – все было искусно сделано из золота.

В XVII в. мировая добыча золота росла главным образом за счет Бразилии, где были открыты богатые россыпи. В 1-й половине XIX в. лидеры выдвинулась Россия в результате открытия и разработки россыпных месторождений Урала и Сибири.

На территории России добыча золота началась также в глубокой древности. Имеются археологические данные о золотом промысле на Алтае в середине IV тысячелетия до н. э. В Древней Руси золото для чеканки монет и изготовления украшений ввозилось из Византии. В начале XVII в. появились первые русские золотые монеты – гривенники и пятаки, выпущенные в обращение Василием Шуйским.

Первое русское золото стали добывать попутно при переработке серебряных руд: на Нерчинском заводе – с 1704 г., на Колывано-Воскресенском (Алтай) заводе – с 1729 г. В 1732 г. было открыто золото в медных рудах Воицкого рудника в Олонецком крае.

Официальной датой начала золотодобывающей промышленности в России считается 1745 г., когда было открыто Березовское золоторудное месторождение около г. Екатеринбург, эксплуатирующееся и в настоящее время.

В 1814 г. были открыты золотые россыпи на Урале и затем стали осваиваться многочисленные месторождения во всех районах Урала.

В XIX в. громадные запасы золота были обнаружены в Сибири – на берегах Лены. На Урале в 1842 г. в бассейне реки Миасс был обнаружен и самый большой в нашей стране самородок золота весом около 36 кг.

Открытие Л. И. Брусницыным в 1814 г. способа обогащения золотоносных песков и отмена государственной монополии вызвали бурный рост золотодобывающей промышленности во всех районах Урала, Западной Сибири (1827), Алтая (1830), Забайкалья (1832), Якутии (1840), Приамурья (1850) и Приморья (1870).

После 1850 г. произошло резкое снижение доли добычи русского золота в связи с открытием и разработкой Калифорнийских россыпей. Затем золото было найдено в Австралии, в Америке (Колорадо, Дакота, Невада).

К концу XIX в. мировой центр добычи золота переместился в Южную Африку, которая до сих пор остается основным поставщиком золота.

В XX в. мировая добыча золота развивалась неравномерно. После быстрого роста в начале века резкое падение добычи золота вызвала Первая мировая война. Уровень 1914 г. был достигнут только в 1934 г. с последующим подъемом до 1940 г. В связи со Второй мировой войной вновь последовало резкое падение и медленный рост производства золота до 1970 г.

В последующие годы мировая золотодобыча заметно снижается, но в конце XX-начале XXI в. наблюдается тенденция к ее повышению.

В настоящее время 1-е место в мире по добыче золота занимает ЮАР, 2-е – США, 3-е – Австралия, 4-е – Канада, на 5-е место вышел Китай.

Всего добыто золота с 1493 по 1999 гг. – 122 000 т. В 2003 г. выплавка и переработка золота составила 3,05 тыс. т.

По оценкам экспертов, мировое производство золота из коренных месторождений в 2005 г. вырастет до 2,571 тыс. т, а в 2010 г. – до 2,713 тыс. т за счет начала добычи на новых месторождениях в России, Австралии, Индонезии и ЮАР.

Официальная цена золота в январе 2004 г. выросла до \$428,2 за тройскую унцию и с тех пор снижается. В июне 2004 г. цена золота колебалась около \$386 за тройскую унцию. Предполагается, что в 2006 г. цена драгоценного металла может снизиться до \$375 за унцию, а в 2010 г. – до \$350 за унцию.

Минералы золота

Общее содержание золота в земной коре составляет около $5 \cdot 10^{-7}$ % по массе. В земной коре содержится золота в 20 раз меньше, чем серебра, и в 200 раз меньше, чем ртути. В морях и океанах содержится около 10 млрд т золота. Примерно столько же содержится золота в речных и подземных водах. Повышенное содержание золота обнаруживают в водах источников и рек, протекающих в золотоносных районах. Специалисты утверждают, что только река Амур, например, ежегодно выбрасывает в Тихий океан не менее 8,5 т драгоценного металла.

Известно более 20 достоверно установленных минералов золота, представленных *самородным золотом*; его *интерметаллическими соединениями* с Ag, Cu, Hg, Bi; *теллуридами* золота, золота и серебра, золота и меди, золота, свинца и меди; *сульфидами* и *селенидами* золота и серебра. Наибольшее число минеральных видов составляют *теллуриды* и *интерметаллические соединения* золота.

К числу минералов золота, часто встречающихся в различных типах золоторудных месторождений, принадлежат сплавы золота с серебром – *электрум* и теллуриды золота: *калаверит* – AuTe_2 , *креннерит* – $(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$, *сильванит* – AuAgTe_4 , *петцит* – $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}$.

Электрум – Au, Ag. Содержит 35-45 % Ag, имеет цвет от светло-желтого до серебряно-белого. Твердость по Моосу составляет 2-3, плотность – 12-15 г/см³. Встречается значительно реже, чем самородное золото совместно (в ассоциации) с серебросодержащими сульфидами.

Калаверит – AuTe_2 (Au – 43,6 %, Te – 56,4 %). Цвет изменяется от латунно-желтого до серебряно-белого. Твердость по Моосу составляет 2,5-3, плотность – 9,1-9,4 г/см³. Встречается в виде кристаллов, зернистых агрегатов, единичных мелких зерен в ассоциации с самородным золотом, электрумом, а также другими теллуридами. На месторождениях Криппл-Крик (США) и Калгурли (Западная Австралия) находится в ассоциации с креннеритом и сильванитом и является главным минералом Au.

Креннерит – $(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$ (Au – 32,99 %, Ag – 7,22 %, Te – 59,79 %). Цвет серебряно-белый, твердость по Моосу 2,5, плотность 8,62 г/см³. В золотосеребряных месторождениях представлен агрегатами мелких зерен, иногда в ассоциации с самородным золотом, теллуридами золота и серебра и сульфидами цветных металлов.

Сильванит – AuAgTe_4 (Au – 24,19 %, Ag – 13,22 %, Te – 62,59 %). Цвет в свежем изломе серебряно-белый, твердость по Моосу 2, плотность 8,07-8,24 г/см³. Образует разнообразные по форме, часто сдвойникованные кристаллы, дендритообразные выделения, зернистые агрегаты. Встречается совместно с другими теллуридами.

Петцит – $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}$ (Au – 42 %, Ag – 25,5 %, Te – 32,5 %). Цвет изменяется от свинцово-серого до стального серого, твердость по Моосу 2,5-3, плотность 9,1 г/см³. В виде зернистых агрегатов встречается в золотосеребряных месторождениях в сростании с гесситом и другими теллуридами.

К числу редких минералов золота относятся: *амальгама золота* – Au_2Hg_3 , *купроаурид* – AuCu_3 , *аурикуприд* – Au_2Cu_3 , *аргентокупроаурид* – $\text{Au}_{2,9}\text{Cu}_{1,2}\text{Ag}$, *мальдонит* – Au_2Bi , *ауростибит* – Au_2Sb_2 , *ютенбогардит* – Ag_3AuS_2 , *фишессерит* – Ag_2AuSe_2 , *мутмантит* – $(\text{Ag,Au})\text{Te}$, *костовит* – CuAuTe_4 , *монтбрейит* – Au_2Te_3 , *нагауит* – $\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te,Sb})_4\text{S}_{5-8}$ и др.

Месторождения золота формировались в разные геологические эпохи на разных глубинах – от десятков метров до 4-5 км от поверхности земли. Известны два источника концентрирования золота. Это *первичные (рудные, коренные)* или *гидротермальные* (образованные из горячих вод в земной коре) образования.

Коренные месторождения представлены жилами, системами жил, залежами и зонами прожилково-вкрапленных руд протяженностью от десятков до тысяч метров. Содержание Au в коренных золоторудных месторождениях обычно составляет 2-20 г/т, в комплексных – 0,06-0,5 г/т.

Крупные месторождения имеют запасы золота 50-100 т и более. Месторождение считается *промышленным*, если содержание золота в породе превышает 2 г на тонну.

Для получения всего одной унции (31,1 г) золота перерабатывается примерно 5 т золотоносной руды.

В коренных источниках наиболее распространенными формами являются свободное (самородное) видимое золото, сплав золота с серебром – электрум (AuAg), а также золотистое серебро – кюстелит (AgAu). Видимое золото чаще преобладает в малосульфидных золоторудных месторождениях.

Вторичные, или *россыпные* месторождения образовались в результате разрушения рудных (коренных) месторождений. В течение длительного периода истории земли горы разрушались, и вода уносила все, что не растворялось в реках. Одновременно тяжелые минералы отделялись от легких и скапливались в местах, где скорость течения мала. Так образовались россыпные месторождения с концентрацией относительно крупного золота.

Золото в таких залежах имеет абсолютно разные размеры в форме мелких неправильных зерен, пластинок, чешуек, губчатых, нитевидных, древовидных образований, искаженных кристаллов и т. д. Как правило, промышленные россыпи образуются относительно недалеко от коренных месторождений. Золото в россыпях обычно чище рудного и имеет более высокую пробу.

Главным и наиболее распространенным минералом золота является *самородное золото*.

Самородное золото концентрируется в *гидротермальных месторождениях* и представляет собой минерал, являющийся твердым раствором серебра в золоте, содержащим

до 43 % Ag, с примесями меди, железа, свинца, реже висмута, ртути, платины, марганца и других элементов. Оно служит основным источником добычи золота в рудных месторождениях.

В самородном состоянии золото встречается в природе главным образом в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц или содержащихся в кварцевом песке.

Постоянными примесями в самородном золоте являются Ag, Hg, Cu, Pd, реже Sb, Cd, Pt, образующие с ним ограниченные твердые растворы и интерметаллические соединения. Содержание Hg колеблется от 0,001 до 10 %. Максимальное количество Hg, зафиксированное в самородном золоте, составляет 19-20 %.

Твердый раствор Cu в золоте ограничен содержанием 0,5-4,0 %. Концентрация Pd в самородном золоте может составлять несколько процентов или доли процента. Распределение этих примесей в Au, как правило, равномерное, что отличает их от неравномерно распределенных примесей (включения в Au других минералов, присутствующих в руде и горной породе).

Для золоторудных месторождений, образовавшихся на небольших глубинах, обычно характерен неоднородный и в целом низкопробный состав золота (в основном за счет повышенной примеси Ag и иногда Hg). Более высокое содержание Ag, Cu, Hg, Pd в самородном золоте связано с присутствием интерметаллических соединений типа AuAg₃, Au₃Hg, Au₂Hg, Au₄Ag₃Hg₃, AuCu, AuCu₃, AuPd, (Cu,Pd)₃Au и др.

Самородное золото постоянно содержит в виде примесей серебро. Не считая разновидностей, концентрация серебра в самородном золоте (C_{Ag}) колеблется от долей процента до десятков процентов. Содержание Au в самородном золоте (C_{Au}), отнесенное к сумме содержания золота и серебра – $C_{Au}/(C_{Au}+C_{Ag})$, получило название *пробы золота*.

Известно также *медистое*, *палладистое* и *висмутистое золото*. Цвет самородного золота золотисто-желтый, при повышенном содержании меди появляется розоватый оттенок, при повышенном содержании серебра – бледно-желтый. Твердость по шкале Мооса – 2,5-3, плотность – 15,6-18,3 г/см³ (для чистого золота 19,3 г/см³). Хорошо ограненные кристаллы золота встречаются редко.

По размеру частиц самородное золото делится на *тонкодисперсное* (1-5 мкм), *пылевидное* (5-50 мкм), *мелкое* (0,05-2 мм) и *крупное* (более 2 мм) золото. Отдельные металлические обособления принято считать *самородками*.

Представление об их массе или размерах с течением времени меняется, например, в Большой Советской Энциклопедии 1954 г. самородком считаются зерна массой более 5-12 г и размером в поперечнике более 4-5 мм. В настоящее время самородком принято считать обособления, массой превышающие 1 г.

Самородки встречаются чаще в россыпях, чем в коренных месторождениях, на которые приходится не более 10 % общего количества находок. Масса наиболее крупных, уникальных самородков золота достигает десятков килограммов (табл. 11).

Самородки весом более 5-10 кг встречаются только в отдельных регионах мира. Прежде всего – это Австралия. Самый большой в мире самородок золота был найден в Австралии в 1872 г. на руднике Хилл-Энд. Самородок имел форму плитки длиной 144 см, шириной 66 и толщиной 10 см. Самородок был назван «Плита Холтермана», в крупной глыбе шиферного сланца содержалось около 82,11 кг чистого золота.

Находки самородков известны во многих районах Урала, Сибири, Якутии и Колымы. Самородок «Большой треугольник» проба 900,6, найденный в 1842 г. на Южном Урале, хранится в Алмазном фонде (г. Москва).

В 1967 г. на выставке Алмазного фонда было представлено около 100 уникальных находок общим весом более 200 кг. Среди самородков, находящихся в сокровищницах Алмазного фонда, золотые самородки «Верблюд» (9,2 кг), «Заячьи уши» (3,34 кг), «Мефистофель» (20 г) и другие (рис. 12, 13).

Таблица 11

Некоторые из крупнейших самородков мира

Место находки	Год находки	Масса, кг	Присвоенное название
США, Калифорния	1873	108,8	без названия
Австралия, Южный Уэльс	1872	100/(275)	«Плита Холтермана»
Австралия, район Балларата	1869	95,2; 71; 69,6	«Желанный незнакомец»
США, Калаверас	1954	72,9	без названия
Япония, о-в Хоккайдо	1901	71	«Японец»
Австралия, район Балларата	1858	69	«Желанный»
Австралия, шт. Виктория	1870	60,7	без названия
США, Калифорния	1869	58,9	«Монументаль-1»
Австралия, шт. Виктория	?	44,7	«Леди Хотэм»
США, Калифорния	1954	36,3	«Оливер Мартин»
Россия, Урал	1842	30,6	«Большой треугольник»
Австралия, Виктория	1855	28,6	«Цапля»
Россия, Алтай	1904	24,9	без названия
Западная Австралия, Лондондерри	1894	24,1	«Большой Бэн»
Австралия, Виктория	1980	24	«Рука судьбы»
Россия, Урал	1936	23,6	«Тыелгинские» (2 куска)
Россия, Колыма	1961	16,8	«Золотой великан»
Россия, Якутия	1933	16	«Радостный»



Рис. 12. Самородок «Верблюд»; самородок комковидно-удлиненной формы с хорошо обработанной поверхностью; самородок «Шагреновая поверхность»



Рис. 13. Самородок «Такса» (структура почковидная с включениями кварца и карбоната); самородок «Заячьи уши»; самородок «Мефистофель»

Крупные месторождения золота находятся в Южной Африке, на Аляске, в Канаде и Австралии. Крупнейшими в мире открытыми месторождениями золота и никеля считаются прииски в районе Калгурли. Самым мощным месторождением золота является бассейн Витватерсранд (ЮАР).

Золото добывается в 41 стране. Самыми крупными золотодобывающими странами всегда считались ЮАР, бывший СССР, США, Канада, Австралия. Недавно были открыты богатейшие запасы золота в Калимантане (Индонезия).

К основным золотосодержащим районам России относятся **Урал, Западная Сибирь, Якутия-Саха, Дальний Восток и Забайкалье, Магаданская и Читинская области.**

Способы добычи золота в основном зависят от характера месторождений и мощности залегания золота. Основное количество золота добывается из рудных месторождений. Кроме добычи из рудных и россыпных месторождений золото добывают и попутно. Попутной считают добычу золота, находящегося в незначительных концентрациях пород разрабатываемых месторождений, например, цветных металлов. Попутная добыча золота из руд цветных металлов занимает все больший процент в общем объеме добычи золота.

Золото добывают (в основном) на золотых приисках, но его получают также и при рафинировании недргоценных металлов (меди, никеля и др.) в качестве побочного продукта. Значительно больше золота, чем его было добыто за всю историю человечества, содержится (во взвешенном состоянии) в водах Мирового океана.

Получение золота и его аффинаж

Природное золото никогда не бывает чистым. Извлеченное из различных источников (руд, россыпей, попутно), оно содержит множество примесей и является исходным продуктом для получения чистого золота. Продукцию приисков принято называть *шлиховым золотом*. Чистота шлихового золота различна и может колебаться от 500-й до 970-й пробы, т.е. от 50 до 97 % чистого золота в металлической массе. Поскольку шлиховое золото состоит из частиц разной пробы и разного содержания, оно требует очистки от примесей до однородно высокой чистоты.

Из россыпных месторождений золото можно извлечь *отмучиванием*, основанным на большой разности плотностей золота и пустой породы. Этот способ, применявшийся уже в глубокой древности, сопряжен с большими потерями. Он уступил место *амальгамации*, известной уже в I в. до н. э. и применявшейся в Америке начиная с XVI в., в настоящее время практически не используемой, и *цианированию*, получившему широкое распространение в Америке, Африке и Австралии в 1890-х гг.

Извлечение золота из песков россыпных месторождений сводится к предварительному разрыхлению с последующей промывкой на шлюзе, представляющем собой наклонный желоб, покрытый перфорированными стальными листами, деревянными трафаретами или пеньковыми коврами, на которых задерживаются частички золота при промывке водой золотосодержащих песков. Более совершенными способами являются: отсадка, производимая с помощью отсадочных машин, и добыча при помощи драг – сложных агрегатов, в которых совмещаются добыча и извлечение золота.

В конце XIX – начале XX вв. основным источником золота стали коренные месторождения. При добыче золота из руд их предварительно подвергают *дроблению* и *измельчению*. Из измельченного материала золото извлекают либо непосредственно, либо после *гравитационного* и *флотационного обогащения*.

Из полученного концентрата извлекают золото раствором цианида калия или натрия. Метод добычи золота из руд с помощью растворов цианидов калия или натрия был разработан в 1843 г. русским инженером П.Р. Багратионом. Он принадлежит к *гидрометаллургическим методам* получения металлов и в настоящее время наиболее распространен в металлургии золота.

Чаще всего применяется раствор цианида натрия (NaCN), в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:
 $4\text{Au} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$. Из полученного раствора золото выделяют

цинком: $2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$. Освобожденное золото обрабатывают для отделения от него цинка разбавленной серной кислотой, промывают и высушивают. Дальнейшая очистка золота от примесей (главным образом от серебра) производится обработкой его горячей концентрированной серной кислотой или путем электролиза.

Использование драгоценных металлов в качестве валютных ценностей и для приготовления сплавов требует от них высокой чистоты. Это достигается путем *аффинажа* (очистки, рафинирования) на специальных аффинажных предприятиях. Методы аффинажа зависят от характера исходного продукта и требуемой чистоты золота.

Весь золотосодержащий металл, подготовленный для аффинажа, подвергают приемной плавке, для того чтобы в полученном слитке определить содержание золота, других примесей и выбрать метод очистки. Наиболее высокая степень очистки достигается *электролитическим* методом. Для очистки золота электролизом (способ Э. Вольвилла, 1896) аноды, отлитые из нечистого золота, подвешивают в ванне, содержащей солянокислый раствор AuCl_3 , катодом служит лист чистого золота. При прохождении тока примеси выпадают в осадок (анодный ил, шлам), а на катоде отлагается золото чистотой не менее 99,99 %.

Чистое золото – понятие условное, степень чистоты выражается пробой 999; 999,9 и т. д., 1000-й пробы нет. Золото, как и все металлы, маркируется. Марка чистого золота Зл 999 означает, что в его составе золота (Зл) 99,9 %, остальное примеси. В качестве примесей – свинец, железо, сурьма, висмут, медь, серебро в допустимых пределах.

При производстве полуфабрикатов (полосы, проволока и др.) из чистого золота используют слитки различной массы, выпускаемые аффинажными заводами. Степень чистоты по специальным техническим условиям может достигать 99,9999 %.

Выбор технологического процесса и металлургического оборудования определяется свойствами сплава, номенклатурой и сортаментом полуфабрикатов. Одним из решающих факторов выбора оптимального варианта плавки и литья слитков являются литейные свойства сплавов, определяющую роль в которых играют склонность к зональной ликвации, температурный интервал кристаллизации и прочностные свойства в интервале температур затвердевания слитка. Наиболее эффективным способом получения слитков из сплавов золота является метод *непрерывного литья в водоохлаждаемые кристаллизаторы* или *бесслитковая прокатка* – метод литья с последующей деформацией.

Основная масса чистого золота идет на составление сплавов, используемых для производства ювелирных изделий (табл. 12), монет и медалей; зубных протезов; сусального золота; декоративных гальванопокрытий. Используется также золото для нужд электронной промышленности, приборостроения и др.

Таблица 12

Баланс мирового предложения и спроса на золото

Показатель	Год			
	1995	1996	1999	2003
Предложение, т	3627	3510	4254	3822
Спрос ювелирной промышленности, т	2780	2837	3328	2917
Среднегодовая цена золота, долл. США/унция	384,1	387,9	331,3	355,1

Основные свойства золота

Химические свойства золота

В периодической системе Д. И. Менделеева золото находится в одной группе с серебром и медью, но его химические свойства гораздо ближе к химическим свойствам металлов платиновой группы. Электродный потенциал пары Au равен 1,5 В. Как благородный металл золото химически мало активно. На воздухе оно не претерпевает изменений. Природное золото

в нормальных условиях инертно по отношению к большинству органических и неорганических веществ.

Золото не растворяется в щелочах и органических кислотах, в большинстве минеральных (серной, соляной, азотной, плавиковой) кислот, за исключением горячей селеновой кислоты H_2SeO_4 . На золото не действуют разбавленные и концентрированные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Но в присутствии таких окислителей, как двуокись магния, хлористое железо и медь, а также под большим давлением и при высокой температуре в присутствии кислорода золото растворяется в HCl . Так же легко растворяется золото в смеси соляной и азотной кислот (царская водка): $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, а также в смесях минеральных кислот: серной с азотной, марганцовой с серной и растворе хлорида натрия в азотной кислоте.

Золото растворяется в хлорной воде и в аэрируемых растворах цианидов щелочных металлов. Ртуть растворяет золото, образуя амальгаму, которая при содержании более 15 % Au становится твердой.

С сухими галогенидами при обычных условиях золото не реагирует; с кислородом, водородом, азотом и углеродом не соединяется вплоть до температуры плавления. Соединения золота химически неустойчивы, и большинство из них разлагается при нагревании, а некоторые – на свету. Золото склонно к образованию комплексных соединений. В соединениях валентность Au равна единице или трем.

Золото образует два оксида – оксид золота (I), или закись золота – Au_2O , фиолетовый порошок, образующийся при нагревании гидрата закиси AuOH , и оксид золота (III), или окись золота – Au_2O_3 , черно-бурый порошок, получающийся при нагревании гидроксида $\text{Au}(\text{OH})_3$. Более устойчивы соединения, в которых Au имеет степень окисления +3.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота. Восстановителями могут быть водород под большим давлением, металлы, стоящие в ряду напряжений до золота, перекись водорода, двуххлористое олово, серноокисное железо, треххлористый титан, окись свинца, двуокись марганца, перекиси щелочных и щелочно-земельных металлов. Для восстановления золота используют различные органические вещества: муравьиную и щавелевую кислоты, гидрохинон, гидразин, метол, ацетилен и др.

Сильные кислоты не воздействуют на сплавы 750-й пробы. Сплавы 585-й пробы являются довольно стойкими, сплавы 375 и 333-й проб сильно подвержены воздействию кислот.

Ювелирные изделия в процессе эксплуатации не подвержены воздействию агрессивных коррозионных сред, и практически сплавы 585-й пробы или более высокой пробы не вызывают проблем связанных с коррозией. Однако когда сплавы 585-й пробы подвергаются воздействию серных соединений, в особенности газов, присутствующих в атмосфере промышленных предприятий, таких как, например, сернистый водород (H_2S), они могут окисляться, особенно если изготовлены методом пластической деформации в холодном состоянии без конечного отжига или упрочнения старением.

Физико-механические свойства золота

Золото – ярко-желтый блестящий металл. При нагревании слитка из чистого золота происходит процесс окисления и золото принимает красноватый оттенок – или, как раньше говорили, червонный. Издавна в России это было индикатором чистоты сплава (при нагревании чистого по составу сплава происходило превращение ярко-желтого золота в червонное золото, добавка малейшего количества примесей приводила к потере эффекта).

Золото имеет гцк решетку и не претерпевает аллотропических превращений вплоть до температуры плавления (1063°C). Плотность золота равняется $19,32 \text{ г/см}^3$. Теплопроводность золота (λ) при 20°C составляет $420 \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$ и мало меняется с повышением температуры. При низких температурах наблюдается максимум теплопроводности при 10 К. Тепло- и электропроводность у золота ниже, чем у меди. Золото технической чистоты (табл. 13) в отожженном состоянии имеет невысокую прочность ($\sigma_{\text{в}}=120\text{-}130 \text{ МПа}$) и твердость (18,5 НВ).

Химический состав золота (ГОСТ 6835-2002)

Марка	Химический состав, % по массе						
	Au, не менее	Примеси, не более					
		Pb	Fe	Sb	Bi	Cu	Ag
Зл 99,99	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,007	0,008
Зл 99,9	99,90	0,003	0,035	0,002	0,002	0,012	0,020

Золото имеет высокую отражательную способность, хорошо полируется и обладает высокой пластичностью (относительное удлинение $\delta=30-50$ %, сужение площади поперечного сечения $\psi=90$ %) – прокатывается в листы толщиной до 0,0001 мм. Один грамм Au можно вытянуть в виде проволоки на длину в 3,5 км, расплющить до толщины 0,000127 мм.

Цветовая характеристика золотых сплавов

Цветовая диаграмма системы Au–Ag–Cu была разработана Й. Лейзером на основе визуальной оценки образцов сплавов этой системы. В последние годы для объективной оценки цвета золотых сплавов применяют *методы колориметрии* по системе МКО (Международной комиссии по освещению).

Наиболее насыщенным цветом обладает золото. Насыщенность цвета золота при его легировании быстро падает, особенно при введении меди. Меньше падение насыщенности цвета при легировании серебром, что явно проявляется при сравнении сплавов 958-й пробы. Отмечается падение насыщенности цвета со снижением пробы сплавов золота, хотя двойные сплавы Au–Cu 750, 855, 375 и 333-й проб очень близки по цветности. Разница в цвете становится заметной при легировании их серебром.

По цветовому тону все сплавы тройной системы Au–Ag–Cu располагаются в интервале от 589 нм (желто-оранжевый цветовой тон меди) до 570 нм (бинарные сплавы 750 и 583-й проб с серебром зеленовато-желтого тона). На сплавах 750-й пробы удается получить наиболее необычные тона зеленоватого оттенка. С уменьшением пробы резко снижается насыщенность в области двойных сплавов системы Au–Ag, что приводит к получению обесцвеченных сплавов при содержании свыше 60 % Ag.

Если для изготовления золотых сплавов различных проб берутся три основных металла (Au, Ag, Cu), цвет каждого сплава более или менее пропорционален содержанию этих металлов.

При добавлении Ag в Au сплав имеет тенденцию к приобретению зеленоватых оттенков, не становясь светло-желтым. Однако эти оттенки трудно заметить, не произведя прямого сравнения с желтым или красным золотом. Измерение цвета, произведенное при помощи специальных инструментов, показывает, что легкий голубой оттенок присутствует в чистом Ag, и, возможно, это объясняет желто-зеленый оттенок золотого сплава.

Единственно известный пример изменения цвета металлического сплава, который невозможно предусмотреть, основываясь на базовой системе сплава, – добавление цинка или алюминия в медь. Получаемые сплавы – желтые вместо ожидаемых розовых. В данном случае появляется характерный цвет латуни. Данный феномен окрашивания используется при составлении сплавов золота 375-й пробы. При содержании 37,5 % Au, придающего желтый цвет, сплавы 375-й пробы, которые содержат только Cu и Ag, имеют бледно-желтый или желто-розовый цвет.

Однако если в сплаве присутствует цинк, возможность меди придавать сплаву розовую окраску уменьшается и в итоге получается более красивый желтый цвет. Так, стандартный сплав золота с пробой 9 карат (375-й пробы), известный на английском рынке как сплав DF, содержит 7,5 % цинка. В сплавах желтого золота с пробой 9 карат можно заменить все сере-

бро цинком, который придаст цвет, аналогичный DF, однако качество этих сплавов станет заметно ниже.

Голубое, черное и фиолетовое золото

Голубое, черное и фиолетовое золото создается или на основе интерметаллических соединений или специальными покрытиями, придающими специфический цвет. Золото на основе интерметаллических соединений не является сплавом и представляет значительные сложности при обработке. Интерметаллические соединения золота с рубидием имеют темно-зеленый цвет, золота с индием – голубой, а золота с алюминием – пурпурно-фиолетовый. Все эти соединения, внешне металлические, имеют фиксированный состав и высокую хрупкость.

Во многих старинных книгах *голубое золото* определяется как сплав железа и золота с пробой 18 карат (750-й пробы). В действительности это определение не является полным. Последние исследования показали, что этот сплав имеет выраженный белый цвет. В Франции в XVIII в. железо использовалось для создания различных типов белого золота. Голубой оттенок этих сплавов может быть вызван образованием на поверхности сплава пленки окисла железа, который подобен голубому оттенку закаленного железа. Этот сплав может иметь те же характеристики, что и сталь, и может даже покрываться ржавчиной.

Корпус часов из голубого золота изготавливается по различным технологиям, например, можно покрыть золото голубым прозрачным лаком. Другой процесс, более технологичный, состоит в никелировании золотого корпуса и химической окраске никеля или во введение атомов кобальта в поверхностный слой золотого сплава, что также должно придавать голубой оттенок поверхности.

На сегодняшний день голубое золото остается мифом, и Британский пробирный комитет (British Assay Offices) не разрешает использование термина «голубое золото», так как никто еще не в состоянии произвести золотой сплав, который действительно был бы голубым.

Золото голубого цвета, созданное на основе интерметаллических соединений $AuIn_2$, имеет ярко-синий цвет, а на основе $AuGa_2$ – бледно-синий.

Фиолетовое, или *аметистовое золото* получают при сплавлении 75 % Au и 25 % Al. Получаемый продукт имеет очень красивый фиолетовый цвет и также не является сплавом и не имеет многих свойств, присущих металлам. Это золото быстро окисляется, с трудом обрабатывается, очень хрупко, и хотя имеет стандартную пробу 18 карат, вследствие разности атомных масс золота и алюминия атомы алюминия присутствуют в нем в двойном количестве по отношению к золоту.

Различные типы *черного золота* имеют черную пленку, состоящую в основном из окислов меди и никеля, или, в некоторых случаях, нанесенное на поверхность металла гальваническое покрытие из мельчайших частиц золота. Эти частицы меньше длины волны света и не могут отражать его, и поэтому поверхность кажется черной. Пленка очень непрочна и может использоваться только там, где она защищена от любого касания. Если соблюдаются соответствующие условия, можно получить черную бархатную поверхность, удивительно контрастирующую с полированным золотом.

Влияние обработки на цвет сплава

Цвет поверхности сплавов может отличаться от цвета, создаваемого химическим составом сплава, что является следствием термической обработки. Сплавы, за исключением золото-серебро и золото-палладий, всегда содержат металлы окисляемые, в особенности в случае нагрева при отжиге и плавке. Сплав с медью, окисляясь, приобретает красный или черный цвет и чернеет тем больше, чем больше в нем содержание Cu при прочих равных условиях. Чтобы исключить такие изменения, используют борную кислоту, буру, защитную атмосферу.

Для удаления поверхностного слоя применяется отбеливание водным раствором серной кислоты. Кислота растворяет окислы цинка, кадмия, никеля, и вследствие этого поверхност-

ный слой сплава приобретает химический состав, который отличается от состава сплава. Следовательно, можно менять цвет поверхностного слоя, повторяя нагрев и отбеливание.

Из-за неравномерности нагрева отдельных участков сплава цвет поверхности может изменяться от участка к участку, что объясняется большей окисляемостью участков с высокой температурой.

На цвет поверхности может влиять и способ охлаждения сплава. Отожженный и охлажденный в воде розовый сплав становится менее розовым, и наоборот, при охлаждении в спирте становится более розовым. Первоначальный цвет сплава может быть восстановлен механической финишной обработкой.

Влияние легирующих элементов и примесей на свойства сплавов золота

В состав золотых сплавов в качестве легирующих компонентов могут входить: серебро, медь, никель, палладий, платина, цинк и кадмий. Каждый из компонентов по-своему влияет на свойство сплава.

Серебро придает золотому сплаву мягкость и ковкость, понижает температуру плавления и изменяет цвет золота. С увеличением содержания серебра цвет сплавов изменяется от желтого к светлому. При содержании серебра до 30 % цвет сплава зеленовато-желтый, до 50 – желто-белый, до 60 – почти белый и при 65 % желтый цвет сплава полностью исчезает.

Сплавы золото-серебро хорошо поддаются механической обработке и представляют собой непрерывный ряд твердых растворов этих металлов друг в друге. Легирование золота серебром оказывает по сравнению с другими легирующими элементами наименьшее влияние на прочностные характеристики золотых сплавов (рис. 14).

Медь повышает твердость золотого сплава, сохраняя ковкость и тягучесть. При повышении содержания меди сплав постепенно приобретает красноватые оттенки и при содержании 14,6 % Cu становится ярко-красным. Недостатки легирования медью заключаются в том, что медь понижает антикоррозионные свойства сплава и при большом ее содержании поверхность сплава темнеет.

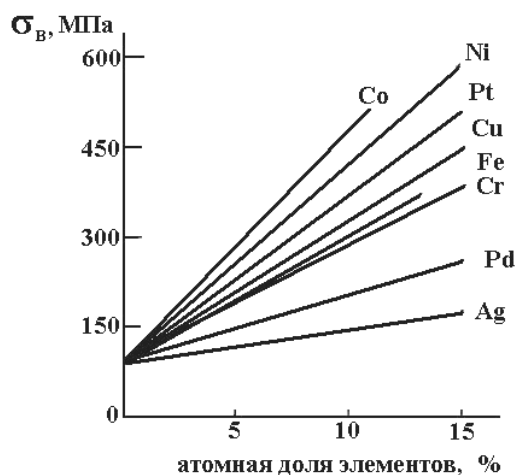


Рис. 14. Влияние различных металлов на прочность золотых сплавов

Сплавы золото-медь представляют собой непрерывный ряд твердых растворов только при высокой температуре, при 425-450°C из твердых растворов, содержащих 50 и 75 % меди, выделяются химические соединения $AuCu_3$ и $AuCu$. В результате этого уменьшается пластичность сплавов, что ведет к образованию трещин при прокатке. Закалка таких сплавов в воде улучшает их обрабатываемость.

Никель и золото обладают неограниченной растворимостью в жидком, а при высоких температурах и в твердом состоянии. *Сплавы системы золото – никель* имеют гцк решетку. Легирование золота никелем приводит к повышению твердости. Никель хорошо растворяется в меди, в серебре практически нерастворим. Никель входит в состав белого золота системы Au–Cu–Ni–Zn. Для придания сплаву белой окраски достаточно, как правило, содержания в сплаве от 10 до 14 % Ni. Максимум белой окраски достигается при 17 % никеля. Белое золото с никелем очень твердое, и его обработка затруднена. При отжиге сплав легко окисляется.

Палладий и золото обладают неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии. Максимальную твердость (600 МПа) имеет сплав, содержащий 85 % палладия. Палладий повышает температуру плавления золотого сплава и резко изменяет его цвет – при содержании в сплаве 10 % палладия слиток окрашивается в белый цвет.

Золото с добавками палладия (белое золото) превосходит по своим свойствам сплавы золота с никелем и является более благородным. Белое золото на основе палладия дороже, чем на основе никеля, однако при этом оно имеет ряд преимуществ: обладает более высокой пластичностью, чем сплавы, легированные никелем; имеет лучший блеск; белый цвет более устойчив при нагреве. Применение палладия значительно улучшает технологические свойства сплава, придает ему высокую ковкость; изделия не тускнеют, обладают хорошими декоративными свойствами, имеют невысокую стоимость.

Платина. *Сплавы Au–Pt*, содержащие от 25 до 80 % Pt, образуют смеси двух твердых растворов. Твердость сплавов возрастает с увеличением количества платины. Так, при содержании 20 % Pt твердость составляет 400 МПа, при 50 % – 800 МПа и при 80 % достигает максимального значения в 1280 МПа, после чего твердость снижается.

Платина окрашивает золото в белый цвет интенсивнее палладия, желтизна теряется уже при содержании в сплаве 8,4 % платины, резко повышается температура плавления сплава. При повышении количества платины до 20 % увеличивается упругость сплава.

Сплавы золото-платина-палладий, содержащие до 40 % Pd, представляют собой механическую смесь палладия и твердых растворов золота в платине. Сплавы с содержанием палладия более 40 % – однородные твердые растворы, обладающие высокой твердостью.

Сплавы золото-палладий-серебро образуют ряд непрерывный твердых растворов, обладают высокой пластичностью и неокисляемостью, имеют красивую окраску.

Цинк. Растворимость цинка в металлах тройной системы составляет в золоте до 4 %, в серебре до 20 % и в меди до 40 %. Чистое золото образует уже с 5 % Zn хрупкое соединение Au₃Zn, которое в тройном сплаве из-за растворимости цинка в меди не образуется. Добавка нескольких десятых процента цинка в расплав системы Au–Ag–Cu перед разливкой оказывает раскисляющее действие и повышает жидкотекучесть сплава.

Благодаря добавкам цинка к сплавам золота красноватого цвета последние приобретают желтоватый цвет. Небольшие добавки цинка значительно сужают область плавления тройного сплава Au–Ag–Cu. Введение Zn в сплавы белого золота системы Ag–Cu–Ni делает их технологичнее, снижает температуру плавления, уменьшает твердость.

Кадмий. Золото растворяет в себе в твердом состоянии до 20 % кадмия, серебро – свыше 30 %, медь практически не растворяет кадмий. Благодаря добавкам кадмия сплавы Au–Ag зеленого цвета приобретают более интенсивную окраску, поэтому кадмий используется для приготовления сплавов «зеленого золота». Кадмий еще более, чем цинк, понижает область плавления тройной системы. Совместное введение цинка и кадмия существенно понижает температуру плавления тройной системы.

Цинк и кадмий – важнейшие присадочные материалы, используемые для изготовления припоев благородных металлов. Однако при введении в сплавы золота более 4 % Zn и 20 % Cd при открытой плавке и разливке на воздухе они образуют окислы, которые прочной пленкой покрывают слиток и при деформации приводят к шиферному излому.

Алюминий действует и как легирующий элемент (растворяется в сплаве), и как раскислитель (очищает металл от газов и закиси меди). Поскольку в результате раскисления в сплаве остается окись алюминия Al_2O_3 , поверхность металла ухудшается уже при 0,01 % Al, а при 0,05 % Al прокат имеет значительные дефекты поверхности. Предельно допустимое содержание алюминия в сплаве ЗлСрМ583-80 равно 0,005 % по массе, что соответствует максимальному фактическому содержанию алюминия в металле централизованной поставки.

Из-за присутствия в сплаве незначительного количества алюминия прочность и склонность к потускнению сплавов с низким содержанием золота увеличивается. Однако как только количество Al превысит растворимость его в серебре и меди, образуется фиолетовое хрупкое соединение $AuAl$ – «аметистовое золото». При переплавке может образоваться окись алюминия Al_2O_3 , которая также делает сплав непригодным к обработке.

Олово. Сплавы Au–Ag–Cu могут растворить в себе без заметного вреда до 4 % олова. Хрупкость сплавов золота из-за загрязнения их оловянными припоями возникает вследствие присутствия в припое свинца, а не олова. Если количество олова превышает 4 %, то образуется окись олова, которая при затвердевании располагается по границам зерен и делает сплав хрупким, также ухудшается качество поверхности металла. Установленный предел содержания в сплавах – 0,005 % по массе.

Железо. Из-за высокой температуры плавления и легкой окисляемости железные и стальные частицы, попавшие в сплав золота, присутствуют в нем в виде инородных включений. Эти включения не оказывают какого-либо влияния на свойства сплава при обработке давлением, но значительно ухудшают обрабатываемость металла при резании и доводочных операциях. Поэтому содержание железа в золотых сплавах, применяемых в ювелирной промышленности, не должно превышать 0,18 %.

Загрязнение золотых сплавов может происходить различным путем: исходными компонентами, тиглями, окружающей атмосферой. В ювелирном производстве легко внести загрязнения, используя тигли, в которых ранее производилась плавка других сплавов.

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

При взаимодействии с элементами тройной системы Au–Ag–Cu *кремний* растворяется только в меди. С золотом кремний образует эвтектику с температурой плавления $730^{\circ}C$, содержащую 17,4 % Si. Кремний повышает твердость и хрупкость золота, затрудняет обработку сплавов давлением. При введении 0,008 % Si пластичность сплава ЗлСрМ583-80 резко снижается по сравнению с исходными значениями: относительное удлинение – на 40 %, глубина вытяжки и количество перегибов – в 2-3 раза. Поэтому содержание кремния в сплаве ЗлСрМ583-80 ограничивают значением 0,003 % по массе, т.е. верхним пределом содержания его в партиях централизованной поставки.

Загрязнение *свинцом* вызывает наибольшее количество нежелательных последствий. Присутствие свинца даже в небольших количествах, например, 0,05 %, делает золотые сплавы хрупкими и непригодными к обработке (хрупкость при холодной обработке). В некоторых случаях металл может быть частично обрабатываемым, дефекты в нем проявляются при последующей обработке – отжиге или пайке (хрупкость при горячей обработке). Это связано с тем, что свинец образует интерметаллическую фазу Au_2Pb , которая плавится при $327^{\circ}C$.

Причинами появления свинца в сплаве может быть использование легирующих элементов или раскислителей, которые содержат незначительное количество свинца, часто причиной появления свинца в сплавах является использование в возвратном цикле отходов, содержащих припой, загрязненный свинцом.

Присутствие даже небольшого количества *висмута* приводит к образованию легкоплавкого ($t_{пл}=373^{\circ}\text{C}$) и необычайно хрупкого соединения Au_2Bi , которое при кристаллизации выделяется по границам зерен и вызывает в металле явления хладно- и горячеломкости. Такое же вредное влияние (выделение хрупких интерметаллидов по границам зерен) оказывает *теллур*, его содержание в сплавах не должно превышать 0,01 %.

Золото создает с *сурьмой* только одно химическое соединение – AuSb_2 (55,26 % Sb), образующееся по перитектической реакции при 460°C и вступающее в эвтектическую реакцию с золотом при 380°C . В эвтектике содержится 25 % Sb. Присутствие небольших количеств сурьмы резко снижает пластичность золота. Содержание висмута и сурьмы в сплавах золота, применяемых для изготовления ювелирных изделий, не должно превышать 0,005 %.

Сера попадает в сплавы золота при плавке и отжиге под слоем древесного угля, содержащего серу, из загрязненного сернистыми соединениями городского воздуха, а также при пайке изделий в гипсовых формах. Остатки серной кислоты после травления при отжиге и пайке, разлагаясь, тоже приводят к загрязнению сплава серой.

Растворяясь в расплавах золота, серебра и меди, сера нерастворима в этих металлах в твердом состоянии. При затвердевании сера выделяется из расплава в виде газообразного соединения. Поэтому расплав золота 585-й пробы, обогащенный серой, при затвердевании «кипит» даже при наличии 0,02 % серы. Полученный слиток характеризуется наличием газовой пористости и для прокатки непригоден.

С золотом сера не взаимодействует, однако она активно реагирует с легирующими элементами: серебром, медью, никелем и палладием. С серебром и медью сера образует твердые сульфиды, которые располагаются по границам и внутри зерен, охрупчивая основной металл. Белое золото (с никелем и палладием) и содержащие палладий сплавы золота очень чувствительны к примесям серы. Сера в количестве нескольких сотых долей процента в никель- и палладийсодержащих сплавах золота делает их полностью непригодными для обработки давлением.

Никель и палладий образуют с серой хрупкие и легкоплавкие сульфиды Ni_3S_2 и Pd_4S , которые делают сплавы красно- и хладноломкими. Кроме того, эти соединения образуют легкоплавкие эвтектики. Так, например, никель с сульфидом никеля Ni_3S_2 при содержании серы менее 0,05 % образует эвтектику, имеющую температуру плавления 645°C . Сплавы золота с содержанием никеля более 1 % очень чувствительны к примесям серы, и при обработке их необходимо тщательно избегать контакта с серой. Палладий при 600°C образует эвтектику с сульфидом палладия Pd_2S , которая располагается по границам зерен. Наличие в сплаве серебра приводит к образованию сульфида $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ ($t_{пл}=940^{\circ}\text{C}$), который при 700°C образует с сульфидом серебра эвтектику.

Во избежание попадания серы в сплав белого золота плавку проводят в корундовых тиглях, а не графитовых. В сплаве ЗлСрМ585-80 содержание серы также необходимо ограничить 0,005 % по массе.

Фосфор применяется в виде фосфористой меди для раскисления металла при выплавке сплавов золота. Как и кремний, фосфор растворяется только в меди, практически не растворяясь в золоте и серебре. С легирующими элементами фосфор образует хрупкие соединения (Ag_2P , Cu_3P и Ni_3P), которые с Ag, Cu и Ni образуют легкоплавкие эвтектики.

Действуя как раскислитель, фосфор повышает пластичность сплавов золота. Избыточный фосфор, располагаясь по границам зерен в виде фосфидной эвтектики, приводит к разрушению металла при нагреве выше температуры ее плавления (например, при нагреве под пайку до 800°C). В сплаве ЗлСрМ585-80 при содержании фосфора до 0,03 % по массе сохраняется хорошая поверхность проката, но по границам зерен появляются выделения эвтектики, поэтому в сплаве ЗлСрМ585-80 рекомендуется ограничить содержание фосфора (0,01 %).

Влияние газов на свойства сплавов золота

Встречающиеся при плавке газы (кислород, водород, углеводороды, азот, моно- и диоксид углерода, сернистый газ, пары воды, образующиеся при попадании водорода в кислородосодержащий раствор) в чистом золоте не растворяются. Попадая в расплав, они становятся причиной получения пористых слитков или образуют химические соединения с легирующими элементами золотых сплавов, значительно снижая пластичность сплава.

При отжиге деформированных слитков, содержащих газы и раковины, на поверхности проката появляются вздутия поверхностного слоя (дефекты, аналогичные «дутому» серебру). **Для получения сплавов с повышенными технологическими и механическими свойствами содержание кислорода в сплавах не должно превышать 10^{-3} % по массе.** Отношение сплавов системы Au–Ag–Cu к кислороду при отжиге определяется их составом.

Обедненные золотом сплавы 333 и 375-й проб при высоких температурах окисляются так же, как и сплавы Ag–Cu. Сплавы с большим содержанием серебра имеют значительную зону внутреннего окисления; у красноватых сплавов, обогащенных медью, превалирует внешнее поверхностное окисление. У сплавов, содержащих более 50 % Au, при большом содержании серебра окисление при отжиге незначительное, в то время как при отжиге сплавов такой же пробы с большим содержанием меди могут появиться внутренние оксидные зоны. Сплавы золота 750-й пробы имеют наименьшую склонность к окислению. При отжиге образуется лишь тонкий оксидный слой на поверхности металла, легко удаляющийся травлением.

Сплавы золота

Среди двухкомпонентных сплавов золота в ювелирной промышленности встречаются сплавы системы *золото – медь* и *золото – серебро*.

Сплавы системы золото – медь

Золото и медь обладают неограниченной растворимостью в жидком, а при высоких температурах и в твердом состоянии, т.е. при определенных температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Кривые ликвидуса и солидуса в системе Cu–Au имеют касание и проходят через минимум при 910°C и 56,3 % Au [Хансен, Андерко, 1962]. Ниже этих температур до примерно 400 °C расположена область существования неупорядоченного α -твердого раствора с гцк решеткой.

При понижении температуры ниже 400°C при определенных атомных соотношениях Au и Cu происходит упорядочение твердого раствора. Процесс упорядочения происходит путем зарождения и роста новых фаз – интерметаллических соединений Курнакова: Cu₃Au, CuAu и CuAu₃ в результате перегруппировки атомов меди и золота при одновременном изменении типа существующей гцк решетки. Возникновение сверхструктуры может привести при медленном охлаждении или термообработке к значительному повышению твердости и прочности.

Система Au–Cu охватывает сплавы красного цвета, которые содержат в качестве добавки только чистую медь. В процессе литья и плавки сплавов этой системы необходимо учитывать наличие температурного минимума между сплавами, содержащими от 15 до 30 % Cu и плавящимися при температуре около 900°C. При изготовлении изделий из сплавов, содержащих от 25 до 50 % Cu, необходимо учитывать, что они лежат в области дисперсионного твердения. Если такие сплавы после литья или отжига должны быть мягкими, то старение предотвращается закалкой в воде или спирте. Если изделие должно оставаться твердым, то после отжига его следует подвергнуть выдержке при более низкой температуре.

Под действием сильных кислот, особенно азотной кислоты, сплавы, содержащие меньше 65 % Au, разрушаются. При более высоком содержании золота этого не происходит. Все

сплавы растворяются в царской водке. Сплавы, содержащие менее 50 % Au, заметно тускнеют на воздухе. С помощью сульфида калия их можно окрашивать в черный цвет.

Сплавы системы золото – серебро

Диаграмма состояния системы Au–Ag представляет собой диаграмму с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях (рис. 15). Кривые ликвидуса и солидуса в этой системе близки, и интервал кристаллизации сплавов в средней части диаграммы не превышает 2°C. Цвет сплавов меняется с повышением содержания серебра от желтого, соответствующего чистому золоту, до белого цвета – чистого серебра. Сплавы с содержанием золота в пределах от 60 до 70 % имеют красивый зеленый оттенок.

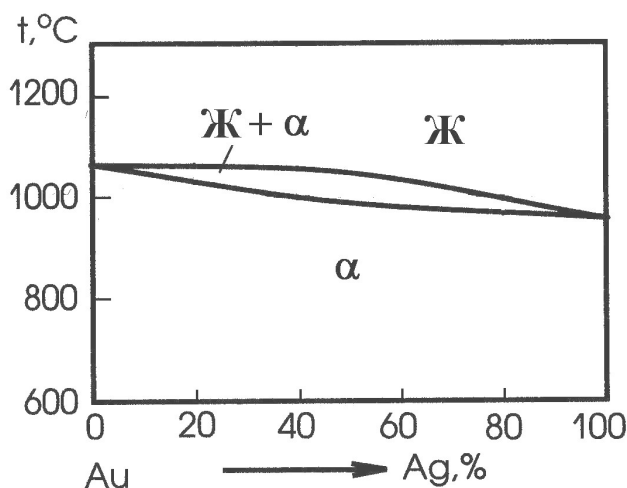


Рис. 15. Диаграмма состояния золото–серебро

Сплавы Au–Ag обладают хорошими литейными свойствами, пластичны и имеют высокую коррозионную стойкость. Под действием азотной кислоты разрушаются только сплавы с содержанием золота менее 52,3 %. Сплавы, содержащие свыше 75 % Au, растворяются в царской водке, а при большем содержании Ag поверхность сплавов покрывается нерастворимым защитным слоем хлорида серебра AgCl, который препятствует дальнейшему разрушению. Нижняя граница коррозионной стойкости сплавов соответствует сплаву, содержащему 37,7 % Au. Сплавы с меньшим содержанием золота темнеют под действием находящихся в атмосфере частиц серы и аммония, поэтому их окрашивают в черный цвет с помощью сульфида калия.

Из-за небогатой цветовой гаммы и малой стойкости к истиранию сплавы этой системы не находят применения в ювелирном деле, из-за низкой твердости их в основном используют в электротехнике для изготовления контактов, проводников и других деталей.

Сплавы системы золото – серебро – медь

В ювелирной промышленности для изготовления золотых изделий используют в большинстве случаев трехкомпонентные сплавы системы золото–серебро–медь, которые могут содержать добавки других металлов: никеля, палладия, цинка, платины.

Процессы в трехкомпонентной системе Au–Ag–Cu отображаются с помощью пространственной диаграммы, имеющей форму трехгранной призмы, в основании которой находится концентрационный треугольник. Вершины концентрационного треугольника отвечают чистым металлам Au, Ag, Cu, а боковые грани – двойным сплавам систем Au–Ag, Au–Cu и Ag–Cu. По концентрационному треугольнику можно определить количественное содержание компонентов в заданном сплаве.

Поверхности ликвидуса и солидуса отображаются в виде проекций на *концентрационный треугольник*, при этом все точки с одинаковой температурой соединяются друг с другом

и образуют линии, соответствующие одной температуре и называемые *изотермами*. Выше поверхности ликвидуса лежит область жидкого расплава, ниже расположена область двухфазного состояния – жидкость и кристаллы твердого раствора находятся в равновесии друг с другом.

Тройная эвтектика в сплавах системы Ag–Au–Cu имеет самую низкую температуру плавления и состоит из α и β -твердых растворов. Эвтектические сплавы характеризуются наличием мелкозернистой структуры.

Заэвтектические и доэвтектические сплавы кристаллизуются вначале в виде крупных первичных кристаллов, а затем при температуре эвтектики образуется мелкозернистая структура. За пределами области эвтектического распада находятся сплавы с однофазной структурой α или β -твердых растворов.

В твердом состоянии ниже поверхности сольвуса начинаются процессы распада твердых растворов, что объясняется уменьшением растворимости компонентов друг в друге с понижением температуры. И чем ниже температура, тем медленнее происходит этот распад, но на практике отливка охлаждается настолько быстро, что диффузия в той или иной степени подавляется и в итоге при комнатной температуре α -твердый раствор содержит больше меди, а β -твердый – больше серебра, чем следует из диаграммы состояния.

Сплавы эвтектического состава в соответствии с правилами Н. Курнакова имеют большие значения твердости и прочности, однофазные сплавы обладают более высокими значениями пластичности.

В двойных системах *эвтектический сплав Ag–Cu* и красное золото 750-й пробы имеют самые высокие значения твердости.

В тройной системе Au–Ag–Cu максимальное значение твердости, равное 150 НВ, имеет сплав, содержащий примерно 50 % Au, 20 % Ag и 30 % Cu.

Химическая стойкость в тройной системе изменяется скачкообразно – в зависимости от отношения числа атомов золота к общему числу атомов в сплаве, а именно 2/8, 3/8, 4/8. Разграничение на зоны химической стойкости в сплавах розового и красного цветов разное, это объясняется тем, что Ag и Cu имеют различный атомный вес.

По Тамману, различаются следующие зоны химической стойкости сплавов системы Au–Ag–Cu:

тускнеющие (0/8-2/8; 0-25 % атомов золота): сплавы этой области разлагаются под действием кислот, присутствие в воздухе сероводорода, аммиака и влаги вызывает потускнение их поверхности;

растворимые (2/8-3/8; 25-37,5 % атомов золота): присадочные металлы растворяются в сильных кислотах, золото остается в виде нерастворимого остатка;

слаборастворимые (3/8-4/8; 37,5-50 % атомов золота): сильные кислоты растворяют компоненты сплава (кроме золота) до тех пор, пока содержание атомов Au в нем не достигнет 50 % и сплав не станет стойким;

стойкие (4/8-8/8; 50-100 % атомов золота): эти сплавы устойчивы даже против сильных минеральных кислот; они растворимы только в царской водке.

Потускнение сплавов Au–Ag–Cu. Обычно применяемые на практике сплавы золота 333-й пробы тускнеют. Сплавы золота красного цвета более склонны к потускнению, чем сплавы бледно-желтого цвета; красные сплавы тускнеют даже при соотношении золота и меди 1:1. Бледно-желтые сплавы становятся матового желтовато-зеленого цвета; красноватые сплавы становятся темно-коричневыми. Потускнение украшений усиливается под влиянием сильнодействующих химикатов. Абсолютно устойчивы на воздухе лишь сплавы, начиная с 750-й пробы.

Золотые сплавы различных проб

В ювелирной промышленности для изготовления золотых изделий используют в большинстве случаев *сплавы системы золото–серебро–медь*, которые могут содержать добавки никеля, палладия, цинка, индия, кобальта, кадмия, бора.

В обозначении марок сплавов золота буквы означают: Зл – золото, Ср – серебро, Пл – платина, М – медь, Н – никель, Ц – цинк, Пд – палладий, Рд – родий, И – иридий, Кд – кадмий.

Цифры в марках сплавов обозначают:

в золотых, золото-серебряных, золото-серебряно-медных, золото-медных сплавах – массовую долю золота и серебра в тысячных долях (пробах);

в марках золото-никелевых, золото-платиновых, золото-палладиевых, золото-медно-никелево-цинковых сплавах – массовую долю второго, третьего и четвертого компонентов.

В соответствии с ГОСТ 6835-2002. «Золото и сплавы на его основе» наименование марок сплавов состоит из букв, обозначающих компоненты сплава, и следующих за ними цифр, указывающих номинальное содержание компонента (компонентов) благородных металлов в сплаве (в процентах).

Золотые сплавы классифицируют *по цветовому признаку* в зависимости от оттенков на желтые, красные, зеленые, белые, розовые и т.д. Но сплавы одного цвета могут иметь различное процентное содержание золота.

В ювелирном деле наиболее часто используется желтое золото. Белое золото типично для ювелирных изделий с бриллиантами, так как оно гармонично сочетается с камнем. Красное золото часто применяют для создания эффекта контраста с белым золотом. Зеленое золото, наиболее редко встречающееся, используют для придания ювелирному изделию эффекта старины.

Для изменения или придания цвета сплаву с золотом могут быть добавлены в различных пропорциях никель, медь, цинк и серебро. К примеру, при увеличении содержания серебра в сплаве золота его цвет изменяется с желтого на зеленовато-желтый, а затем на белый. Медь окрашивает сплав в красный цвет. Никель сплавляют с золотом для получения так называемого белого золота (в этом сплаве никель заменяет серебро). Цинк считают обесцвечивающим и используют для замены определенной части меди и серебра с целью придания некоторым сплавам красного золота (с медью) более желтого оттенка.

Золотые сплавы классифицируют *по технологическому признаку на обрабатываемые давлением и литейные, по применению (назначению)* – для ручной работы, литья или изготовления припоев.

Сплавы одного назначения могут отличаться друг от друга процентным содержанием золота. Поэтому сплавы на основе драгоценных металлов, прежде всего, классифицируют *по процентному содержанию в них основного металла*, т.е. по пробам.

Сплавы 958-й пробы – трехкомпонентные сплавы. Сплав считается высокопробным, имеет приятный ярко-желтый цвет, близкий к цвету чистого золота. Сплавы золота этой пробы термически не упрочняются и являются очень мягкими, в результате чего полировка на изделиях из сплавов 958-й пробы держится недолго. Сплавы золота 958-й пробы имеют наиболее высокую химическую стойкость.

Из-за низких механических свойств сплавы этой пробы используются только для изготовления обручальных колец, например сплав ЗлСрМ 958-20 (Au 95,5-96,1, Ag 1,5-2,5, Cu 1,7-2,5) (ТУ 48-1-252-90. «Заготовки обручальных колец из сплавов марок ЗлСрМ 958-20, ЗлСрМ 585-80, ЗлСрПдМ 375»).

Сплавы 917-й пробы мягкие, пластичные, легко подвергаемые вальцеванию имеют не большое распространение.

Сплавы золота более высокой пробы, чем 750-я, термически не упрочняются.

Сплавы 750-й пробы – трехкомпонентные и более, кроме золота в составе сплавов этой пробы может быть серебро, медь, палладий и цинк. Сплавы 750-й пробы химически устойчивы против действия сильных кислот.

Интервал плавления всех сплавов 750-й пробы составляет 20-25°C. Ниже линии солидуса эти сплавы представляют собой однофазные твердые растворы.

Особенностью сплавов марки ЗлСрМ750 является то, что в них никогда не наблюдается самопроизвольное растрескивание при упорядочении, что позволяет подвергать их многократной термической обработке и соответственно упрочнять либо разупрочнять сплав в результате фазовых превращений.

Наибольшее изменение механических свойств происходит за счет совместного действия упорядочения и старения. Гораздо слабее изменяются механические свойства под действием только одного атомного упорядочения и практически не изменяются в результате старения.

Сплавы считаются высокопрочными. Механические свойства сплавов (табл. 14) существенно зависят от их составов и режимов термической обработки. Чем меньше в сплаве Ag, тем эффективнее можно упрочнять сплав в результате фазовых превращений, поскольку соотношение Au и Cu в нем все еще мало отклоняется от стехиометрического состава CuAu. Увеличение количества Ag в сплаве до 21,3 % приводит к тому, что даже длительные режимы термической обработки не оказывают влияния на механические свойства.

Таблица 14

Свойства сплавов золота 750-й пробы

Цвет сплава	Состав, %				Область плавления, °С	НВ, МПа	σ_b , МПа	δ , %
	Au	Ag	Cu	Pd				
Желтый	75	17	8	-	920-930	1000	460	44
Розовый	75	12,5	12,5	-	900-920	1100	480	46
Белый	75	5	-	20	1272-1280	1000	-	-
Зеленый	75	25	-	-	1040-1045	1150	450	45

Сплавы 750-й пробы имеют самое разнообразное применение при изготовлении ювелирных изделий. Сплавы этой пробы хорошо куются, технологичны для нанесения эмали, но при содержании в сплаве более 16 % меди цвет эмали может тускнеть.

Декоративные и технологические свойства сплавов цветного золота 750-й пробы, представляющих собой тройные сплавы Au–Ag–Cu, зависят от соотношения меди и серебра в сплаве.

Цвет сплавов колеблется от желто-зеленоватого через красноватые оттенки до белого.

Золотые сплавы 750-й пробы делятся на *цветные* и *белые*.

Всю гамму цветовых сплавов ЗлСрМ750 можно условно разделить на три группы:

1) *сплавы с большим содержанием Ag* – зеленого цвета, наиболее тугоплавкие, имеющие сравнительно низкие механические свойства и малоупрочняемые дисперсионным твердением;

2) *сплавы со средней концентрацией Ag и Cu*, имеющие цвет от зеленовато-желтого до розовато-желтого, обладают высокой прочностью и твердостью и упрочняются дисперсионным твердением;

3) *сплавы с большим содержанием Cu* – розового и красного цвета, твердые и прочные. В результате фазового превращения при старении и упрочнении твердость этих сплавов повышается при одновременном снижении пластичности.

Наиболее оптимальными сочетаниями декоративных, технологических и механических свойств обладают сплавы второй группы. Сплавы первой группы слишком мягкие, а сплавы третьей группы имеют бедную цветовую гамму.

При обработке сплавы 750-й пробы вызывают мало сложностей, за исключением красного сплава, который при отсутствии контроля охлаждения является хрупким. Красный

сплав использовался до Второй мировой войны. Он твердый, легкополируемый, из-за присутствия меди блеск сохраняется недолго, однако сплав имеет большую стойкость к абразивам, с трудом подвергается штамповке, литью в центрифуге.

Более предпочтительным сплавом является сплав, в котором часть Cu заменена Ag. Зеленый сплав менее твердый, труднее полируется, но это компенсируется цветом и стойкостью.

Влияние степени деформации на твердость золотых сплавов 750-й пробы с различным содержанием серебра таково, что более сильно упрочняются холодной деформацией сплавы с высоким содержанием серебра. Наиболее интенсивный рост твердости наблюдается при степени деформации 30 %. С уменьшением содержания серебра в сплаве скорость упрочнения уменьшается. В процессе пайки сплавы с высоким содержанием серебра быстро размягчаются.

В тройных сплавах золото-серебро-медь присутствие и увеличение содержания серебра смещает термический интервал плавки к более высоким значениям.

Температура плавления сплавов ЗлСрМ750 понижается с увеличением содержания меди. При температуре 400°C в сплаве ЗлСрМ750-125 происходит распад однородного твердого раствора. Увеличение содержания меди или серебра приводит к понижению температуры распада.

Для изготовления индивидуальных ювелирных изделий с драгоценными камнями применяются сплавы типа ЗлСрМ750-150, механические и технологические характеристики которых удовлетворяют всем требованиям ювелирного производства. Лучшим сочетанием декоративных и технологических свойств обладает сплав ЗлСрМ750-125, имеющий ярко-желтый с розовым оттенком цвет, и ЗлСрМ750-150, имеющий зеленовато-желтый цвет.

Сплав ЗлСр750-250, имеющий пониженную прочность, используют для закрепления изумрудов, так как последние требуют особо бережной закрепки во избежания сколов.

Весьма элегантный белый цвет достигается при легировании золота палладием и рядом других элементов. Например, сплав ЗлСрПд 750-30-30, содержащий (%) Au 74,7-75,3, Ag 2,5-3,5, Pd 2,5-3,5, In 1,5-2,5 (ТУ 117-1-291-91. Проволока из сплавов марок ЗлСрМ750-150, ЗлСрПд750-30-30, ЗлСр750-50, ЗлСр750-150), или ЗлСрПдН 750-90-140 (Au 74,7-75,3; Ag 8,5-9,5; Pd 13,5-14,5; Ni 1,7-2,3) и ЗлСрПдН 750-70-140 (Au 74,7-75,3; Ag 6,5-7,5; Pd 13,5-14,5; Ni 3,7-4,3) (ТУ 48-1-265-86. Полосы из золотых сплавов 750 пробы, ТУ 48-1-266-86. Проволока из золотых сплавов 750 пробы).

Свойства сплавов могут изменяться при добавлении четвертого и даже пятого элемента – цинка и никеля. Для увеличения прочности и, следовательно, долговечности сплавы легируют в небольших количествах кобальтом, палладием, индием. Например, сплав марки ЗлСр 750-50, содержащий (%) Au 74,7-75,3; Ag 4,5-5,5; In 0,3-0,7; Co 1,0-2,0 (ТУ 117-1-290-91. Полосы из сплавов марок ЗлСрМ 750-150, ЗлСрПд750-30-30, ЗлСр750-50, ЗлСр750-150, ТУ 117-1-291-91. Проволока из сплавов марок ЗлСрМ750-150, ЗлСрПд750-30-30, ЗлСр750-50, ЗлСр750-150).

Сплавы 585-й пробы. Сплавы 585-й пробы – материал массовых изделий. Эти сплавы имеют самое широкое применение при изготовлении ювелирных изделий.

Сплавы золота 585-й пробы приведены в соответствие с международным стандартом и имеют положительный редемуиум 5 единиц. Если на сплавах 583-й пробы концентрированная азотная кислота может оставлять мутный налет, то на сплавы 585-й пробы она не действует. 585-я проба введена в Российской Федерации в 1989 г. взамен 583-й пробы и приравнена в торговых и скупочных прејскурантах к 583-й пробе.

Сплавы золота 585-й и родственной ей 583-й пробы обладают хорошими технологическими свойствами, хорошей паяемостью, имеют красивый внешний вид, высокие антикоррозионные и механические свойства. По химической стойкости они относятся к группе растворимых в минеральных кислотах сплавов.

Наиболее распространенные сплавы 585-й пробы трехкомпонентные и более: кроме золота могут иметь в составе серебро, медь, никель, палладий, кадмий и цинк. Интервал затвердевания всех сплавов 585-й пробы остается сравнительно узким и не превышает 50°C.

После затвердевания структура сплава представляет собой α -твердый раствор легирующих элементов в Au. В результате протекания фазовых превращений сплавы золота 585 пробы могут изменять свои свойства (табл. 15).

Таблица 15

Свойства сплавов золота 585-й пробы

Цвет сплава	Содержание, %			Температуры плавления, °С	НВ, МПа	σ_b , МПа	δ , %
	Au	Ag	Cu				
Бледно-желто-зеленый	58,5	38,25	3,25	970-990	690	300	35
Желтоватый	58,5	28,0	13,5	830-870	1180	510	33
Желтый	58,5	18,75	22,75	810-850	1310	530	36
Розовый	58,5	9,0	32,5	850-890	1140	510	44

Цвет сплавов 585-й пробы может быть самым разнообразным – от красного, желтого или зеленого до белого различной интенсивности и оттенков. Если сплав 585-й пробы содержит только серебро, он становится слишком мягким, имеет некрасивый бледно-зеленый цвет. При замене 6-12 % серебра на медь сплав становится зеленым, при 20-30 % – желтым, розовым – при большем количестве.

Небольшое добавление никеля оживляет цвет и увеличивает твердость. Цинк оживляет цвет, однако, дает меньшую твердость и придает зеленоватую окраску. Добавление цинка благоприятствует вальцеванию, волочению, соответствующее количество увеличивает сопротивление коррозии, делает сплав более однородным. Например сплав ЗлСрЦНМ585-35, **содержащий (%) Au 58,0-59,0; Ag 3,0-4,0; Zn 5,3-6,3; Ni 0,4-0,8; Cu – ост.** (ТУ 117-1-806-95. Проволока из сплава марки ЗлСрЦНМ 585-35).

Наиболее широко в ювелирной промышленности применяется сплав ЗлСрМ585-80. По механическим и технологическим характеристикам этот сплав удовлетворяет требованиям ювелирного производства на всех операциях и применяется для изготовления всех видов ювелирных изделий. Механические свойства этого сплава считаются эталонными для оценки всех материалов, применяемых в ювелирном производстве.

Сплав ЗлСрМ585-300 обладает зеленоватым цветом и используется в сочетании со сплавом ЗлСрМ585-80 для создания полихромных изделий.

Сплавы золота низких проб. Сплавы **375-й** и **333-й пробы** принято считать низкопробными. Цвета сплавов красноватые, приглушенные. Сплавы золота 375-й пробы относятся к тускнеющим на воздухе сплавам, что ограничивает их применение в ювелирном производстве. При потере полировки изделие приобретает сероватую тональность.

Используют сплавы золота низких проб, как правило, для изготовления обручальных колец. Главное преимущество сплавов – их небольшая стоимость. Из сплавов 375-й пробы и родственной ей 333-й пробы на ювелирных предприятиях изготавливают дешевую продукцию массового назначения.

Свойства (табл. 16) и цвет сплавов золота 375-й пробы можно изменять легированием. Так, например, сплавы марки ЗлСрМ375-100 имеют красный цвет, ЗлСрМ375-20 – желтый цвет, а сплав ЗлСрИнН375-580, содержащий 37,5 % Au, 5 % Ag, 3 % In, 1,5 % Ni, – белый цвет.

Предпочтительнее сплавы розового цвета, имеющие наибольшую твердость и прочность и наименьшее относительное удлинение. Эти сплавы выдерживают малые степени деформации и при обработке давлением должны чаще подвергаться отжигу, чем бледно-желтые или красные.

Добавками Ni или Zn механические свойства этих сплавов можно улучшить настолько, что они становятся пригодными даже для глубокой вытяжки, однако эти добавки сильно ухудшают жидкотекучесть и способность к пайке.

Таблица 16

Свойства сплавов золота 375-й пробы

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

В числителе дана твердость (HV, МПа) после закалки, в знаменателе – после старения.

Легирование Pd несколько повышает коррозионную стойкость сплавов 375-й пробы, но ухудшает литейные свойства из-за большого температурного интервала плавления. По коррозионной стойкости в атмосферных условиях и условиях носки, а также по цвету, механическим и технологическим свойствам сплав ЗлСрПдМ375-100-38 аналогичен сплаву ЗлСр-М583-80.

Сплав ЗлСрПдМ375-100-38 хорошо обрабатывается давлением в холодном состоянии, допуская деформацию до 70-80 %, и применяется для серийного изготовления обручальных колец. При этом в наклепанном состоянии твердость достигает 232 HV, а в отожженном – 153 HV.

Недостатком сплава ЗлСрПдМ375-100-38 является то, что при хороших механических свойствах он имеет широкий интервал кристаллизации и склонен к красноломкости при пайке.

Для фасонных ювелирных изделий осваивают сплавы марки ЗлСрПд375-30-20 (желтого цвета).

В ряде стран применяют сплавы 333-й пробы.

Физико-механические свойства сплавов на основе золота 333-й пробы приведены в табл. 17.

В последнее время, заметив интерес к низкопробным сплавам золота, некоторые фирмы выпустили на рынок обручальные кольца 250-й пробы.

Таблица 17

Физико-механические свойства сплавов 333-й пробы

Цвет	Легирующие элементы в частях			Интервал плавления, °С	HV	σ_b , МПа	δ , %
	Ag	Cu	другие элементы				
Бледно-желтый	534	133	-	870-790	100	440	28
Желтый	445	222	-	820-800	110	470	24
Средне-желтый	333	334	-	825-800	115	480	25
Оранжевый	200	467	-	900-800	110	410	30
Красный	95	572	-	950-860	100	450	35
Желтый	114	431	114 Zn, 8 Ni	950-925	100	440	42
Светло-желтый	255	350	47 Zn, 15 Sn	840-795	80	400	57

Белое золото. Сплавы золота белого цвета предназначены для изготовления изделий с бриллиантами и изумрудами. Золото приобретает белый цвет при добавлении Pd (около 16 %), а также Ni и Zn, например, сплав ЗлСрПдН 750-90-140 и ЗлСрПдН 750-70-140.

В отечественной промышленности наиболее широко применяется сплав белого золота 750-й пробы ЗлМНЦ 12,5-10-2,5. Химический состав сплава: Au – 74,5-75,5 %; Cu – 12,0-13,0 %; Ni – 9,5-10,5 %; Zn – 2,0-3,0 %; допускаются примеси Pb, Sb и Bi в количестве не более 0,005 % каждая и Fe не более 0,1 %.

Сплавы *белого золота* делятся на *благородное* (с Ag, Pt и Pd) и *неблагородное* (на основе Ag-Ni-Cu, для улучшения литейных свойств добавляется Zn) золото (табл. 18).

Неблагородное белое золото в 2 раза тверже и прочнее благородного, но при отжиге на нем образуется пленка окиси никеля, а при взаимодействии с серой оно становится красноломким. Температура отжига неблагородного белого золота лежит в пределах 600-700°C, при этом заготовку покрывают борной кислотой, иначе поверхность станет желтой, а окись никеля можно будет удалить только шлифовкой. После отжига для предотвращения растрескивания необходимо медленное охлаждение.

Таблица 18

Литейные сплавы белого золота

Марка сплава	Содержание, % (по массе)				
	Au	Cu	Ni	Zn	прочие
ЗлМНЦ750-15-7,5	75	15	7,5	2,5	-
ЗлМНЦ750-12,5-10	75	12,5	10	Ост.	0,03 Re
ЗлМНЦ583-25-12,5	58,3	25	12,5	4,2	-
ЗлМНЦ583-16-17	58,3	16,2	17	8,5	-
ЗлМНЦ583-22-15	58,3	22	14,7	4,8	0,2 Mn

Используют сплавы белого золота двух типов: пластически *деформируемые* сплавы на основе системы Au–Ag–Pd марок ЗлСрПд583-257 и ЗлПдСрН750-140 для получения заготовок методом листовой штамповки или ручной обработки и *литейные* сплавы системы Au–Cu–Ni–Zn для получения заготовок методом точного литья.

Золотые сплавы для припоев

Золотые припои используются для пайки ювелирных изделий из Au и Ag. Проба золотых припоев должна быть идентичной пробе изделий. Одной пробе соответствуют несколько припоев, отличающихся друг от друга температурой плавления, цветом, текучестью и механическими характеристиками (твердостью, сопротивлением на разрыв, пластичностью).

Так, серебро понижает температуру плавления, повышает текучесть и пластичность и ослабляет цвет припоя. Медь повышает температуру плавления и прочность, придает припою красноватые оттенки. Цинк и кадмий понижают температуру плавления, улучшают текучесть и придают припою зеленоватый цвет. Палладий и никель повышают температуру плавления и придают припою белый цвет. По количеству содержащихся в припоях меди, цинка, кадмия, олова их делят на *мягкие* (легкоплавкие) и *твердые* (средне- и тугоплавкие). Применяемые в ювелирном производстве *твердые припои* изготавливают, как правило, на основе золота и серебра. Для понижения температуры плавления в состав твердых припоев вводят цинк и кадмий. Эти припои отличаются высокой коррозионной стойкостью. Рецепт-ура припоев, используемых в отечественной ювелирной промышленности, приведена в табл. 19-21.

Цвет золотых припоев зависит от соотношения в них меди и серебра: больше меди – припой розовый, больше серебра – зеленоватый, одинаковое количество меди и серебра – розовато-желтый. Прибавка цинка придает припою зеленый цвет, от прибавки кадмия цвет припоя не изменяется. Золотые припои используются для пайки ювелирных изделий из золо-

та и платины. Маркировка золотых припоев осуществляется буквами так же, как и золотых сплавов, но в начале марки добавляется буква «П», например ПЗл750-150.

Таблица 19

Золотые припои 585-й пробы

Марка	Содержание компонентов, %					Тип	Рабочая температура, °С
	Au	Ag	Cu	Cd	Zn		
Припои стандартные							
ПЗл 585-1	58,5	12,3	26,2		3,0	тугоплавкий	820-850
ПЗл 585-II	58,5	12,3	20,7		8,5	среднеплавкий	800-820
ПЗл 585-III	58,5	16,3	20,7		4,5	легкоплавкий	770-800
ПЗл 585-IV	58,5	15,8	20,7	2,0	3,0	»	760-780
ПЗл 585-V	58,5	13,8	22,9	1,2	3,6	»	720-750
ПЗл 585-VI	58,5	14,3	25,4		1,8	»	730-750
ПЗл 585-VII	58,5	13,0	18,5	10,0	-	»	710-740

Таблица 20

Золотые припои 585-й пробы

Марка	Содержание компонентов, %				Тип	Рабочая температура, °С
	Au	Ag	Cu	Другие элементы		
Припои нестандартные						
ПЗл 585-1-43	58,5	14,1	27,5	1,7 Zn	средне-плавкий	800-820
ПЗл 585-202	58,5	20,0	12,1	7,9 Zn; 1,5 Pd	легко-плавкий	700-750
ПЗл 585-127	58,5	12,5	20,0	9,0 Cd		

Таблица 21

Золотые припои 750-й пробы

Марка	Содержание компонентов, %					Тип	Рабочая температура, °С
	Au	Ag	Cu	Zn	другие		
Припои стандартные							
ПЗл 750-70	75,0	7,0	6,0	8,0	4,0 Ni	тугоплавкий	800-820
ПЗл 750-75	75,0	7,5	5,5	2,0	10,0 Pd		820-850
ПЗл 750-87	75,0	8,7	8,8	1,5	6,0 Cd	легкоплавкий	740-760
ПЗл 750-95	75,0	9,5	9,5	4,0	2,0 Pd	средне-плав-кий	760-780
ПЗл 750-97	75,0	9,7	11,7	3,6	-	тугоплавкий	850-890
ПЗл 750-150	75,0	15,0	7,35	2,65	-		820-840
ПЗл 750-160	75,0	16,0	7,4	1,6	-		810-830
ПЗл 750-90	75,0	9,0	6,0	10,6	-		800-820
ПЗл 750-62	75,0	6,2	10,4	1,5	6,9 Cd		810-840
ПЗл 750-50	75,0	5,0	14,2	0,8	5,0 Cd		820-850
ПЗл 750-30	75,0	3,0	10,0	-	12,0 Cd		850-880
Припои нестандартные							
ПЗлМЦ 750-60	75,0	14,0	6,0	5,0	-	тугоплавкий	820-840
ПЗлМНЦ 750-100	75,0	10,0	3,0	10,0	2,0 Ni	легкоплавкий	750-760
ПЗлМКЦ 750-87	75,0	8,7	8,0	2,3	6,0 Cd	средне-плав-кий	750-780

Содержание золота в припоях должно соответствовать пробе паяемого сплава. Жесткие требования предъявляются к цвету припоя – он должен строго соответствовать цвету паяемого металла.

Одной пробе обычно соответствует несколько припоев, отличающихся друг от друга температурой плавления и цветом.

На практике различают *белые* и *желтые* золотые припои. Желтые припои используют для пайки золота различных желтых оттенков, и поэтому они имеют красноватые, оранжевые, желтые, зеленоватые цвета. Белые припои применяются для пайки изделий из белого золота и платины.

Термическая обработка сплавов на основе золота

Соответствующей термической обработкой можно получить мягкие или твердые сплавы в зависимости от их назначения. Дисперсионное твердение при низкотемпературном отжиге приводит к росту твердости с одновременным снижением пластичности. Это позволяет повышать износостойкость сплавов.

В ювелирном производстве основным видом термообработки является *отжиг для снятия внутренних напряжений* полуфабрикатов, заготовок и изделий.

Сплавы золота на всех стадиях ювелирного производства отжигают в конвейерных печах с защитной атмосферой (типа «Соло»). В качестве защитной среды используется диссоциированный аммиак. Температура отжига 700-740°C, скорость движения ленты 0,0042-0,0125 м/с. В канале печи «Соло» происходит восстановление оксидного слоя на поверхности заготовок и изделий из сплавов золота, поэтому в этих печах можно нагревать изделия, окислившиеся в процессе производства (например, после пайки газовыми горелками). Достоинством печей указанного типа является быстрое охлаждение после отжига в зоне водоохлаждаемого холодильника, чем предотвращается выделение второй фазы при пониженных температурах.

Двойные сплавы золото – серебро относятся к сплавам термически не упрочняемым. Тройные сплавы системы Au–Ag–Cu упрочняются термической обработкой. Эффект упрочнения в результате закалки и старения зависит от состава сплава. В связи с тем, что Cu и Ag ограниченно растворимы, сплавы системы Au–Ag–Cu двухфазны при комнатных температурах до 25 % Cu и Ag в сумме, т.е. до сплавов 750-й пробы.

Технология термообработки дисперсионно-твердеющих сплавов золота заключается в нагреве до определенной температуры, выдержке определенное время, быстром охлаждении, обычно в воде (*закалка*), и последующей выдержке при повышенной температуре (*старение*). Продолжительность выдержки для сплавов с более высоким содержанием золота выше.

При термической обработке сплавов на основе золота необходимо учитывать, что увеличение температуры при старении дает меньший эффект упрочнения (как и для неблагородных сплавов).

Ускорению процесса старения способствует предшествующая деформация. При этом сплавы с высоким содержанием серебра склонны к внутреннему окислению, поэтому при термообработке необходимо применять предупредительные меры. Наиболее распространен нагрев в вакууме, использование защитных атмосфер (например, в среде аммиака, монооксида углерода и др.), в специальных средах. При использовании в качестве специальных сред расплавов солей помимо защиты от окисления можно с большей точностью контролировать температуру.

Простейшей закалочной средой является вода. Однако вследствие высокой скорости охлаждения на изделии могут образоваться трещины. Малогабаритные изделия часто закалываются в этиловом спирте. Ввиду пожароопасности при закалке деталей большого размера спирт использовать нельзя.

Сплавы 750-й пробы. Термическая обработка сплавов золота 750-й пробы также зависит от соотношения меди и серебра в сплаве. Эффект упрочнения наблюдается у сплавов 750-й пробы особенно отчетливо. Склонные к старению сплавы имеют то преимущество, что износоустойчивость изделий может быть увеличена, в то время как обрабатываются они относительно легко в мягком состоянии и это обстоятельство позволяет в ряде случаев более экономно использовать драгметалл.

Кроме процессов старения в сплавах ЗлСрМ750 может происходить атомное упорядочение. Для сплавов ЗлСрМ750 с малым содержанием серебра отмечено значительное изменение механических свойств даже в результате кратковременного пребывания в области температур атомного упорядочения. Выдержка образцов из сплава ЗлСрМ750-125 в интервале температур 310-325°C, где наиболее интенсивно проходят процессы упорядочения атомов в течение 30 мин, и последующее охлаждение вместе с печью приводят к увеличению предела текучести в два раза и уменьшению пластичности в 5 раз. Пластичность сплавов остается сравнительно высокой при любой термической обработке.

Сплавам ЗлСрМ750 свойственна меньшая чувствительность механических свойств к размеру зерна. Кроме того, в этих сплавах резко снижена скорость упорядочения, закалкой от высоких температур в них удается зафиксировать неупорядоченное состояние. Значительное упрочнение сплавов происходит только в результате длительных режимов термической обработки.

Сплавы ЗлСрМ750-125 и ЗлСрМ750-150 склонны к быстрому росту зерна в процессе отжига, степень деформации полуфабрикатов из них должна составлять порядка 70 %, а время отжига ограничиваться несколькими минутами в зависимости от толщины полуфабриката. Закалка в воде после отжига позволяет получить пластичный материал с гомогенной структурой. При температуре 400°C в сплаве ЗлСрМ750-125 происходит распад однородного твердого раствора. Увеличение содержания меди или серебра приводит к понижению температуры распада.

Сложные фазовые превращения наблюдаются в сплаве белого золота 750-й пробы, содержащем (массовые доли компонентов): 15 % Cu, 7,5 % Ni, 2,5 % Zn. В этом сплаве могут происходить три фазовых превращения. При температуре ниже 660°C начинается распад гомогенного твердого раствора по механизму прерывистого типа. Скорость превращения невелика и при 660°C заканчивается через 100 ч. С понижением температуры отжига при 360°C начинается упорядочение атомов золота и цинка по типу Au₃Zn, ниже температуры 290°C происходит упорядочение атомов золота и меди по типу AuCu. При отжиге (270-290°C) образование крупнодоменной структуры, сопровождающееся формоизменением объема, может привести к самопроизвольному растрескиванию. При более низких температурах (250°C) растрескивание не происходит, образуется мелкодоменная структура, но для завершения процесса упорядочения требуется промежуток времени.

Под влиянием процессов атомного упорядочения происходит изменение типа распада: выделение фазы по границам зерен по прерывистому механизму полностью подавляется и сменяется дисперсным выделением фазы, равномерно распределенной по объему зерна. При этом резко увеличивается скорость выделения фазы. Поэтому наибольшее упрочнение достигается термообработкой ниже 290°C за счет совместного действия упрочнения и старения.

Сплавы 585-й пробы. Значительное упрочнение наблюдается и в сплавах 585-й пробы. Содержание меди в золоте 583-й и родственной ей 585-й пробы изменяется от 3,25 до 32,5 % при соответствующем содержании серебра от 38,25 до 9,0 %. После затвердевания все сплавы имеют однофазную структуру твердого раствора. При температурах ниже 600°C происходит распад с выделением частиц второй фазы. В равновесном состоянии структура сплавов представляет собой α+β-твердые растворы. Температура начала распада твердого раствора зависит от состава, она максимальна для сплава, содержащего 21 % меди, и соответствует 660°C.

Термическая обработка этих сплавов (табл. 22) заключается в *закалке* из однофазной области (от температуры 700-750°C) и последующем *старении*.

Таблица 22

Режимы термообработки сплавов золота 585-й пробы

Сплав	Температура нагрева под закалку	Температура старения	Выдержка, мин	Твердость, НВ	
				исходная	после термообработки
Желто-зеленый ЗлСрМ 585-380	750	400	10	70	165
Желтоватый ЗлСрМ 585-280	750	300	10	70	145
Желтый ЗлСрМ 585-110	700	300	20	120	200
Желтый ЗлСрМ 585-188	750	450	10	130	200
Оранжевый ЗлСрМ 585-90	750	300	10	120	160
Красный ЗлСрМ 585	750	300	15	95	175

Температура старения сплава ЗлСрМ585-188, содержащего 21 % Cu, равняется 450°C, остальных – 300°C. Упрочнение сплавов золота этой пробы происходит за счет образования мелкодисперсных выделений β -фазы.

Твердость после кратковременного низкотемпературного отжига сплавов 585-й пробы значительно повышается, если отжигу подвергать деформированный металл. После дисперсионного твердения при 280°C в течение 10 мин твердость по Виккерсу (HV) закаленного сплава составляет 1850 МПа, а деформированного с обжатием 75 % – 3050 МПа.

Твердость сплавов после низкотемпературного отжига зависит от продолжительности температуры отжига. В сплавах 585-й пробы первоначальный рост твердости сменяется ее уменьшением, которое происходит тем скорее и резче, чем выше температура отжига.

Цвет калия сплава ЗлСрМ 585-110 светло-красный, остальных сплавов – темно-вишневый

Сплавы 333-й пробы закаливаются из области гомогенного твердого раствора. Цвет калия – темно-красный. Температура закалки 650°C, охлаждение – вода (табл. 23).

Таблица 23

Режимы термообработки сплавов золота низких проб

Сплав	Температура нагрева под закалку	Температура старения	Выдержка, мин	Твердость, НВ	
				Исходная	После термообработки
Красный ЗлСрМ 375-160	650	300	15	95	130
Желтый ЗлСрМ 333-534	650	300	10	116	160
Красный ЗлСрМ 333-445	650	250	15	117	155
Оранжевый Зл-СрМ 333-333	650	300	10	103	145

Упрочнение происходит за счет распада пресыщенного твердого раствора и образования мелкодисперсных выделений вторичных фаз.

В зависимости от содержания серебра и меди микроструктура сплавов может значительно различаться. При содержании серебра выше 15 % низкопробные золотые сплавы упрочняются при термообработке, но в значительно меньшей степени, чем сплавы 583 и 750-й проб. У сплавов, лежащих на границе областей твердых растворов, и доэвтектических сплавов, содержащих около 10 % меди, благодаря старению твердость увеличивается в 2 раза. Упрочнение в обедненных золотом сплавах происходит за счет дисперсионного твердения в системе золото – медь.

Сплав системы Au–Pt при массовой доле Au от 10 до 70 % распадается в твердом состоянии на обогащенные Au и Pt твердые растворы. В закаленном состоянии сплавы имеют твердость по Бринеллю до 1000-1500 МПа (100-150 НВ). После старения твердость может быть увеличена до 4000 МПа.

В *сплавах системы Au–Pd* при всех температурах сохраняется однородный твердый раствор, поэтому эффект дисперсионного твердения не наблюдается. В *сплавах системы Au–Ni* хотя и происходит распад твердого раствора, упрочнение при старении незначительно.

Применение золота

Тысячелетиями золото использовалось для производства ювелирных украшений и монет, а применение золота для зубопротезирования известно еще древним египтянам. Применение золота в стекольной промышленности известно с конца XVII в.

С глубокой древности и до наших дней золото является самым распространенным металлом для изготовления ювелирных изделий, предметов сервировки стола и украшения интерьера. Широко применяют его для золочения черных и цветных металлов, а также для приготовления припоев. Ювелиры применяют золото в сочетании с платиной, серебром, коррозионно-стойкую сталью, титаном, черным деревом.

Чистое золото в ювелирном деле применяется редко, в основном как сусальное для золочения. Покрытия золотом легко наносят на металлы и керамику.

Золочение – это процесс нанесения на поверхность изделий, конструкций, архитектурных сооружений слоев золота от десятых долей мкм до 2-3 мкм и до 20-25 мкм в некоторых ответственных случаях. В Древнем Египте применяли так называемый листовой метод золочения – на подготовленную поверхность изделий наклеивали 1-3 слоя тончайших лепестков золота. Этот способ широко применялся в Киевской Руси с X-XI вв. н. э. Уже в XIX в. в России этим способом золотили железные или медные главы церквей, крыши, шпили дворцов. Срок службы листовых золотых покрытий достигал примерно 50 лет. Позднее стали применять огневой метод золочения – на поверхность наносили тестообразную пасту из амальгамы золота (соединение золота с ртутью). При нагреве изделия (из фарфора или металла) ртуть испарялась, а плотное золотое покрытие оставалось. Срок службы таких покрытий 100-150 лет. Начиная с середины XIX в. пользуются гальваническим методом золочения – золото осаждают на поверхность из раствора дицианоаурата $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Такое покрытие обладает большой химической стойкостью, высокой тепло- и электропроводностью и применяется не только в ювелирном деле и часовом производстве, но и в электронной промышленности, главным образом для покрытия соединительных электрических контактов электронно-вычислительных устройств. Гальванический метод используют не только для золочения, но и для покрытий из соединений золота с серебром, сурьмой, никелем, кобальтом, медью и др. Такие покрытия примерно вдвое повышают твердость поверхности и являются хорошим средством защиты ее от коррозии.

Золото хорошо паяется и сваривается под давлением. Такая совокупность полезных свойств послужила причиной широкого использования золота в промышленности. Значи-

тельно возросло применение золота в промышленности, оборонной и космической технике и в других отраслях народного хозяйства (медицина, приборостроение) в 60-70-е годы XX в. В настоящее время на технические цели расходуется 10-15 % добываемого золота.

Золото и его сплавы применяются в самолето- и ракетостроении для защиты от окисления высокочувствительных элементов. Используют при сварке и пайке жароупорных сплавов, где требуется особо высокая практичность и неокисляемость сварных швов: в ракетах, реактивных двигателях, ядерных реакторах, сверхзвуковых самолетах, космических аппаратах и др. Широко применяются покрытия из золота в электротехнике и электронике, при изготовлении различной радио- и рентгеноаппаратуры. Золотые сплавы применяют в производстве часовых корпусов и перьев для авторучек.

В США только стоматологи ежегодно расходуют 25 т золота. В медицине используют не только зубопротезные золотые сплавы, но и медицинские препараты, содержащие соли золота, для различных целей, например при лечении туберкулеза. Радиоактивное золото используют при лечении злокачественных опухолей. В научных исследованиях Au используют для захвата медленных нейтронов. С помощью радиоактивных изотопов золота изучают диффузионные процессы в металлах и сплавах.

Золото применяют для металлизации оконных стекол зданий. В жаркие летние месяцы тонкая пленка (0,13 мкм) отражает инфракрасное излучение и в помещении становится значительно прохладнее. Если через такое стекло пропустить ток, то оно обретет противотуманные свойства. Покрытые золотом смотровые стекла судов и электровозов эффективны в любое время года.

В разные годы XX в. самая высокая цена золота была 850 долларов за унцию, самая низкая – 2 доллара. Одно из самых крупных золотых изделий – ванна в Японии, изготовленная из золота 9-каратной пробы, а ее масса составляет 313,5 фунта.

Первые золотые монеты (как средство обмена) были отчеканены в 560 г. до н. э., а в наши времена на рынке золотых монет в постоянно большом спросе канадская монета «Кленовый лист», которую в отличие от других золотых монет чеканят не из сплава золота, а из чистого золота. В настоящее время для изготовления монет используется 900-я проба золота.

Наиболее известные составы золотых сплавов: *дукатное золото* (23 карата 8 гранов = 985-й пробе), *кроновое золото* (22 карата = 917-й пробе) и *пистольное золото* (21 карат 9 гранов = 906-й пробе).

Запасы золота распределяются примерно следующим образом: 60 % составляют официальные резервы (в банках и казначействах), 20 % – частная тезаврация (накопление) и 20 % – в виде драгоценностей (ювелирные и художественные изделия) и промышленной продукции.

Сейчас большая часть мирового потребления золота идет на производство ювелирных изделий (рис. 16).

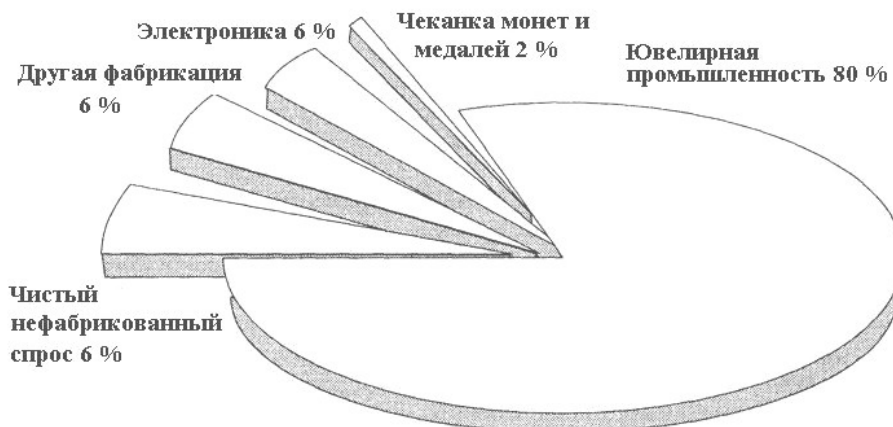


Рис. 16. Спрос на мировое золото по секторам в 1996 г.

В нашей стране для изготовления ювелирных изделий используется золото проб: 375-й, 500-й, 585-й, 750-й, 958-й, 999-й. Во Франции и Италии золотыми украшениями остаются изделия из сплавов 750-й пробы и выше, а в Канаде минимальная проба золотого сплава – 375-я; самый же популярный низкопробный золотой сплав – 416-й пробы.

Ювелирные изделия массового спроса зарубежного производства на рынке Российской Федерации имеют цену несколько ниже, чем аналогичные российские. Но изделия известных зарубежных ювелирных фирм, таких как Cartier, Tiffany, Swarowsky, Bulgari, Van Cleef, Carrera и др., дороже аналогичных российских в 1,5-2 раза.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите крупнейшие золотодобывающие районы Древнего мира.
2. Что представляли собой первые золотые монеты?
3. Когда и где начали добывать первое русское золото?
4. Перечислите и охарактеризуйте основные минералы Au.
5. Какие месторождения называют коренными, а какие россыпными?
6. Какие примеси присутствуют в самородном золоте?
7. Как самородное золото подразделяют по размеру частиц?
8. Что принято считать самородком?
9. Какие месторождения считаются промышленными?
10. Что такое шлиховое золото?
11. Опишите гидрометаллургический способ получения золота.
12. Что такое аффинаж?
13. Какими химическими свойствами обладает золото?
14. Какими физико-механическими свойствами обладает золото?
15. Дайте цветовую характеристику золотых сплавов.
16. Что представляет собой голубое, черное и фиолетовое золото?
17. Как влияет обработка на цвет золотых сплавов?
18. Как меняются физико-механические свойства золота при легировании?
19. В результате чего происходит загрязнение золотых сплавов и какими элементами?
20. Что представляют собой сплавы *систем золото–серебро* и *золото–медь*?
21. Опишите трехкомпонентные сплавы *системы золото–серебро–медь*.
22. Какие зоны химической стойкости сплавов *системы Au–Ag–Cu* различаются по Тамману?
23. Как маркируют золото и его сплавы?
24. Какими свойствами обладают различные пробы золота?
25. Что такое белое золото?
26. Какие требования предъявляют к золотым припоям?
27. Какие сплавы золота находят применение в ювелирной промышленности?
28. Какая термическая обработка применяется для сплавов на основе золота и с какой целью?
29. Что представляет собой процесс золочения?
30. Назовите области применения золота и его сплавов.

4.2. Серебро и сплавы на основе серебра

Наряду с золотом и медью серебро относится к числу первых металлов, освоенных человеком. Если желтый цвет золота ассоциировался у древних людей с солнцем, то блестящий

белый цвет серебра – с луной, что отразилось в названиях этого металла. Более позднее латинское название серебра – *аргентум* – означает «белый, блестящий».

М.В. Ломоносов писал о серебре: «...Сие от золота разнится больше цветом и тягостью. Цвет его столь бел, что ежели серебро совсем чисто и только после плавления вылито, а не полировано, то кажется оно издали бело, как мел».

Серебро было известно в глубокой древности в Египте, Персии, Китае. Красивый внешний вид серебра и возможность длительного хранения привлекали внимание, и серебряная утварь передавалась по наследству. Серебро в виде слитков и рубленых кусков металла служило торговым эквивалентом.

Самые крупные ранние разработки серебра велись в восточной части Малой Азии примерно в IV тысячелетии до н. э. Позднее серебряные месторождения разрабатывались в Армении и Бактрии (верхнее и среднее течение Аму-Дарьи). Около 500 лет до н. э. началась разработка серебряно-свинцовых руд в Греции на знаменитых Лаурионских рудниках, которые долгое время были основой экономического могущества Афин. Здесь в течение нескольких столетий было добыто более 77 тыс. т серебра. В более позднее время (VIII-XV вв.) серебро добывали в Трансильвании (Румыния) и Богемии (Чехия).

Особенно большой подъем в добыче и получении серебра произошел после открытия Америки. В Мексике, Боливии и Перу были открыты крупные и богатые месторождения серебра.

В X-XI вв. в художественной обработке серебра больших успехов достигли мастера Киевской Руси. Древнерусские мастера искусно применяли технику перегородчатой эмали, скани и зерни, чеканки и басмы, гравирования. Ими были созданы бесценные изделия из серебра с «припуском» черни. В XV-XVII вв. центром производства серебряных изделий стала Москва, в мастерских которой изготавливалась серебряная посуда: братины, чарки, ковши и др. Черневыми узорами украшались тарелки, стопы, чары, табакерки, оклады икон.

В России первые сообщения о добыче серебра появились в 1669 г. В монастыре недалеко от Вологды начали изготавливать кресты, оклады икон и другую утварь из серебра, тайно добываемого на берегу Белого моря. В медных месторождениях Урала и Карелии было обнаружено серебро при Петре I. Крупные залежи богатой свинцовой руды с распыленным в ней серебром обнаружили за Байкалом, в бассейне реки Аргунь.

С 1704 г. в России началось производство монет из собственного серебра, а с 1726 г. – разработка алтайских серебросодержащих месторождений полиметаллических руд. Доля русского серебра в мировой добыче была ничтожна: в 1900 г. в России добыли всего 3240 кг, в то время как в США – 1803 т, Мексике – 1746 т, Боливии – 355 т.

В 2004 г. ведущими странами-производителями серебра стали Мексика, Перу, Австралия, Китай и Польша.

Серебро – один из дефицитных элементов. Но как один из благородных металлов серебро наиболее широко распространено в природе. Среднее содержание серебра в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6}$ % (по массе), что в 20 раз превышает содержание золота и приблизительно равно содержанию металлов платиновой группы. В биосфере серебро в основном рассеивается, в морской воде его содержание $3 \cdot 10^{-8}$ %.

Минералы серебра

Собственно серебряные месторождения встречаются сравнительно редко, и в общих мировых запасах и добыче значение их невелико. 90-80 % серебра извлекается попутно из руд комплексных месторождений, преимущественно из свинцово-цинковых (45 %), медных (18 %), золотосеребряных (10 %) и 10-20 % – из собственно серебряных руд. В так называемом Великом Серебряном поясе Северной и Южной Америки протяженностью свыше 4000

км серебряные руды содержатся в свинцовых, свинцово-цинковых, золотосеребряных и серебряных месторождениях.

Известно свыше 80 минералов серебра. К главным минералам серебра, наиболее часто и в наибольших количествах встречающихся в рудах, принадлежат: *серебро самородное*, *аргентит* – Ag_2S , *прустит* – Ag_3AsS_3 , *пираргирит* – Ag_3SbS_3 , *пирсеит* – $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$, *полибазит* – $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$, *гессит* – Ag_2Te , *кераргирит* – AgCl .

Самородное серебро. Кроме химически чистого серебра встречаются его разновидности: *кюстелит* с изоморфной примесью золота до 10 % и выше, *медистое серебро*, *сурьмянистое серебро* и др. Наиболее распространены зерна неправильной формы, большей частью очень мелкие, хотя известны и более крупные скопления – самородки, масса которых в отдельных месторождениях превышала 100 кг. Один из самородков в виде огромной пластины, найденный в Чили, весил 1420 кг.

Цвет в свежем изломе – белый, часто поверхность покрыта черной пленкой. В полированных шлифах отличается очень высокой отражательной способностью. Твердость по минералогической шкале 2,5. Самородное серебро ковкое, мягкое; плотность 10,5 г/см³.

Промышленные месторождения самородного серебра – Конгсберг (Норвегия), Коболт (Канада), Шнеберг и Аннаберг (ГДР); низкотемпературные жилы в областях молодых вулканических пород – в Северной Америке (Кордильеры), в Европе (Карпаты), в Японии, Новой Зеландии. Наряду с самородным золотом самородное серебро встречается в зоне окисления свинцово-цинковых, колчеданных, серебряных и других месторождений (Алтай и Урал в РФ, Потоси в Боливии и др.).

Распространенность самородного серебра по отношению к золотым самородкам не превышает 20 %, а к меди – всего 0,2 %. Самородки серебра залегают в глубинных зонах рудных месторождений, и извлечение их затруднено. Именно этим объясняют тот факт, что в начальные периоды серебро ценилось дороже золота. В Египте, например, серебро было дороже золота, но стало дешевле в VI в. до н. э, после того, как древние мастера освоили процесс его получения из свинцово-серебряных руд.

Доказательством выплавки серебра из свинцовых руд являются обнаруженные в Южной Месопотамии пуговицы, датированные III тысячелетием до н. э.

Разновидностью самородного золота является *электрум* (от греч. *янтарь*, по цвету), редко встречающийся природный сплав серебра с золотом (25-75 % Ag). Цвет сплава меняется от светло-желтого до белого, иногда зеленоватого. Твердость по минералогической шкале составляет 2-3.

Аргентит – Ag_2S . Химический состав Ag 87,1 %, S 12,9 %. Цвет аргентита свинцово-серый до железно-черного, твердость 2-2,5. Встречается в виде вкраплений, прожилок, примазок. Редко образует несовершенные кристаллы. Известна также низкотемпературная (устойчивая при температурах ниже 179°C) ромбическая модификация Ag_2S – *акантит*, получившая название по форме кристаллов (от греч. – шип, игла).

Прустит – Ag_3AsS_3 (химический состав 65,4% Ag, 15,2 % As, 19,4 % S) и *пираргирит* – Ag_3SbS_3 (59,8 % Ag) обладают во многом сходными физическими свойствами. Твердость 2-2,5. Цвет прустита ярко-красный, пираргирита темно-красный до железно-черного. Нередко встречаются в виде прекрасно образованных кристаллов, украшающих многие музеи мира.

Пирсеит – $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ (78,4 % Ag) и *полибазит* – $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ (75,5 % Ag) – мышьяк- и сурьмосодержащие сульфосоли серебра. Цвет железно-черный, твердость 2-3. В рудах образуют небольшие неправильной формы выделения, иногда кристаллы.

Гессит – Ag_2Te (63,3 % Ag, 36,7 % Te). Существует в двух полиморфных модификациях – кубической и моноклинной. Цвет свинцово-серый, твердость 2,5-3. Встречается в виде агрегатов небольших зерен в золотосеребряных жилах совместно с другими теллуридами золота и серебра, свинца, пиритом, галенитом, тетраэдритом и др.

Кераргирит – AgCl (75,3 % Ag, 24,7 % Cl). Серый, бесцветный или с бурым (зеленоватым) оттенком. Твердость 1,5-2. Встречается в зонах окисления месторождений серебряно-

свинцовых руд в виде корочек, кристаллических налетов, натечных роговидных или воско-видных масс.

Большое число минералов серебра являются редкими. Они встречаются в рудах обычно в виде мельчайших выделений, обнаруживаемых лишь при наблюдении под микроскопом. Однако в отдельных месторождениях изредка встречаются более крупные скопления этих минералов.

Нижний предел содержания Ag в промышленных рудах колеблется от 45-50 до 350 г/т. Ежегодное производство серебра в США, Мексике, Канаде и Перу составляет 7-8 тыс. т. Запасы серебра этих стран оцениваются в 110 тыс. т (в США – 40, Мексике – 23, Канаде – 20, Перу – 16 тыс. т). Ведущее место в добыче и производстве серебра принадлежит Канаде, Перу, Мексике, США и Австралии. В РФ серебро извлекается в основном из комплексных полиметаллических и золотосеребряных руд.

Получение серебра и его аффинаж

По мере увеличения количества добываемого серебра совершенствовалась технология его добычи и очистки. Большой вклад в развитие металлургии серебра внесли русские ученые и мастера. Ивану Мокееву, мастеру Московского монетного двора, впервые удалось отделить золото от серебра. В 1752 г. академик У. Х. Сальхов предложил разделить золото и серебро азотной кислотой. Иван Шлаттер ввел пирометаллургический способ разделения серебра и золота, после чего следовала гидрометаллургическая обработка азотной кислотой полученного серебристого золота. Этот комбинированный способ аффинажа применяли на Петербургском монетном дворе до 1820 г.

Теоретические основы процесса цианирования были заложены П. Р. Багратионом, показавшим, что золото и серебро хорошо растворяются в слабых водных растворах щелочных цианидов. Он также установил ускоряющее действие воздуха на растворение золота и серебра и доказал возможность осаждения золота и серебра из цианистых растворов неблагородными металлами. В 1802 г. француз д'Арсе изобрел аффинаж серебра серной кислотой. В этом процессе неочищенное серебро растворяют в кипящем медном купоросе, золото осаждается на дне, а серебро восстанавливается до металла медью или железом. Этот процесс получил широкое распространение в XIX в., но затем был вытеснен электролизом, при помощи которого из неочищенного серебряного анода получают кристаллическое серебро чистотой 99,9 %.

При извлечении серебра из серебряных и золотых руд применяют *метод цианирования* – растворения серебра в щелочном растворе цианида натрия при доступе воздуха: $2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{NaOH}$. Из полученных растворов комплексных цианидов серебро выделяют восстановлением цинком или алюминием: $2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{Ag}$.

Из медных руд серебро выплавляют вместе с черновой медью и затем выделяют его из анодного шлама, образующегося при электролитической очистке меди. При переработке свинцово-цинковых руд серебро концентрируется в сплавах свинца – черновом свинце, из которого его извлекают добавлением металлического цинка, образующего с серебром не растворимое в свинце тугоплавкое соединение Ag_2Zn_3 , всплывающее на поверхность свинца в виде легко снимающейся пены. Далее для отделения Ag от Zn последний отгоняют при 1250°C . Извлеченное из медных или свинцово-цинковых руд серебро сплавляют (*сплав Доре*) и подвергают электролитической очистке.

Основные свойства серебра

Химические свойства серебра

Нормальный электродный потенциал серебра равен 0,798 В. Чистое полированное серебро практически не изменяет свой цвет на воздухе.

При обычной температуре Ag не взаимодействует с O₂, N₂ и H₂. При действии свободных галогенов и серы на поверхности серебра образуется защитная пленка малорастворимых галогенидов и сульфида Ag₂S (кристаллы серо-черного цвета). Озон образует на поверхности Ag черный налет. Хлор, бром, йод реагируют с ним даже при комнатной температуре.

Из окислов серебра устойчивыми являются закись Ag₂O и окись AgO. Закись образуется на поверхности серебра в виде тонкой пленки в результате адсорбции кислорода, которая увеличивается с повышением температуры и давления.

Расплавленное серебро может в очень больших количествах поглощать кислород, в процессе охлаждения растворимость кислорода уменьшается, при этом образуется пористость, ухудшающая качество поверхности.

Серебро стойко к коррозии в большинстве минеральных и органических кислот, в водных растворах галогенов. Серебро также устойчиво в дистиллированной, природной и питьевой воде, в этиловом и метиловом спирте любой концентрации.

По сравнению с золотом и платиной серебро менее устойчиво в кислотах и щелочах. При комнатной температуре серебро растворяется в азотной кислоте с образованием AgNO₃. Горячая концентрированная серная кислота растворяет серебро с образованием сульфата Ag₂SO₄ (растворимость сульфата в воде 0,79 % по массе при 20°C). Серебро, легко соединяясь с ртутью, образует серебряную амальгаму.

В царской водке серебро не растворяется из-за образования защитной пленки AgCl. В отсутствие окислителей при обычной температуре HCl, HBr, HI не взаимодействуют с серебром благодаря образованию на поверхности металла защитной пленки малорастворимых галогенидов. Кипящие едкие щелочи на серебро не действуют. Серебро также не поддается воздействию холодной серной кислоты при ее концентрации не более 80 %.

Коррозионная способность серебра определяется высокой термодинамической устойчивостью, формированием на поверхности защищенных пленок и способностью образовывать комплексные соединения. Для оценки коррозионной стойкости серебра применяют четыре группы стойкости (табл. 24).

Таблица 24

Группы стойкости серебра

Группа стойкости серебра	Скорость коррозии	
	мм/год	г/м ² ·ч
Высшая	0,08(0,016)	0,1 (0,02)
Хорошая	0,83 (0,016)	0,1 (0,62)
Номинальная	< 2,5 (0,5)	2,0 (0,6)
Низшая	> 2,5 (0,5)	3,0 (0,6)

В скобках даны значения для предварительной оценки практического применения серебра.

Присутствующие в промышленной атмосфере пары серы вызывают потемнение серебра. Толщина слоя сульфида серебра Ag₂S растет пропорционально времени. Пленка на поверхности серебра, образующаяся в результате атмосферной коррозии, плотная и вязкая, состоит в основном из сульфида серебра и на 20-25 % из сульфата серебра, хлорида серебра или их сочетаний.

Для повышения коррозионной стойкости серебра сплавы легируют алюминием, бериллием и кремнием. Для очистки поверхности сплавов Ag–Cu от продуктов коррозии используют растворы цианидов [30 г/л KCN + 1 г/л Zn(CN)₂] или разбавленные растворы щелочных металлов.

Физико-механические свойства серебра

Серебро – металл белого блестящего цвета, мягкий и пластичный, хорошо поддается обработке давлением. Имеет гцк решетку, плотность при 20°С составляет 10,49 г/см³, температура плавления 961°С (960,8°С). Различия в температуре плавления объясняются высокой растворимостью в серебре кислорода.

Серебро очень хорошо полируется, имеет наивысшую отражательную способность, оно отражает 94 % световых лучей, является самым электро- и теплопроводным металлом.

Серебро прекрасно деформируется как в холодном, так и в горячем состоянии. Оно легко прокатывается в тончайшие листы до 0,00025 мм и вытягивается в очень тонкую проволоку. Из Ag можно изготовить фольгу толщиной 2,5 мкм. Свет, проходящий через фольгу, приобретает голубовато-зеленый оттенок.

При холодной деформации чистое серебро и его сплавы подвержены деформационному упрочнению. Область наибольшей пластичности и наименьшей прочности литого и горячедеформированного серебра находится в интервале температур 680-800°С. Минимальное значение пластичности у литого серебра – в интервале 600-650°С, пластичность серебра после горячего прессования значительно выше, чем литого.

Особенность серебра заключается в том, что оно является единственным чистым металлом (исключая иттербий), в котором после прокатки при 20°С образуется текстура α -латуни.

Механические свойства отожженного серебра при 20°С составляют: предел прочности при растяжении $\sigma_b=140-180$ МПа, предел текучести $\sigma_m=10,3-53,5$ МПа, твердость по Бринеллю НВ=245-250 МПа. У литого серебра при температуре 20°С предел прочности при растяжении равняется 106 МПа. Серебро тверже золота, но мягче меди. Вследствие мягкости чистое серебро (табл. 25) употребляется в виде сплава с медью, а в древности также и в виде природного сплава с золотом – *электрума*.

Таблица 25

Химический состав серебра (ГОСТ 6836-2002)

Марка	Химический состав, % по массе						
	Ag, не более	Примеси, не более					
		Pb	Fe	Sb	Bi	Cu	Всего
Ср 99,99	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,008	0,01
Ср 99,9	99,90	0,003	0,035	0,002	0,002	0,015	0,10

Благодаря своим уникальным свойствам – высокой электропроводности и теплопроводности, отражательной способности, светочувствительности – серебро имеет очень широкий диапазон применения. Растворяясь в золотом сплаве, серебро придает ему пластичность, блеск и облегчает пайку, однако изменяет цвет сплава и значительно повышает его цену.

Легирующие элементы и примеси в серебряных сплавах

Сплавы серебра для ювелирных изделий содержат два компонента – *серебро* и *медь*.

Медь. С повышением содержания меди до 28 % твердость и прочность *сплавов Ag–Cu* повышается, а пластичность падает.

Цвет серебра с увеличением содержания меди становится все более желтоватым. Сплав серебра с 50 % меди становится красноватым, а с 70 % меди имеет красный цвет.

При добавке в сплав Ag–Cu других металлов он становится трех- или многокомпонентным, что может существенно изменить его свойства: сделать более разносторонним в применении или, наоборот, совершенно непригодным для использования.

Золото. Сплавы $Ag-Au$ обладают высокими литейными свойствами и стойкостью к окислению. Относительное удлинение сплавов $Ag-Au$ составляет 40-45 %, что позволяет расковывать или прокатывать сплавы в фольгу толщиной $1-1,25 \cdot 10^{-4}$ мм.

Никель. В сплавах серебра, применяемых в производстве ювелирных изделий, при содержании никеля до 1% замедляется рост зерна, и тем самым улучшаются их механические свойства. С увеличением содержания никеля до 2,5 % ухудшается обрабатываемость сплава. При еще большем содержании никеля он не растворяется в сплаве и становится вредной примесью.

Железо всегда является нежелательной примесью в сплавах серебра. Железо присутствует в сплавах в виде чужеродных частиц, ухудшающих обрабатываемость. Кроме того, железо взаимодействует с материалом тигля, частицами угля, наждаком, солями, используемыми при плавке, и образует твердые и хрупкие соединения. Попадая на поверхность слитка или изделия, эти соединения при шлифовке вырываются из металла и оставляют на поверхности изделия характерные вытянутые следы. В связи с этим при переплавке отходов в виде опилок или стружки необходимо сначала удалить из них магнитом частицы железа.

Свинец. Сплавы серебра, содержащие свинец, становятся при нагреве хрупкими, так как свинец и серебро при температуре $304^{\circ}C$ образуют эвтектику, которая располагается по границам зерен, что делает сплав красноломким. Свинец может попасть в обрабатываемую заготовку из мягкого припоя или из подкладок, используемых для глубокой чеканки. Перед операциями нагрева или переплавки свинец необходимо удалить. Содержание Pb в сплавах серебра не должно превышать 0,005 %.

Олово. Даже небольшая добавка олова снижает температуру сплава, однако при этом сплав получается более тусклым, мягким и пластичным, чем сплав $Ag-Cu$. При повышенном содержании олова в сплаве образуются интерметаллические соединения с медью Cu_4Sn , а также оксид олова SnO_2 , которые делают сплав хрупким.

Алюминий. При содержании до 4-5 % алюминий не влияет на структуру сплава, при более высоком содержании делает сплав хрупким, т.к. при этом образуется хрупкое соединение Ag_3Al . При отжиге и плавке образуется также соединение Al_2O_3 , которое, располагаясь по границам зерен, делает сплав хрупким и ломким.

Цинк. Несмотря на то, что в твердом состоянии серебро растворяет в себе до 20 % цинка, содержание его в серебре не должно превышать 14 %. В этом случае сплавы не тускнеют на воздухе, хорошо полируются и имеют высокую пластичность.

Кадмий. Сплавы с кадмием пластичны и устойчивы против коррозии на воздухе, не тускнеют и хорошо обрабатываются. Предел растворимости кадмия в серебре составляет около 30 %.

Цинк и кадмий являются важнейшими легирующими компонентами при получении припоев, хотя прочность таких припоев не отвечает в полной мере требованиям практики. Сплавы имеют низкую температуру плавления, но широкую область кристаллизации, паяный шов обладает низкими механическими свойствами, что обуславливает ограниченное применение припоев на основе этой системы.

Сплавы системы $Ag-Cu-Cd$. Медь с кадмием образуют хрупкое химическое соединение Cu_2Cd . Однако при достаточном количестве серебра в сплаве кадмий растворяется в серебре. Такой сплав тягуч, пластичен и весьма устойчив к потускнению. Серебряно-медные сплавы с небольшими добавками кадмия особенно хорошо подходят для глубокой вытяжки и чеканки.

Сплавы системы $Ag-Cu-Zn$ устойчивы к потускнению на воздухе, имеют хорошую пластичность и обрабатываемость. Сплавы этой системы могут служить припоями. При изготовлении припоя базовой системой является эвтектический состав сплава $Ag-Cu$, добавками цинка понижают температуру плавления. Разность температур плавления основного металла и припоя должна быть не менее $50^{\circ}C$.

Если цинка добавить в сплав больше, чем могут растворить его серебро и медь (медь может растворить до 40 % Zn), то при использовании этого сплава в качестве припоя избыточное количество цинка будет переходить из припоя в основной металл.

В серебряно-медные сплавы для увеличения жидкотекучести в расплав перед разливкой добавляют цинк в количестве нескольких десятых процента.

Четырехкомпонентные сплавы Ag–Cu–Zn–Cd используются для приготовления припоев с низкими температурами плавления. Низкие рабочие температуры этих припоев получаются за счет образования цинком и кадмием легкоплавкой эвтектики.

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

Сера образует с серебром и медью твердые соединения Ag_2S и Cu_2S , которые могут располагаться как по границам зерен, так и внутри них. Для появления хрупкости сплава достаточно присутствия в нем 0,05 % S. Серу содержит древесный уголь, под слоем которого производится отжиг, горючие материалы, газы, травители и т. д. Присутствие в сплаве серы или сернистых соединений приводит к его потемнению вследствие образования сульфида серебра.

Фосфор. Сплавы серебра перед разливкой раскисляют в большинстве случаев фосфористой медью, содержащей от 10 до 15 % фосфора. Фосфор реагирует с окислами сплава и образует газообразное соединение, которое улетучивается или реагирует с другими частицами окислов меди, образуя шлаковые соединения метафосфата меди. Фосфористая медь добавляется, как правило, в избытке, так как содержание окислов в металле неизвестно и фосфор попадает в металл.

Незначительных следов фосфора достаточно для того, чтобы образовывались хрупкие интерметаллические соединения AgP_2 или CuP , которые в виде эвтектики располагаются по границам зерен. Сплавы становятся хрупкими, быстро тускнеют, на них плохо ложатся гальванические покрытия.

Влияние газов на свойства сплавов золота

При температуре выше точки плавления Ag может растворить 20-кратное (относительно своего объема) количество кислорода, т.е. 1 л расплава растворяет до 20 л кислорода. При температуре несколько ниже температуры кристаллизации растворимость кислорода в Ag составляет уже лишь половину объема серебра, кислород интенсивно выделяется. В этом случае говорят, что металл «брызжет».

Кислород, не успевший выделиться из затвердевшей отливки, образует по краям слитка газовые полости, что снижает прочность и пластичность металла, а при прокатке и волочении приводит к образованию трещин (рис. 17).

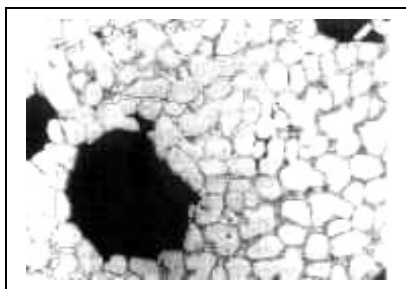


Рис. 17. Газовые поры в структуре сплава, содержащего 80 % Ag (X200)

Если заготовка в процессе обработки подвергается отжигу, то наличие в сплаве газов приводит к «вспучиванию» наиболее мягких участков поверхностного слоя: образуется так называемое «дутое серебро» (рис. 18).

Если серебро содержит медь, то поглощаемый кислород взаимодействует с медью и образуется закись меди. Особенно заметно образование этого соединения при низком содержании серебра. Различают следующие формы проявления Cu_2O : выделение по границам зерен, «штриховое серебро» и синее серебро.



Рис. 18. Сплав, содержащий 80 % Ag, («дутое серебро»): вздутия на листе после прокатки и отжига

Включения располагаются тонким слоем между кристаллитами, что снижает пластичность металла (рис. 19).

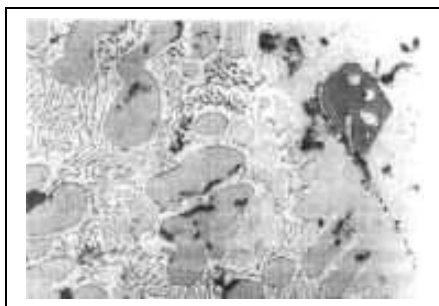


Рис. 19. Включения закиси меди в первичных кристаллах и в эвтектике сплава, содержащего 50 % Ag (X320)

«Штриховое серебро»: скопления частиц Cu_2O образуют твердые инородные включения. При полировке они не удаляются и поэтому выступают над поверхностью, обламываются при обработке и оставляют на поверхности металла следы в виде небольших черточек-штрихов (рис. 20).

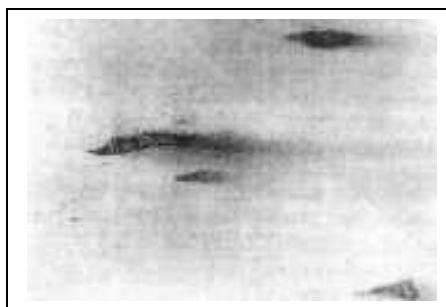


Рис. 20. Сплав, содержащий 80 % Ag: («штриховое серебро»): твердые включения на поверхности (X4)

Синее серебро: на поверхности сплава видны темные пятна, возникающие в результате глубокого окисления при отжиге.

Двуокись серы содержится в горючих газах и оказывает вредное влияние на сплав тем, что так же, как и кислород, поглощается расплавленным металлом, при затвердевании снова выделяется и аналогично кислороду образует поры. Это тоже приводит затем к получению «дутого серебра». Кроме того, могут образовываться соединения Cu_2S и Ag_2S , которые снижают прочность слитка, выделяясь по границам зерен.

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

Загрязнения. Присутствие в серебре загрязнений в количестве всего лишь пяти тысячных изменяет его цвет из белого блестящего в серый матовый.

Серебро легко реагирует в воздухе или обогащенной кислородом воде с растворимыми в воде цианидами (цианидом натрия и калия), окисляется озоном с образованием очень прочного черного окисла серебра; активно вступает в реакцию с серосодержащими соединениями, образующаяся черная пленка не препятствует продолжению реакции.

Двухкомпонентные сплавы серебра

В ювелирной промышленности в основном используются сплавы на основе серебра, которые относятся к двухкомпонентной системе Ag-Cu (рис. 21). Данная диаграмма относится к эвтектическим диаграммам с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

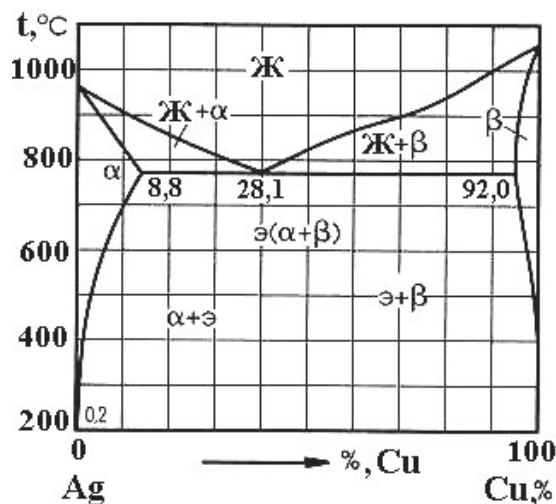


Рис. 21. Диаграмма состояния сплавов системы серебро – медь

Максимальная растворимость Cu в Ag составляет 8,8 %. Максимальная растворимость Ag в Cu составляет 8 %, при этом образуется β -твердый раствор на основе меди.

При понижении температуры растворимость меди в α -твердом растворе на основе серебра и серебра в β -твердом растворе на основе меди уменьшается. Это делает сплавы восприимчивыми к упрочняющей термической обработке (закалке и старению).

Сплавы, расположенные левее эвтектической точки (71,9 % Ag), называются доэвтектическими (рис. 22), правее – заэвтектическими (рис. 23).

Эвтектическая смесь (71,9 % Ag ; 28,1 % Cu) состоит из смеси α и β -кристаллов твердых растворов (рис. 24).

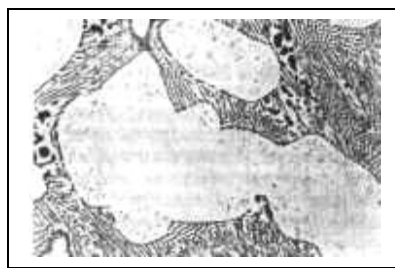


Рис. 22. Доэвтектический сплав, содержащий 80 % Ag (светлые первичные кристаллы α -твердого раствора, окруженные эвтектикой)

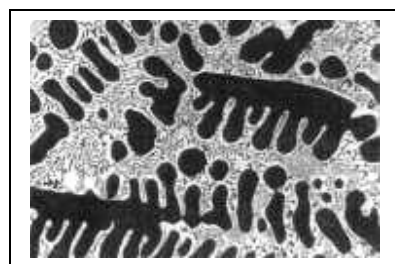


Рис. 23. Заэвтектический сплав, содержащий 50 % Ag (темные первичные кристаллы β - твердого раствора, окруженные эвтектикой)

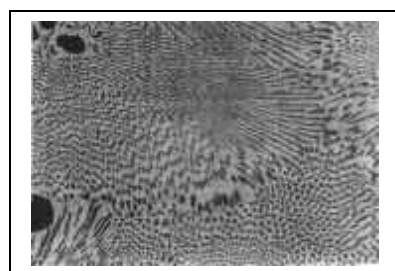


Рис. 24. Структура эвтектического сплава, содержащего 71,9 % Ag

В ювелирном деле, как правило, используются сплавы, содержащие более 71,9 % Ag (доэвтектические).

Сплавы, содержащие более 91,2 % Ag, не имеют в своей структуре эвтектической структурной составляющей. В этих сплавах в результате первичной кристаллизации образуется α -твердый раствор. При дальнейшем охлаждении растворимость меди в кристаллах α -твердого раствора снижается.

В структуре сплава, содержащего 95 % Ag, при температуре ниже 700°C медь выделяется из α -твердого раствора по границам зерен в виде кристаллов β -твердого раствора (β_{II}).

На практике этот процесс (вторичной кристаллизации) выделения кристаллов подавляется резким охлаждением и структура сплава представляет собой α -твердый раствор (рис. 25).

Если после литья или отжига сплав должен оставаться мягким, то его необходимо подвергнуть закалке. Повысить твердость готового изделия можно в результате выдержки при умеренных температурах. При пайке в сплавах, имеющих в своем составе эвтектическую структурную составляющую, при 779°C и выше начинается процесс оплавления границ (сплав «потеет» или «морщится»).



Рис. 25. Структура сплава, содержащего 95 % Ag

В результате неравновесной кристаллизации, к примеру, сплав, содержащий 92,5 % Ag, затвердевает как эвтектический сплав при температуре 779°C, а значит, при пайке он будет точно так же подвержен опасности подплавления, как и другие сплавы эвтектического состава. И лишь при содержании более 95 % Ag температура солидуса сплавов будет выше 800°C.

Следовательно, рабочая температура припоев для всех применяемых сплавов серебра не должна превышать 740°C, независимо от того, будет подвергаться пайке сплав, содержащий 50 или 92,5 % Ag.

Применение более тугоплавких припоев возможно только для сплавов с содержанием серебра свыше 95 %.

Используя особенности областей плавления системы *серебро–медь*, пайку сплавов с высоким содержанием серебра (свыше 97 %) можно производить эвтектическим сплавом. В этом случае разница между интервалом их плавления (940-900°C) и температурой плавления эвтектического сплава (779°C) достаточно велика.

За счет добавки меди твердость и прочность серебра значительно увеличиваются, а их максимальные значения соответствуют области эвтектического сплава, содержащего 71,9 % Ag. Применяемые сплавы в 2 раза тверже, чем чистое серебро, хорошо поддаются обработке давлением и обладают достаточной прочностью в процессе эксплуатации.

Серебряные сплавы различных проб

Для изготовления ювелирных изделий используется как чистое серебро, так и его сплавы с медью и платиной. Наиболее широкое применение в ювелирной промышленности находят сплавы серебра с медью, реже более дорогие серебряно-платиновые сплавы.

Со временем сформировался ряд серебряных сплавов, которые применяются в основном для изготовления ювелирных украшений, декоративных изделий и столовых приборов и обладают хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами.

Согласно «Положению о пробах и клеймении изделий из драгоценных металлов в Российской Федерации» на территории России установлены следующие сплавы серебра – 800, 830, 875, 925, 950-й проб (для ювелирных и бытовых изделий).

В зарубежных странах применяют серебряные сплавы, содержащие 97 (Ag 970), 95 (Ag 950) % серебра, и другие.

Согласно стандарту, распространяющемуся на сплавы, предназначенные для электротехнических проводников и контактов, ювелирных изделий, струн музыкальных инструментов, серебряные сплавы обозначают буквами Ср, вслед за которыми указываются легирующие элементы (лигатуры) (Пт – платина, Пд – палладий, М – медь).

Цифры после буквенного обозначения сплава указывают массовую долю серебра, выраженную в промилле (десятых долях процента) для чистого серебра и серебряно-медных сплавов (например, Ср 999, СрМ 950, СрМ925, СрМ 916 и т. д.), или массовую долю основных легирующих компонентов, выраженную в процентах (в этом случае цифра отделяется от

буквенного обозначения не пробелом, а дефисом, например: СрПл-12 (12 % Pt, 88 % Ag), СрПд-40 (40 % Pt, 60 % Ag), СрПдМ-30-20 (30 % Pt, 20 % Cu, 50 % Ag).

В соответствии с ГОСТ 6836-2002. «Серебро и сплавы на его основе» наименование марок сплавов состоит из букв, обозначающих компоненты сплава, и следующих за ними цифр, указывающих номинальное содержание компонента (компонентов) благородных металлов в сплаве (в процентах).

Механические свойства серебряно-медных сплавов существенно зависят от содержания в них меди.

Так, увеличение концентрации меди с 5 % (СрМ 950) до 20 % (СрМ 800) приводит к повышению прочности на 30 %, а твердости – на 60 % при одновременном снижении пластичности.

В *сплаве Ag 970*, содержащем 97 % серебра, содержание меди очень низкое, поэтому по некоторым свойствам, например, по цвету, устойчивости к потускнению, способности оставаться светлым при отжиге (в худшем случае при этом образуется внутренняя окисленная зона), он очень схож с чистым серебром.

Благодаря высокой температуре плавления этот сплав часто используется для изготовления изделий с эмалью (прозрачные краски подсвечиваются более интенсивно). Особенно подходит дляковки, глубокой вытяжки и исполнения тонких, филигранных работ.

Учитывая склонность сплава к старению, после отжига сплав, содержащий 97 % серебра, подвергают закалке.

Сплав СрМ 950 используют для эмалирования и чернения. Сплав СрМ 950 используется также для изготовления струн музыкальных инструментов.

Цвет этого сплава соответствует цвету чистого серебра.

Сплав очень хорошо поддается обработке давлением. Его применяют также при глубокой вытяжке, чеканке, для изготовления очень тонкой проволоки.

Интервал кристаллизации этого сплава достаточно узок – температуры ликвидуса и солидуса этого сплава соответственно равны 910 и 870°C. После кристаллизации структура этого сплава – твердый раствор меди в серебре. Ниже 600°C из-за понижения растворимости из α -твердого раствора выделяется β -фаза.

К недостаткам сплава серебра 950-й пробы относятся невысокие механические свойства. Изделия, изготовленные из этого сплава, при эксплуатации деформируются. Увеличить прочность сплава от 500 до 1000 МПа можно старением, но это приводит к усложнению и удорожанию технологического процесса обработки сплава.

Сплав СрМ 925 иначе еще называется «стерлинговое» или «стандартное» серебро. Из-за высокого содержания серебра в сплаве и высоких механических свойств этот сплав нашел широкое распространение во многих странах.

Цвет сплава такой же, как и у сплава серебра 950-й пробы, однако механические свойства выше.

Сплав пригоден для эмалирования и чернения. Наиболее широко сплав используется для изготовления ювелирных изделий и столовых принадлежностей. Сплав СрМ 925 является старейшим ювелирным сплавом, широко используемым также в монетном и медальном производстве.

Литая структура этого сплава состоит из первичных кристаллов α -твердого раствора на основе серебра, из вторичных β -кристаллов (твердого раствора на основе меди), выделяющихся из α -твердого раствора в процессе вторичной кристаллизации, и двойной эвтектики ($\alpha+\beta$).

Обработка давлением и отжиг изменяют литую структуру сплава. Обработанный давлением сплав СрМ 925 состоит из серебряной матрицы (кристаллов α -твердого раствора), в которой растворено небольшое количество меди, и частиц твердого раствора на основе меди, содержащих в растворе небольшое количество серебра.

Сплав СрМ 916 широко применяется в отечественной ювелирной промышленности для изготовления столовых принадлежностей и ювелирных изделий.

Сплав находится практически на границе области доэвтектических сплавов системы Ag–Cu. Температуры ликвидуса и солидуса сплава соответственно равны 888 и 779°С. Сплав СрМ 916 очень близок по свойствам к сплаву марки СрМ 925 (табл. 26).

Таблица 26

Механические свойства серебряно-медных сплавов

Свойства	Марка сплава				
	СрМ 950	СрМ 925	СрМ 900	СрМ 875*	СрМ 800
Деформированный и отожженный					
σ_B , МПа	240	260	270	260	310
НВ	50	57	64	70	79
δ , %	43	41	35	38	35
Деформированный					
σ_B , МПа	450	470	450	-	500
НВ	119	118	125	127	134
δ , %	5	4	4	4	4
*В литом состоянии сплав СрМ 875 имеет следующие показатели: $\sigma_B = 300$ МПа; НВ = 80; $\delta = 29$ %; $\varphi = 12$ %.					

Сплав серебра **СрМ 900** чаще применяется для изготовления ювелирных украшений. Подходит для литья, гибки, пайки,ковки и чеканки, но для исполнения тонких филигранных операций и глубокой чеканки он слишком твердый. Цвет его несколько отличается от цвета чистого серебра. Этот сплав менее стоек на воздухе, чем сплавы 950 и 925-й проб, однако имеет хорошие литейные свойства, хорошо обрабатывается давлением.

Содержание меди в сплаве СрМ 900 превышает предел растворимости меди в серебре, и поэтому сплав во всех случаях содержит некоторое количество эвтектики. В качестве основы для нанесения эмали сплав 900-й пробы, как и все эвтектические сплавы, непригоден.

Сплав серебра **СрМ 875** применяется для изготовления ювелирных изделий и декоративных украшений. Цвет сплава и стойкость к потускнению почти такие же, как и у сплава СрМ 900. Механические свойства его более высокие, а обрабатываемость давлением хуже, чем у сплава СрМ 900.

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

Сплав Ag 835, содержащий 83,5 % серебра, чаще других используется при промышленном изготовлении ювелирных изделий; из-за высокой твердости труднее, чем другие сплавы, поддается механической обработке.

Сплав серебра **СрМ 800** применяется для изготовления посуды вместо сплава 925-й пробы, а также для изготовления украшений. Недостатком сплава является желтоватый цвет и малая химическая стойкость на воздухе.

Пластичность у этого сплава значительно ниже, чем у сплава СрМ 925, поэтому в процессе обработки давлением его следует чаще подвергать промежуточному отжигу. Литейные свойства сплава СрМ 800 выше, чем у более высокопробных сплавов. Микроструктура сплава будет отличаться лишь незначительным увеличением доли эвтектики.

В ювелирном деле используются сплавы с содержанием серебра свыше 72 %. Эвтектические и заэвтектические сплавы серебра в ювелирном деле практически не используются.

С увеличением добавки меди блестящее белое серебро приобретает желтоватый оттенок. Сплав 800-й пробы уже значительно отличается от чистого серебра; эвтектический сплав, со-

держаний 71,9 % Ag (720-я проба), имеет желтовато-белый оттенок; сплав с 50 %-м содержанием меди выглядит красноватым; сплав с 70 %-м содержанием меди – ярко-красным.

Эвтектический сплав **Ag 720** из-за желтоватой окраски почти не применяется в ювелирном деле. Сплав трудно поддается формоизменению, но сохраняет твердость и упругость в процессе эксплуатации. Поэтому в отдельных случаях из сплава Ag 720 изготавливают пружины, иглы для булавок или другие сильно нагружаемые детали.

Сплав Ag 720 применяют также в качестве припоя для сплавов, имеющих структуру твердых растворов, когда на них наносят эмали.

Потускнение сплавов Ag–Cu наблюдается при взаимодействии с содержащимися в воздухе сернистыми соединениями. При этом серебро образует сульфид серебра Ag_2S , а медь – сульфид меди Cu_2S и, кроме того, закись меди Cu_2O красного цвета и окись меди CuO черного цвета. Это приводит к потемнению изделий, причем темный налет формируется постепенно: вначале изделие кажется желтоватым, почти золотистым, затем поверхность становится коричневатой, потом грязно-синей, темно-синей и, наконец, черной. При этом чем больше в сплаве меди, тем интенсивнее и быстрее он тускнеет и покрывается темным налетом.

Для защиты серебряных сплавов от потускнения широко применяются следующие способы.

Родирование. Износостойкое родиевое покрытие надежно защищает поверхность серебра, но изделие при этом теряет блеск и выглядит синевато-белым. В процессе ремонта (при пайке) родиевое покрытие становится синевато-черным, что можно устранить только нанесением нового покрытия.

Лакирование. Покрытие из цапонлака или лака горячей сушки долгое время защищает поверхность серебра, но при условии, что украшения не носят, а столовым серебром не пользуются. В процессе использования изделий покрытие на отдельных участках стирается, и поверхность в этом месте тускнеет. Предмет, покрытый такого рода пятнами, трудно чистить.

Пассивирование. Суть пассивирования заключается в нанесении на изделие тонкого, невидимого слоя воска, который хорошо укрывает поверхность. Этот метод применяется при хранении изделий на складах (при пользовании предметами покрытие быстро стирается).

Сплавы серебра для припоев

Для соединения различных элементов ювелирных изделий между собой при работе техникой «скань» и «зернь» применяют серебряные припои.

Основное требование к припойному сплаву – низкая температура плавления, в сплав добавляют различные легирующие элементы. В отличие от золотых серебряные припои могут не соответствовать пробе изделий.

В марках серебряных припоев серебро имеет обозначение ПСр, а цифровой шифр в процентном отношении ставится после каждого компонента, кроме последнего. Например, припой ПСр70М2бЦ означает, что сплав состоит из 70 % Ag, 26 % Cu, остальное (4 %) – Zn.

К отличительным свойствам серебряных припоев относятся хорошие пластичность и прочность, высокая коррозионная стойкость. Они обеспечивают требуемую смачиваемость соединяемых поверхностей паяемых деталей, хорошо заполняют зазоры швов.

Температура плавления серебряных припоев составляет 650-810°C. Припои, применяемые в отечественной промышленности приведены в табл. 27.

В табл. 28 приведен ряд некоторых серебряных припоев, применяемых за рубежом.

Таблица 27

Серебряные припои, применяемые
в отечественной ювелирной промышленности

Марка	Массовая доля компонента, %			Тип	Рабочая температура, °С
	Ag	Au	Cu		
ПСр 10	10,0	50,0	40,0	Тугоплавкий	745-755
ПСр 25	25,0	40,0	35,0	То же	745-775
ПСр45	45,0	30,0	25,0	Среднеплавкий	660-725
ПСр55	55,0	45,0	-	То же	650-710
ПСр63	63,0	23,0	14,0	Легкоплавкий	650-680
ПСр65	65,0	20,0	15,0	Среднеплавкий	700-720
ПСр68,4	68,4	23,3	8,3	Тугоплавкий	730-750
ПСр70	70,0	26,3	4,0	То же	730-755
ПСр72	72,0	28,0	-	То же	779-789
ПСр75	75,0	15,5	9,5	То же	745-765

Таблица 28

Серебряные припои, применяемые за рубежом

Массовая доля компонента, %			Цвет	$t_{пл.}, °C$	$t_{застывания}, °C$	НВ	$\sigma_B, МПа$	$\delta, \%$
Ag	Cu	Zn						
750	200	50	Почти белый	771	740	79	420	35
680	265	55	Почти белый	748	712	77	400	41
640	250	110	Желтовато-белый	713	696	787	410	40
600	235	165	Желтоватый	698	686	96	480	38
580	250	170	Желтоватый	708	654	105	490	36

Термическая обработка сплавов на основе серебра

В процессе изготовления серебряных изделий (при литье, сварке, шлифовании) возникают остаточные сжимающие или растягивающие напряжения. Особенно опасны растягивающие напряжения: складываясь с приложенной внешней нагрузкой, они могут вызвать разрушение даже при относительно небольшом нагружении.

Температура отжига для снятия внутренних напряжений обычно невелика и для сплавов на основе серебра, золота и меди составляет 400-500°С, на основе платины – 600-700°С.

Режим упрочняющей термообработки сплавов системы *серебро-медь* состоит в закалке сплава с температурой 700°С в воде с последующим старением. При очень быстром охлаждении при закалке эвтектическое превращение в сплавах Ag–Cu может быть подавлено. Последние данные рентгенографических исследований показывают, что в интервале от 100 % Ag до 100 % Cu образуется только одна фаза – твердый раствор с гцк решеткой. Ювелирное изделие, полученное таким образом, может использоваться при комнатных температурах, однако при повышении температур из-за нестабильности структуры свойства такого изделия, в частности декоративные, могут изменяться.

Двухкомпонентные ювелирные сплавы, имеющие изначально гомогенную структуру твердого раствора (100-91,2 % Ag) и пониженную прочность, подвергают старению с целью

повышения их прочности и твердости. В результате нагрева при старении из перенасыщенного медью α -твердого раствора выделяются кристаллы β -фазы, которые обогащены Cu и обеспечивают повышение прочностных свойств. При этом количество β -фазы может составлять 10 % всей структуры. Это особенно существенно для сплавов СrМ 950, СrМ 925, СrМ 900 и СrМ 875.

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

Так, например, изменяя режимы термообработки сплава СrМ925, можно получать различные свойства и структуры сплава в широких пределах. При нагреве сплава растворимость меди в серебре увеличивается, и при температуре 745°C вся медь, содержащаяся в сплаве, растворяется в серебре. При этом образуется твердый раствор Cu в серебре. Если сплав с этой температурой охлаждать с большой скоростью, медь сохранится в твердом растворе, и в результате получится мягкий и пластичный сплав. При невысокой скорости охлаждения (например, на воздухе) медь будет выделяться из раствора, при этом наблюдается дисперсионное твердение сплава. При очень малой скорости охлаждения в печи результат будет аналогичным охлаждению в воде.

Сплав СrМ925 может упрочняться искусственным старением обычным способом, т. е. нагревом до температуры 745°C, закалкой в воде и старением при температуре 300°C. Прочность сплава при этом повышается с 600 до 1600 МПа. Однако эта операция проводится редко из-за склонности сплава к образованию крупнозернистой структуры. Чтобы предотвратить старение сплава СrМ 925, сразу после отжига его подвергают закалке.

В сплаве СrМ 925 сочетаются хорошая способность к формоизменению при обработке и значительная стабильность при эксплуатации.

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

Применение серебра и серебряных сплавов

В художественной промышленности серебро используется для производства ювелирных изделий, дорогой художественной посуды, столовых приборов, сувениров, подарочных и других предметов. Средствами обработки серебра и украшения изделий из него служат чеканка, литье, филигрань, тиснение, применение эмалей, черни, гравировки, золочения.

Чистое серебро в виде тончайшей проволоки служит материалом для филигранного производства и насечки по стали. Оно также является материалом для дорогих художественных эмалевых изделий, идет на аноды при серебрении. Серебро служит главным компонентом в серебряных твердых ювелирных припоях, которыми спаиваются не только серебряные, но и медные и латунные изделия. Эти припои отличаются наиболее высокими качествами.

Чистое серебро имеет низкую прочность и слишком высокую пластичность, поэтому при изготовлении монет и различных художественных произведений в него добавляют цветные металлы, чаще всего медь. При изготовлении художественных изделий также используются сплавы *серебро – медь – кадмий*, *серебро – медь – титан* и *серебро – индий*.

В искусстве серебро благодаря красивому белому цвету и податливости в обработке используется с глубокой древности (рис. 26). Высокая культура художественной обработки серебра характерна для искусства эпохи эллинизма, Древнего Рима, Древнего Ирана и средневековой Европы.

В течение длительного времени в Древнем мире из серебра изготавливались различные предметы украшения, ювелирные изделия – бусы, кольца, перстни, в том числе перстни-пе-

чати, вазы, сосуды, фурнитура для одежды и даже для дверей. Из серебра, как и из золота, изготавливались тонкие листы и фольга, которыми покрывались некоторые деревянные предметы. Остатки тонкого листового серебра, например, сохранились на одеяниях царя и царицы, изображенных на троне Тутанхамона, а также на полозьях ларца и ковчегов в гробнице. Анализы серебряных изделий Древнего Египта показали, что они изготовлены из сплава серебра с золотом (от 1 до 38 %) и медью (до 8,9 %). Древнее серебро встречается и без золота, и с малым количеством меди.

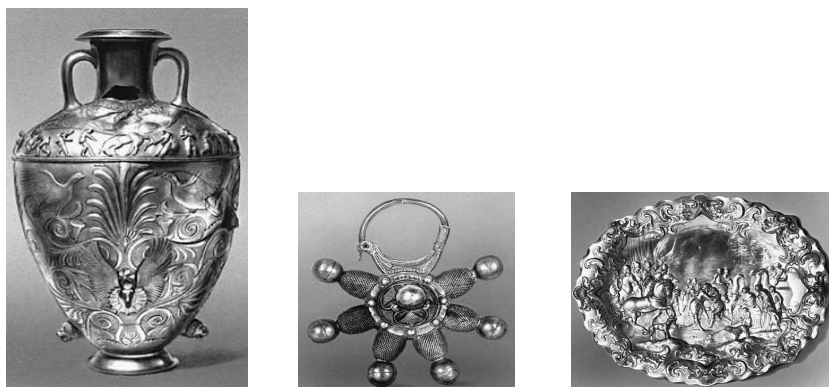


Рис. 26. Старинные изделия из серебряных сплавов (амфора, звездчатый колт, блюдо)

Древнейшие серебряные изделия обнаружены на территории Ирана и Анатолии. В Иране нашли пуговицы, датированные 4800-4500 гг. до н. э. В Анатолии найдено кольцо, датированное концом V тысячелетия до н. э. В городах внутренней долины Инда (начало II тысячелетия до н. э.) обнаружены серебряная ваза и различная утварь. На Кавказе древнейшие серебряные изделия датируются III тысячелетием до н. э.

Разнообразием форм, выразительностью силуэтов, мастерством фигурной и орнаментальной чеканки и литья отличаются изделия из серебра, созданные мастерами Возрождения и барокко (Б. Челлини в Италии, ювелиры из семейств Ямницеров, Ленкерров, Ламбрехтов в Германии). В XVIII-начале XIX вв. ведущая роль в производстве изделий из серебра переходит к Франции (К. Баллен, Т. Жермен, Р. Ж. Огюст и др.).

В искусстве XIX-XX вв. преобладает мода на серебро, среди технических приемов доминирующее положение занимает литье, распространяются машинные приемы обработки. В русском искусстве XIX-начала XX вв. выделяются изделия фирм Грачевых, П. А. Овчинникова, П. Ф. Сазикова, П. К. Фаберже, И. П. Хлебникова. Наиболее полно выявляются декоративные качества серебра в произведениях народных мастеров Великого Устюга (Великоустюжское чернение по серебру).

Природная пластичность серебра позволяет создавать из этого металла разнообразные по форме изделия, от символистской настольной скульптуры до функционально точных предметов обихода (рис. 27).



Рис. 27. Изделия из серебряных сплавов Й. Хоффманна: самовар (1904), конфетница (1910), коробка для печенья (1910)

Блеск серебра и возможность его полировки позволяют, не покрывая поверхности орнаментом, демонстрировать фактурную красоту материала, его природную эстетичность.

Ювелирные изделия из серебра часто выполняются техникой скани – узора из тонкой проволоки. Из серебра изготавливают нити для серебряного шитья.

По оценкам экспертов в мире к середине 90-х годов XX в. накоплено примерно 630-640 тыс. т Ag, основная часть которого (550 тыс. т) содержится в ювелирных, декоративных изделиях, столовом серебре (рис. 28) и церковной утвари.



Рис. 28. Предметы орловского сервиза. Париж, 1770-1771.
Государственный Эрмитаж

В слитках находится около 45 тыс. т, в виде монет и медалей – 40 тыс. т серебра.

В настоящее время более 70 % Ag расходуется на промышленные цели, т.е. из металла, служившего главным образом для производства монет, украшений и бытовой утвари, серебро превратилось в «промышленный» металл.

Главным потребителем серебра являются фото- и кинематография, рентгенография и другие отрасли использования фотоматериалов. Широко используется серебро в электротехнике, электронике, радиотехнике и связанных с ними отраслях машиностроения. Важным потребителем серебра являются ракетная, космическая и авиационная техника, военно-морской флот, производство серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов, а также первичных источников тока. Большое количество серебра используется для изготовления припоев, в химической промышленности и в химическом машиностроении.

Основными потребителями серебра на 1999 г. являлись (т/год): США 3500-4500; Германия 1400-1500; Япония 1800-3200; Италия 900-1100; Англия 700-850; Франция 450-600. На долю этих стран приходится около 85 % Ag, потребляемого в промышленности. В производстве ювелирных изделий из Ag в 90-х годах лидировала Индия – 28,3 %, затем следовали Италия – 17,6 %, Таиланд – 14 %, США – 5,8 % и Германия – 5,1 %.

Структура потребления серебра в России в 90-х годах выглядела следующим образом: электронная промышленность – 46,6 % общего потребления; производство фотокиноматериалов – 30,7 %, ювелирно-галантерейная промышленность – 11,2 %, прочие области – 12,2 %.

Данные по Российской Федерации отличаются от данных мировой структуры потребления значительно меньшим использованием серебра в ювелирной промышленности (мировое потребление в этой сфере в 2,5 раза выше).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие особенности и свойства серебра обеспечили его широкое применение с древних времен?
2. В чем состоял вклад русских ученых в развитие металлургии серебра?

3. Назовите и охарактеризуйте минералы серебра, наиболее часто встречающиеся в рудах.
4. Какие руды используют для извлечения из них серебра?
5. Что представляет собой самородное серебро?
6. Опишите метод цианирования, применяемый для извлечения серебра из серебряных и золотых руд.
7. Как получают серебро высокой чистоты?
8. Назовите основные свойства серебра и дайте им характеристику.
9. Перечислите основные легирующие элементы серебряных сплавов.
10. С какой целью вводят в серебряные сплавы основные легирующие элементы?
11. В результате чего происходит загрязнение серебряных сплавов?
12. Как предотвратить загрязнение серебряных сплавов?
13. Опишите влияние примесей на свойства серебра и серебряных сплавов.
14. Укажите допустимые значения примесей в серебре и его сплавах.
15. Что такое «дурое серебро»?
16. Что такое «штриховое серебро»?
17. Какие сплавы серебра применяют в качестве припоев?
18. Какими особенностями обладают серебряные припои?
19. Опишите сплавы двойной системы серебро – медь.
20. Как маркируют серебряные сплавы?
21. Опишите сплавы серебра, применяемые для изготовления ювелирных изделий.
22. В чем заключаются особенности свойств и применения серебряных сплавов различных проб?
23. Какие способы защиты серебряных сплавов от потускнения применяют в настоящее время?
24. Какие виды термической обработки применяются при изготовлении серебряных сплавов и с какой целью?
25. Назовите области применения серебра и его сплавов.

4.3. Платина и платиновые металлы

Археологические исследования показывают, что впервые люди встретились с платиной тысячелетия назад. Уже в древние времена платину и ее сплавы с золотом использовали для изготовления зеркал, ювелирных изделий и украшений, бытовой утвари (Древний Египет, римские колонии на Пиренейском полуострове, государство инков на севере Эквадора, Колумбия). В Эквадоре, у побережья Эсмеральдас обнаружены не только изделия инков – кольца, браслеты, небольшие сосуды из платины, но и остатки мастерской, в которой их изготавливали. Индейцы Колумбии называли платину «чумпи», крупным самородкам они поклонялись, а мелкие использовали в качестве гирь. В 1520 г. вождь ацтеков Монтесума прислал в подарок испанскому королю полированное платиновое зеркало.

Знали о платине и называли ее белым свинцом в Древнем Риме. Сведения о металле, который «в брусках имеет вес золота», приводил Плиний Старший.

Первое упоминание в средневековых европейских источниках о платине как «светлом не плавящемся» металле было сделано итальянцем Ю. Скалингером в 1537 г. Приоритет же открытия платины признан за доктором Вудом (1749). Первое научное описание платины было опубликовано Уотстоном в трудах Королевского общества в 1749-1750 гг. (Англия).

В 1776 г. в витринах магазинов Парижа появились первые изделия из платины – ювелирные (кольца, серьги, ожерелья) и технические (сосуды и змеевики для очистки крепких кислот, сахара, металлов).

Чистую платину впервые удалось получить в 1803 г. В. Волластону, ему же принадлежит разработка первого промышленного способа получения ковкой платины. Подробное изучение платиновой руды позволило Волластону в том же году обнаружить еще два элемента – *палладий* и *родий*. В 1804 г. С. Теннант выделил *иридий* и *осмий* из черного осадка, оставшегося после растворения платиновой руды. Последний элемент платиновой группы был открыт только через 40 лет. Он был выделен из уральской платиновой руды профессором Казанского университета К. Клаусом и назван им в честь России *рутением*.

Открытие в России платины как спутника золота относится к первой половине XIX в. (1819). Первая промышленная платиновая россыпь была обнаружена на Урале в 1824 г. управляющим Гороблагодатскими горными заводами Н. Мамышевым. Ему же принадлежат первые в России работы по очистке и изготовлению изделий из платиновой группы из шламов медно-никелевого производства. Урал давал большую часть мировой продукции металлов платиновой группы.

Роль русских ученых в развитии платинового дела, в изучении химии, металлургии, физикохимии и металловедения платиновых металлов очень велика. Большое значение для развития промышленности благородных металлов имела работа П. Соболевского по изысканию сравнительно простого и безвредного способа аффинажа и получения ковкой платины. Работа этого ученого по получению ковкой платины была первым научным трудом по порошковой металлургии.

Современником П. Соболевского К. Клаусом была создана химия платиновых металлов (XIX в.), разработаны методы разделения и аффинажа платиновых металлов, причем методы получения чистых платины и родия использовали в промышленности вплоть до 1929 г. Промышленный аффинаж уральской платины был организован в 1879 г. на Тентелевском заводе в Петербурге. Работами по аффинажу руководил Ф. Вильм, которому принадлежит также способ получения палладия через палладозамин, применяемый повсеместно до сих пор.

На Урале первые сведения о находке платины и осмистого иридия как спутников золота в россыпях Верх-Исетского округа появились в 1819 г. В 1827 г. инженер Архипов приготовил из платины кольцо и чайную ложку, а из сплава с медью – дарохранительницу. Из очищенной платины были изготовлены различные изделия: кольца, цепочки, пистолетные и ружейные полки, венцы, предметы церковной утвари. Кроме того, были сделаны предварительные опыты окраски платиной стекла и фарфора, а также изготовления платинистой стали.

Примерно в эти же годы платину начали использовать как добавку к стали: «6 фунтов стали расплавлены были с 8 золотниками очищенной платины в огнепостоянном глиняном горшке, охраняя металл от доступа воздуха, – писал тогда «Горный журнал». – Расплавленная масса была вылита в чугунную форму и скоро охлаждена в холодной воде. По разломе стального бруска сталь оказалась весьма однородной сыпи и столь мелкой, что простыми глазами невозможно было усмотреть зернистого ее сложения. Будучи выточена и закалена, без отпуска, она резала стекло, как алмаз, рубила чугун и железо, не притупляясь... Вообще платинистая сталь гораздо тверже всех доселе известных и выдерживает наибольшие удары, не ломаясь». За необыкновенно высокую твердость сталь получила название «алмазной».

С конца 1829 г. в России стали чеканить платиновые шести- и двенадцатирублевки, их называли белыми полуимпериалами и империалами. На изготовление монет, выпущенных с 1828 по 1839 гг., пошло около 1250 пудов (около 20 т) сырой платины. Это первое крупное применение платины вызвало быстрый рост добычи.

Добыча драгоценного металла на Урале достигала 2 т за сезон. До 1845 г. здесь было добыто около 40 т платины – раз в 20 больше, чем в Колумбии. Однако в 1839 г. чеканка монет была прекращена из-за неустойчивого курса на платину и ввоза в Россию поддельных монет. Это вызвало кризис, и в 1846-1851 гг. добыча металла практически прекратилась. В дальней-

шем, когда цена платины значительно превысила цену золота, платиновые русские монеты приобрели огромную ценность.

За неполные сто лет с момента открытия месторождений платины (с 1824 по 1922 г.), на Урале, по официальным данным, было добыто около 250 т металла, и еще 70-80 т добыто незаконно, хищническим образом. Уральские россыпи до сих пор являются уникальными по количеству и весу добытых здесь самородков (табл. 29). На рубеже XX в. Нижнетагильские и Исовские прииски давали до 80 % мировой добычи платины, а вклад Урала в целом составлял, по оценкам специалистов, от 92 до 95 % мирового производства платины. Во второй половине XX в. крупнейшие в России платиновые россыпи были открыты в Хабаровском крае, Корякии и Приморье.

Таблица 29

Уральские самородки

Массив	Прииск	Год	Количество и вес самородков
Нижне-тагильский	«Мартьяновский»	1827-1829 гг.	Всего добыто 3384 самородка. Из них: 3340 штук от 4 до 100 г, 24 штуки от 100 до 200 г, 14 штук от 200 до 400 г, 3 штуки соответственно по 665,5 г; 703,5 г и 763,6 г
		После 1829 г.	1539,9 г; 1467,4 г; 2371,2 г; 3204,1 г; 5562,6 г; 8352,2 г
	«Сырков Лог»	1843 г.	9635 г; 5408,9 г; 2866,6 г
		1859 г.	6552,2 г; 5110,4 г; 4504,6 г
	«Авроринский»	За весь период добычи	Около десятка самородков от 2500 до 6500 г
Вересовый Бор		1904 г.	8359 г; 7860 г; 3895 г

Очень большой редкостью являются самородки золота (приблизительные подсчеты дают цифру порядка 10 тысяч экземпляров, найденных за 6-10 тысяч лет добычи золота), платиновые самородки встречаются гораздо реже и никогда не достигают гигантских размеров золотых. Существуют различные точки зрения по вопросу о том, какие выделения платины считать самородками. Некоторые авторы считают самородками кусочки металла от 10 г и более. Другие же относят к ним экземпляры не менее 200-250 г. Такие самородки отсылают в Москву для изучения в специальной лаборатории, а затем для демонстраций на выставке Алмазного фонда. Именно в Алмазном фонде хранится единственная в мире коллекция крупных самородков платины.

Самый крупный самородок платины был найден на горе Соловьевой на прииске «Сырков Лог» в 1843 г. В книге «Рассказ о самых стойких» (М., 1982 г.). А. Локерман указывает примерные данные самого крупного из найденных платиновых самородков (9,63 кг): установить точные данные возможным не представляется, поскольку слиток был незаконно переплавлен. Величайший из существующих самородков платины весом 8395 г, выставленный в Алмазном фонде, был найден в августе 1904 г. в россыпях Исовского района

В 1915 г. на долю России приходилось 95 % от общего количества платины, добываемой в мире (остальные 5 % получала Колумбия). Причем колумбийские россыпи по сравнению с уральскими были бедны самородками. Д.Н. Мамин-Сибиряк в очерке «Платина» писал, что «украшением мадридского двора» является самородок весом около 700 г.

В последнее время на мировой рынок начала поступать платина из Южной Африки, Канады, США, но Россия по-прежнему играет важную роль в добыче этого металла. Чтобы получить грамм платины, приходится порой перерабатывать сотни кубометров руды. Это объясняется чрезвычайной бедностью платиновых руд и отсутствием крупных месторождений

платины. Если ежегодное мировое производство Au давно перевалило за тысячу тонн, то добыча Pt и сейчас исчисляется лишь тоннами.

Платиновые металлы принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре точно не установлено. Содержание платиновых металлов в земной коре (по А.П.Виноградову), % (по массе), составляет: Pt – $5 \cdot 10^{-7}$; Pd – $5 \cdot 10^{-6}$; Ir – $1 \cdot 10^{-7}$; Rh – $1 \cdot 10^{-7}$; Os – $5 \cdot 10^{-6}$; Ru – $5 \cdot 10^{-6}$.

Число известных минералов платиновых металлов за последние двадцать лет возросло практически в 8 раз и сейчас достигает 90. Среди минералов платиновых металлов можно выделить: *самородные платиноиды и природные сплавы на их основе; интерметаллические соединения* платиновых металлов с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te; *сульфиды, арсениды и сульфоарсениды* платиноидов. Все минералы образовались на больших глубинах при высоких температурах и давлениях.

По числу минералов первое место занимает палладий, затем идет платина. Иридий, рутений и осмий самостоятельных минералов образуют очень мало. Что касается родия, в настоящее время известно только два минерала (*родий самородный* и *холлингвортит*). В основном Ru и Rh входят в виде изоморфной примеси в минералы Pt, Pd, Ir и Os. Некоторые из наиболее часто встречающихся минералов платиновых металлов представлены в табл. 30.

Таблица 30

Минералы платиновых металлов

Название минерала	Химическая формула	Месторождение
Самородная платина	Pt	РФ (Урал), Колумбия
Палладистая платина	Pt Pd	ЮАР, Бразилия
Самородный палладий	Pd	РФ (Урал), Австралия
Стибиопалладинит	Pd ₃ , Sb	ЮАР
Бреггит	(Pt, Pd, Ni) S	ЮАР, РФ
Станнопалладинит	Pd ₃ Sn ₂	РФ (Норильск)
Норильскит	(Pt, Pd, Fe, Ni, Cu) S	РФ (Норильск)
Арсенопалладинит	Pd ₃ As	Бразилия
Фрудит	PdBi ₂	Канада
Майченерит	PdBi ₂ , Pd _{0,75} Pt _{0,25} BiTi	Канада, РФ (Мончегорск)
Высоцкит	(Pd, Ni) S	РФ (Норильск)
Мончеит	(Pt, Pd) (Te, Bi) ₂	РФ (Мончегорск)
Конзтульскит	Pd (Te, Bi) ₁₋₂	РФ (Мончегорск)
Ауроосмирид	IrOsRuAu	РФ (Урал)

Платиновые металлы встречаются в природе как в *первичных* горных породах, так и *россыпях*.

К первичным горным породам, содержащим металлы платиновой группы, относятся богатые *оливином* породы, особенно *дуниты*, в которых самородная платина является главной составной частью. *Оливин* получил название по зеленой, оливковой, окраске. *Дунит* был впервые изучен в Новой Зеландии и назван по имени горы Дун. Наиболее важные промышленные месторождения этого типа находятся в Российской Федерации и ЮАР. К первичным породам относятся также магматические отложения сульфидов никеля и меди. Эти месторождения, в которых преобладают платина и палладий, представляют собой крупнейшие из известных запасов платиновых металлов.

Россыпи или аллювиальные отложения большого экономического значения найдены в Российской Федерации (табл. 31), Колумбии и Эфиопии.

Из шести элементов платиновой группы только платина и палладий встречаются в самородном виде. Самородная платина содержит до 90 % платины и сопровождается другими металлами платиновой группы.

Таблица 31

Средний состав уральской россыпной и коренной платины, %

Тип месторождения	Pt
Россыпная	77,5
Коренная	76,7
Средний состав аффинируемой платины	78,4

Наиболее распространенными минералами платиновой группы являются *самородная платина* – Pt (и ее разновидности) и *изоферроплатина* – Pt₃Fe, *иридосмин* – Os, Ir, *сперрилит* – PtAs₂, *куперит* – PtS, *брезгит* – (Pt,Pd,Ni)S, *лаурит* – RuS₂, *атокит* – Pd₃Sn и *рустенбургит* – Pt₃Sn, *паоловит* – Pd₂Sn, *станнопалладинит* и другие минералы системы Pd–Sn–Cu, *мончеит* – PtTe₂, *майченерит* – PdBiTe и некоторые другие.

Самородная платина, ее разновидности и ферроплатина. Содержание примесей (Fe, Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Ru, Pd) в самородной платине составляет до 5 % по массе. При содержании железа более 5 % по массе самородную платину называют *железистая платина*, меди – *медистая платина* (ранее купроплатина), никеля – *никелистая платина*, палладия – *паллади-стая платина*, иридия – *иридистая платина*, родия – *родистая платина*. При содержании железа около 20-25 % минерал называется *изоферроплатиной* (Pt₃Fe). Цвет всех минералов и разновидностей изменяется от серебристо-белого до стального серого. Твердость по Моосу около 4-4,5. Богатые железом разновидности, особенно ферроплатина, сильномагнитны. Это свойство используется при извлечении их из руд методом магнитной сепарации.

Иридоосмин (55-80 % Os, 45-20 % Ir) характерен для россыпных месторождений. Часто образует включения в железистой платине. Цвет серовато-желтоватый, твердость 6-7. Может содержать Pt, Rh, Ru, Pd, Cu, Fe. В отраженном свете белый, слегка желтоватый; анизотропен (цветные эффекты в оранжево-красных и синевато-голубых тонах).

Сперрилит – минерал, обнаруженный в месторождениях платиновых металлов практически всех типов. В составе, кроме Pt (56,53 %) и As (43,42 %), присутствуют Rh, Sn, Fe, Sb, Cu.

Куперит – (85,89 % Pt, 14,11 % S). Иногда содержит единицы % палладия, следы никеля, рутения, иридия. Твердость 4,5. В отраженном свете серовато-коричневый. В виде сперрилита PtAs₂, куперита PtS и некоторых более редких минералов платина встречается в канадских месторождениях.

Лаурит – (61,33 % Ru, 38,67 % S) характерен для платинозолотых россыпей о. Борнео. Иногда содержит Os, Ir. Твердость 7,5-8. В полированных шлифах серовато-белый (с голубоватым оттенком).

Станнопалладинит и другие минералы системы Pd–Sn–Cu– группа минералов платиновых металлов, представители которой обнаружены только в Норильских месторождениях. Содержат от 6 до 16 % по массе меди, часто в составе определяют платину. Эти минералы встречаются в богатых медью сплошных рудах, отличительным их признаком является розоватый цвет и неправильная форма выделений.

Основным источником получения платиновых металлов служат сульфидные медно-никелевые руды, месторождения которых находятся в Российской Федерации (Норильск, Красноярский край), Канаде (округ Садбери, провинция Онтарио), ЮАР и других странах. В результате сложной металлургической переработки этих руд благородные металлы переходят в так называемые черновые металлы – нечистые никель и медь. Платиновые металлы собираются почти полностью в черновом Ni, а Ag и Au – в черновой Cu. При последующем элек-

тролитическом рафинировании Ag, Au и платиновые металлы осаждаются на дне электролитической ванны в виде шлама, который отправляют на аффинаж.

Металлы платиновой группы обладают кристаллической структурой с наиболее плотной атомной упаковкой – гексагональной плотноупакованной (Ru, Os) или гранцентрированной кубической (Rh, Pd, Ir).

Платиновые металлы по плотности разделяют на две группы: *легкую* и *тяжелую*. В тяжелую группу входят металлы с самой высокой плотностью – осмий, иридий, платина. Они почти в два раза плотнее легких платиноидов.

Платина

Название «платина» возникло вследствие сходства этого металла с серебром (испанское языке «plata» означает «серебришко», «плохое серебро»). Вплоть до XVIII в. этот ценнейший металл вместе с пустой породой выбрасывали в отвал, а на Урале и в Сибири зерна самородной платины использовали как дробь при стрельбе. «Белое золото», «гнилое золото» – под такими названиями платина фигурирует в литературе XVIII в.

Научное изучение платины началось только в середине XVIII в., и лишь в начале XIX в. она была выделена из руды. Через четверть века в России начали добывать этот металл.

В 1826 г. выдающийся русский инженер П.Г. Соболевский вместе с В.В. Любарским разработал простой и надежный способ получения ковкой платины. Самородную платину растворяли в царской водке, а из этого раствора, добавляя NH_4Cl , осаждали хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Этот осадок промывали, а затем прокачивали на воздухе. Полученный спекшийся порошок (губку) прессовали в холодном состоянии в брикеты, а затем прокачивали и ковали.

В настоящее время мировые запасы чистой Pt оценивают в 1530 млн унций, из которых на долю ЮАР приходится 75 %. В России запасы платиновых металлов сосредоточены в медно-никелевых сульфидных рудах Норильского района. Небольшое количество платиновых металлов содержится также в сульфидных медно-никелевых рудах Кольского полуострова.

Некоторое количество платины добывается из россыпных месторождений Урала и Сибири. Содержание Pt в рудах достигает 1,5-2,0 г на 1 т руды.

Платину добывают в «первичных» и «вторичных» месторождениях. К первым относятся открытые в 1908 г. канадские медно-никелевые магнитные колчеданы в округе Садбери, месторождения Норильска и южноафриканские медно-никелевые колчеданы в Трансваале; здесь платина присутствует в виде сульфидов. Вторичные месторождения (россыпи) платиновых металлов, образованные в результате разрушения коренных пород, известны во многих странах, но промышленные запасы в основном сосредоточены в Колумбии, Южной Африке, Бразилии и др.

Процесс извлечения платиновых металлов из россыпей сводится к добыче песков и их обогащению гравитационными методами. Добычу песков обычно совмещают с их гравитационным обогащением в одном агрегате, например, драге. В результате обогащения получается шлиховая платина, содержащая до 70-90 % платиновых металлов. Ее направляют на аффинаж.

Платиновые металлы, находящиеся в медном концентрате, после обжига, отражательной плавки, конвертирования и огневого рафинирования концентрируются в медных анодах, после электрорафинирования переходят в медный шлам. Медный и никелевый шламы обогащают с получением концентратов, содержащих до 60 % платиновых металлов. Эти концентраты направляют на аффинаж.

Концентраты платиновых металлов передают на аффинажные заводы для получения платиноидов. Технологические схемы аффинажа платиновых металлов насчитывают десятки

взаимосвязанных операций с многочисленными оборотами растворов и полупродуктов, с постепенным выделением тех соединений, из которых непосредственно можно получить очищенные платиновые металлы. Главнейшими операциями являются растворение, доводка растворов и избирательное осаждение отдельных платиновых металлов.

Очищенная платиновая губка имеет светло-серый цвет с металлическим блеском: при ударе она должна деформироваться, не рассыпаясь в порошок.

Платина поставляется потребителю в виде прямоугольных слитков (длиной 3-100 мм, шириной 2-65 мм). Масса слитка должна быть не более 5,5 кг. Химический состав платины в слитках должен соответствовать нормам, указанным в табл. 32.

Из слитков изготавливают прутки, листы, полосы, трубки, проволоку и прочие полуобработанные профили путемковки, прокатки и волочения.

Таблица 32

Химический состав платины в слитках

Элемент	Химический состав, %		
	Марка ПЛА-0	Марка ПЛА-1	Марка ПЛА-2
Платина, не менее	99,98	99,95	99,90
Примеси, не более:			
Палладий, иридий, родий, рутений (сумма):	0,015	0,025	0,050
Золото	0,002	0,005	0,005
Свинец	0,002	0,005	0,005
Железо	0,003	0,010	0,010
Кремний	0,002	0,005	0,005
Олово	0,001	0,001	0,005
Алюминий	0,002	0,005	0,005
Сурьма	0,001	0,001	0,005
Серебро	0,005	0,020	-
Магний	0,002	0,005	-
Цинк	0,002	0,003	-
Медь	0,002	0,005	-
Никель	0,001	0,003	-

Основные свойства платины

Платина – тяжелый металл, имеющий бело-серую окраску, аналогичную окраске стали. Плотность платины (21,37 г/см³) в 3 раза больше плотности железа, это очень прочный металл, обладающий хорошей тугоплавкостью (температура плавления 1772°C).

Природная окраска платины, внешне похожая на белое золото, эффектно подчеркивает красоту бриллиантов, их прозрачность и блеск.

Платина пластична, хорошо полируется, обладает высокой отражательной способностью, имеет низкую тепло- и электропроводность, малую удельную теплоемкость.

Твердость платины по шкале Мооса составляет 4-4,5. Платина в горячем состоянии хорошо прокатывается и сваривается. Может прокатываться в тончайшие листы (до 0,0025 мм) и протягивается в тончайшую проволоку (до 0,001 мм).

Платина химически очень устойчива. Не окисляется на воздухе даже при накаливании и, остывая, сохраняет свой цвет.

Платина никогда не тускнеет и не вызывает аллергии. Устойчива к влажной среде. При обычных условиях с простыми веществами (Cl₂, S, O₂) не реагирует. В мелкоизмельченном

виде при повышенной температуре реагирует с хлором и серой. Разъедают платину цианистый калий и расплавленные щелочи.

Платина практически нерастворима в воде, в кислотах, за исключением горячей царской водки, при взаимодействии с которой Pt полностью растворяется: $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$. При растворении получается гексахлороплатиновая, или платинохлористо-водородная, кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, которая при выпаривании раствора выделяется в виде красно-бурых кристаллов состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Превосходные механические и химические свойства, которыми обладает платина, а также рыночный спрос позволяют изготавливать такие ювелирные художественные изделия, которые невозможно изготовить из других металлов. Платина также предлагает неограниченный выбор для разработки дизайнов каратного золота, обеспечивая привлекательный контраст цветов, а также прочность, которой не хватает золоту.

Высокие технологические свойства платины позволяют работать с тонкими или мелкими структурами, такими как крапановые оправы и филигрань. Высокая твердость обеспечивает жесткость и постоянство формы и предлагает такие преимущества, как надежное крепление камня и соединение звеньев в цепочках и браслетах.

Прочностные свойства обеспечивают заданную форму и сохранность при изготовлении из тонких звеньев, трубок или тонкой проволоки и даже после пайки или обжига. Даже в горячем состоянии эта прочность не исчезает и возможна комплексная пайка, при этом достигается высокая степень точности размеров с минимумом зажимных приспособлений или основы. Низкая теплопроводность платины позволяет максимально сблизить многочисленные паяные соединения.

Платина имеет низкую пружинную поджатость, что превращает ее в идеальный материал при ограничении мягких или хрупких драгоценных камней. Жаростойкость (при пайке или обжиге) позволяет отполировать составные детали перед конечной сборкой. Таким образом, можно отполировать детали, которые недоступны для полировочного инструмента при замысловатом дизайне.

Легирующие элементы и примеси в платиновых сплавах

Платина в чистом виде очень мягкая, поэтому ее легируют, например, иридием, палладием, родием и другими металлами. Для изготовления ювелирных изделий в сплав кроме указанных легирующих элементов добавляют еще и медь.

Иридий. Легирование платины иридием способствует резкому возрастанию твердости и прочностных характеристик сплавов. Сплавы с иридием по сравнению с другими сплавами платины наиболее химически устойчивы, особенно по отношению к кислотам.

Палладий. Добавки палладия снижают температуру плавления, повышают пластичность, улучшают обрабатываемость и ковкость сплавов платины, осветляют их.

Чтобы создать сплавы для литья с разным уровнем чистоты, используется *кобальт* и (или) *палладий*. Кобальт снижает уровни кислорода в плавке, повышает текучесть и литейные свойства и дает хорошую конечную твердость, не сокращая в значительной степени пределов плавления. Сплавы с кобальтом предпочтительней для колец, брошей и деталей браслетов из-за прочности и твердости. Сплавы с палладием мягче и предпочтительней для крепежек и хрупких моделей. Сплавы с кобальтом немного голубее, а сплавы палладия немного более серые, чем чистая Pt.

Сплав с *медью* можно также отливать, если это необходимо, но поверхности литья имеют тенденцию к большей шероховатости и их труднее полировать, чем литые кобальтовые сплавы. Сплав с 85 % платины, 10 % палладия и 5 % меди используется в Германии, Италии и Японии.

Комплексное легирование может также усилить отдельные свойства. Например, введение 3 % Со и 2 либо 7 % Рd в сплавы платины 950-й или 900-й пробы улучшает литейные свойства, способность к полировке и цвет. Все сплавы для литья можно соединить с кованными компонентами пайкой или сваркой.

Платиновые сплавы очень чувствительны к присутствию примесей и инородных включений, которые при нагреве могут взаимодействовать с матрицей с образованием легкоплавких составляющих и приводить к хрупкому разрушению.

Влияние примесей на свойства сплавов платины

Кремний. В системе Pt–Si были обнаружены три промежуточные фазы: Pt₅Si₂, Pt₂Si и PtSi. Между твердым раствором кремния в платине, содержащим до 1,4 % Si и соединением Pt₅Si₂ обнаружена низкоплавкая эвтектика. Температура эвтектики – 830°C, эвтектическая точка – 23 % Si. Незначительные примеси кремния делают сплавы платины красноломкими, хрупкими и непригодными к обработке.

Алюминий. Подобно кремнию он вызывает красноломкость сплавов платины, образуя с ней хрупкое соединение, которое имеет температуру плавления порядка 787°C и располагается по границам зерен. Достаточно несколько десятых долей процента алюминия, чтобы сплав стал непригодным к дальнейшей обработке. По данным Е. М. Савицкого и др., в системе Pt–Al обнаружено образование широкой области твердых растворов на основе платины и девяти химических соединений, наиболее легкоплавким из которых является соединение PtAl, образующееся по перитектической реакции при температуре 806°C.

Также установлено, что максимальная растворимость 16 % алюминия в Pt резко снижается и составляет 3 % при 500°C. При комнатной температуре в Pt растворяется до 2 % по массе Al.

При плавке платины и ее сплавов нельзя использовать тигли, содержащие окись алюминия, а также графитовые, необходимо применять тигли из чистой обожженной извести – СаО.

Углерод. Растворимость углерода в твердой платине незначительна, но в расплавленном состоянии платина растворяет большое количество углерода, который при затвердевании выделяется в виде графита. Форма выделяющегося графита зависит от условий плавки и кристаллизации. Сплавы платины с углеродом, полученные методом расплавления платины в графитовых тиглях в высокочастотной печи, имеют в микроструктуре игольчатый графит. Такая форма выделяющегося графита отрицательно сказывается на пластичности платины при обработке ее давлением.

Сера и фосфор оказывают такое же вредное воздействие на свойства платины и ее сплавов, как и на свойства сплавов белого золота. Сера образует с платиной соединение PtS₂. Фосфор образует с платиной два фосфида – Pt₂P₇ и PtP₂. Соединение PtP₂ при взаимодействии с Pt образует эвтектику при температуре 588°C.

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

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

Платина незначительно растворяет *кислород* и образует три окисла – PtO, Pt₃O₄ и PtO₂. На поверхности платины всегда существует прочно связанный с ней слой кислорода. *Азот* не растворяется в платине и иридии и не образует нитридов.

Платина принадлежит к числу металлов, быстро и необратимо адсорбирующих *водород* аналогично палладию и никелю. В нагретом состоянии платина обладает высокой проницаемостью по отношению к водороду, причем скорость диффузии и растворимость водорода

значительно увеличиваются с повышением температуры. Однако растворимость водорода в платине даже при высоких температурах мала.

Сплавы платины

В отечественной ювелирной промышленности широко распространенными сплавами платины являются сплавы базовой системы платина – иридий, например сплав ПЛИ5, состоящий из 95 % платины и 5 % иридия. Температура плавления сплава ПЛИ5 на диаграмме состояния Pt–Ir составляет около 1790°C.

Платина с иридием в соответствии с диаграммой состояния Pt–Ir образует непрерывный ряд твердых растворов. При увеличении содержания иридия температура плавления сплавов повышается.

Все сплавы системы Pt–Ir имеют довольно узкий интервал кристаллизации. При понижении температуры происходит распад твердого раствора, максимальная критическая температура распада равняется 975°C при 50 % Ir.

Холодная деформация заметно повышает прочностные характеристики сплавов, но резко снижает относительное удлинение (от 2-2,5 до 20-32 %). Сплавы с 5 и 10 % Ir при холодной прокатке допускают обжатие в 75 % между промежуточными отжигами, а сплав с 25 % Ir – только в 50 %.

Хорошо зарекомендовал себя сплав, содержащий 95 % Pt, 4,5 % Pd и 0,5 % Ir. В последнее время кроме сплавов 950-й пробы стали применяться сплавы платины 900-й (табл. 33) и 850-й проб.

Основные свойства некоторых сплавов на основе платины приведены в табл. 34-35.

Таблица 33

Химический состав сплавов на основе платины

Марка	Проба	Массовая доля компонента, %				
		Pt	Ir	Pd	Rh	Cu
ПЛИ900-100 Пл-М900	900	90,0-90,5	Ост.	-	-	-
		90,0-90,5	-	-	-	Ост.
ПЛИ 950-50 ПлПд 950-50 ПлРд 950-50 Пл-М950	950	95,0-95,5	Ост.	-	-	-
		95,0-95,5	-	Ост.	-	-
		95,0-95,5	-	-	Ост.	-
		95,0-95,5	-	-	-	Ост.

Таблица 34

Свойства сплавов на основе платины

Марка	Расчетная плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °C	Твердость, кг/мм ²	
			Твердый	Мягкий
ПЛИ900-100	21,54	1790-1800	145	80
ПлМ900	18,82	1650-1700	335	155
ПЛИ 950-50	21,50	1790-1800	145	75
ПлПд 950-50	20,66	1700-1750	150	65
Пл Рд 950-50	20,70	1800-1825	195	80
ПлМ950	20,05	1700-1730	275	122

Для изготовления ювелирных изделий (браслеты, кольцо, филигранные серьги, кулоны, броши, обручальные кольца, цепочки) используют сплавы марок ПЛИ900-100, ПЛМ900, ПЛИ950-50, ПЛПд950-50, ПЛРд950-50, ПЛМ950.

Эти сплавы белого цвета с выраженным блеском применимы для всех видов холодной обработки и литья, кроме сплавов ПЛПд950-50 и ПЛРд950-50, которые имеют ограниченное применение для литья.

Таблица 35

Физико-механические свойства сплавов на основе платины

Сплавы	Состав, % по массе			Интервал плавления, °С	НВ	σ_B , МПа	δ , %
	Pt	Pd	Прочие элементы				
Pt/Cu960	96	-	4 (Cu)	1745-1730	110	363	25
Pt/Co950	95	-	5 (Co)	1740-1730	130	-	-
Pt/Ir800	80	-	20 (Ir)	1830-1815	190	-	-
Pt/W950	95	-	5 (W)	1860-1840	155	-	-
Pt/Pd960	96	4	-	1760-1750	55	314	39
Pt/Pd950	95	4,5	0,5 (Ir)	1760-1740	69	216	23
Pt/Au950	95	-	5 (Au)	1740-1670	95	334	18
Pt/Rh950	95	-	5 (Rh)	1830-1810	70	235	44
Pt/Ir950	95	-	5 (Ir)	1800-1780	80	226	40

Платиновые сплавы для ювелирного производства

Людовик XVI объявил платину «единственной действительной ценностью мира, достойной монархов». Половину добываемой в мире платины используют для получения ювелирных украшений. Ювелирные изделия из платины содержат металл чистотой 90-95 %. **В ювелирном деле широко используют сплавы платины с золотом, иридием, палладием и осмием.**

За 2002 г., по данным Инспекции пробирного надзора, было заклеено изделий из платины на 109 кг, из золота – на 0,59 т, а из серебра – на 10 т. Это объясняется тем, что платина весьма сложна для ювелирной обработки.

Для работы с платиной и ее сплавами необходимы особые условия, специальное плавильное и разливное оборудование, способное работать при высоких температурах, а также тщательная полировка.

Из платины изготавливают оправы для бриллиантов и дорогие изделия – браслеты, серьги и т. п. Для отделки художественных изделий под цвет платины применяется хлористая платина. Латунные изделия натирают хлористой платиной, и они приобретают цвет и блеск, напоминающий сталь. Это покрытие очень прочно. Хлористая платина, растертая на скипидарном масле, применяется для платинирования стекла и фарфора: после обжига изделий образуется металлический платиновый слой – прочный и красивый. Металлические художественные изделия покрывают платиной гальваническим способом.

Чистую платину можно с легкостью сваривать и паять, она принимает глянцевый блеск при полировке, но если ее не подвергнуть доводке в очень холодном рабочем состоянии, то ее нельзя использовать для ювелирных украшений (слишком мягкая). Добавки легирующих элементов придают платине свойства, которые идеально подходят для ювелирных изделий.

Выбор подходящего сплава зависит от метода, который используется для изготовления ювелирного изделия, а также от рынка, на котором это изделие будет продаваться. Изделия, которые подходят для продажи в одной стране, могут не отвечать стандартам чистоты, требуемым для установки пробы в другой стране, чтобы продаваться как платина. В

большинстве стран существует правило, что изделия из платины должны содержать не менее чем 85 % платины.

Япония, Китай и Гонконг допускают качество 999, 950, 900 и 850. Япония разрешает небольшой (0,5 %) минусовый допуск, но Китай и Гонконг – нет. Чистота 900 – самое обычное качество, но в Японии для свадебных колец обычно применяется 999.

Изделия, по требованиям **США**, должны содержать минимум 50 % чистой платины и в общем – 95 % металлов платиновой группы, чтобы иметь характеристику «платина». Выше 95 % Pt – может иметь штамп «PLATINUM» или «PLAT». От 85 до 95 % Pt – должна стоять также проба чистоты, например, «900 Pt» или «Plat 900» для сплава с содержанием платины 90 %, или «850 Pt» или «850 Plat» для 85 %-го платинового сплава. При содержании платины от 50 до 85% требуется ставить штамп со всеми составляющими и их уровнями чистоты. Например, «585 Plat. 365 Pall» или «585 Pt. 365 Pd». Только США разрешают сплавы с отметкой «carat platinum».

Страны, принявшие Концепцию по контролю и отметкам на изделиях из драгметаллов 1972 г. (Австрия, Ирландия, Швеция, Дания, Норвегия, Швейцария, Финляндия, Португалия и Соединенное Королевство), использовавшие ранее стандарт чистоты платины 950 (без минусового допуска), недавно ввели три новых стандарта чистоты платины в соответствии с международными рекомендациями. Это: 850, 900, 950 и 999. Большинство других, включая Бельгию+, Грецию+, Испанию+, Францию+, Италию*+, Нидерланды+, Германию и Люксембург, обычно используют стандарт чистоты 950. Некоторые (*) разрешают небольшой минусовый допуск; другие (+) разрешают считать иридий равноценным платине. Германия разрешает другие стандарты чистоты для специального применения.

Платину начали применять в ювелирном производстве примерно 2000 лет назад в Южной Америке еще в индейской цивилизации до открытий Колумба. Современные традиции в применении платины заложили в XIX в. придворные ювелиры Европы и продолжили изысканными творениями великие ювелиры эпохи короля Эдварда. Производство ювелирных изделий из платины существовало в 1920-1930-х гг., но окончательно исчезло во время Второй мировой войны. В 1920-х гг. самым большим потребителем платины в ювелирной отрасли были США, в настоящее время эта роль отводится Японии.

Послевоенное возрождение этого производства началось в Германии, где ювелиры изготавливали разнообразные изделия, используя весь набор материалов от золота до платины. Они придали платиновым изделиям ярко выраженный характер, отмеченный совершенно новым дизайном, и предпочитали использовать глянецность.

Итальянские ювелиры начали экспериментировать с платиной в 1980-х, комбинируя ее с золотом, создавая ощущение теплоты и мягкости вокруг прохладной жесткости платины, насыщая каждое изделие характерной итальянской чувственностью. Будучи виртуозами в манипулировании формой, они достигли иллюзии объема без соответствующего веса и стоимости и стали известны как специалисты в дизайне и производстве легких цепочек с подвесками, которые они экспортируют во всем мире.

Вследствие высокой коррозионной стойкости и способности сохранять неизменными свои свойства (ценные специфические физические и химические свойства) даже в самых трудных условиях работы платиновые металлы находят все более широкое применение в народном хозяйстве. До Второй мировой войны около 60 % платины потреблялось в ювелирном деле и медицине. После Второй мировой войны доля платины, используемой в этих областях, снизилась до 8-10 %. Наряду с этим существенно возросло потребление платиновых металлов для промышленных целей (табл. 36).

Сегодня ее вновь используют ювелиры всего мира, вкладывая мастерство и вдохновение в создание ослепительных по ювелирной технике и дизайну новинок. С 2003 г. платина стала фаворитом ведущих ювелиров мира и России.

Мировое потребление платины в 1994-1999 гг., т

Спрос на платину	1994	1995	1996	1998	1999
Автомобильный сектор	59,0	62,6	64,0	56,6	54,4
Ювелирпром	46,9	59,8	67,0	75,0	85,0
Инвестиции	12,2	10,7	9,3	9,0	8,7
Прочие	12,3	13,5	13,3	25,0	16,0
Всего	130,4	146,6	153,6	165,6	164,1

Палладий

Палладий открыт на два века позже платины – в 1803 г. В. Волластоном при исследовании платиновой руды и назван в честь астероида Паллас, приблизившегося в это время к Земле.

Палладий встречается в природе в большинстве платиновых руд в очень небольшом количестве (до 2 %) в виде сплавов с другими металлами платиновой группы и иногда в почти чистом состоянии.

Главными источниками получения палладия служат сырая платина и шламы никелевого производства.

Начиная с 50-х годов прошлого века, в качестве главных поставщиков платиноидов в мире выступают две страны, которые обладают крупными природными запасами сырья, – ЮАР и СССР (с 1992 г. – Россия). Обе страны обеспечивают поставки на мировой рынок свыше 85 % платины и около 90 % палладия. Причем около 70 % мировых поступлений палладия приходится на Россию.

Из остальных стран – производителей платиноидов – наиболее крупными являются Канада и США. Однако эти страны не только полностью используют эти металлы, добываемые на собственной территории, но и выступают в качестве крупных импортеров. В группу главных потребителей платины и палладия кроме США и Канады входят также Япония и страны Западной Европы.

Мировое потребление палладия за последние пять лет выросло в два раза (табл. 37). При этом на автомобильную промышленность приходится около 51 % мирового потребления палладия для изготовления фильтров – нейтрализаторов выхлопных газов.

Таблица 37

Мировое потребление палладия в 1994-1999 гг., т

Спрос на палладий	1994	1995	1996	1998	1999
Автомобильный сектор	35,0	53,3	72,70	136,5	152,0
Стоматология	39,3	40,4	41,6	42,2	40,5
Электроника	63,3	82,4	80,8	80,4	78,3
Прочие	15,7	16,6	17,1	14,1	11,1
Всего	159,3	192,7	212,2	273,2	283,0

Другой крупной сферой применения является электронная и электротехническая промышленность (около 35 %), где палладий широко применяется при производстве мобильных телефонов, пейджеров, компьютеров, широкоэкранных телевизоров, многослойных керамических конденсаторов для различных электронных приборов и т.д.

Палладий используется также для производства электрических контактов, при пайке сплавов, в оборудовании для очистки водорода, в качестве катализатора при получении водорода, в ювелирном деле и в качестве промежуточного контактного слоя для облегчения на-

несения покрытий из драгоценных металлов на пластмассовые изделия. Так, например, сплавы палладия с рутением, палладия с никелем используются для изготовления ювелирных изделий, сплавы палладия с серебром и палладия с медью – припоев, электрических контактов.

Из палладия изготавливают прутки, листы, полосы, трубки, проволоку и прочие полуобработанные профили путемковки, прокатки и волочения.

Цена на палладий колеблется с 1997 г. В январе 2000 г. цена палладия на Лондонской бирже металлов достигла самой высокой отметки в истории торговли этим металлом – 13,92 доллара за грамм, хотя еще в начале 90-х годов прошлого столетия она не превышала 4 долларов за грамм.

Свойства палладия

Палладий – металл серебристо-белого цвета, имеющий более светлую окраску, чем платина. Металл мягкий и ковкий, легко прокатывается в фольгу и протягивается в тонкую проволоку, твердость по Моосу равняется 5.

По своим свойствам он близок к платине, но более легкий и пластичный, чем и привлек ювелиров. Палладий не тускнеет на воздухе, на его поверхности не образуется ни царапин, ни трещин, а зеркальный блеск сохраняется десятилетия. Благодаря тому, что палладий хорошо обрабатывается, обладает низкой температурой плавления и относительно недорогой по стоимости, он наиболее часто применяемый металл из всей группы платиновых металлов. В ювелирных изделиях он используется также в большей степени, чем другие металлы платиновой группы.

По своим химическим свойствам палладий значительно уступает платине и другим платиновым металлам. Он растворяется в царской водке и разъедается в серной кислоте. Палладий химически устойчив на воздухе и в воде, в горячей немного разбавленной азотной кислоте растворяется с образованием нитрата палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. При температуре от 400 до 850°C палладий покрывается светло-фиолетовым оксидным слоем, который исчезает при более высоких температурах.

Сплавы палладия и их применение в ювелирном производстве

При изготовлении ювелирных изделий палладий интересен и тем, что в сочетании с индием образует цветные сплавы, цвет которых меняется от золотистого до сиреневого. Поэтому цвет украшений из драгоценных металлов можно варьировать в широкой гамме от розово-фиолетового до лимонно-желтого.

Оригинальные декоративные качества *сплава палладий – индий* позволяют успешно применять их в ювелирном деле. Чаще всего для производства ювелирных украшений (колец, браслетов и др.) используют *сплавы палладия с серебром и добавками никеля* (табл. 38, 39).

Долгие годы палладий использовался только в ювелирных сплавах в качестве легирующего элемента. Например, ювелирный сплав платины 950-й пробы состоит из 95 % платины и 4 % палладия. В этом случае палладий добавляют в сплавы платины для придания им большей прочности и твердости. Как легирующий элемент палладий осветляет сплавы и используется при получении так называемого «белого золота».

На российском рынке ювелирные изделия из палладия представляют предприятия, среди которых «Ювелирный дом» (г. Екатеринбург), ТД «Цемес» – московское предприятие, ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. Гулидова», Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов.

Состав и физические свойства ювелирных сплавов палладия
(ГОСТ Р 51152-98)

Марка	Состав, % по массе			Плотность, г/(см ³)	Интервал t _{пл.} °С
	Pd	Ag	ост.		
ПдСрН 500-450	50,0-50,5	44,5-45,5	Ni	11,16	1200-1210
ПдСрН 850-130	85,0-85,5	12,5-13,5		11,83	1420-1500
ПдМ 850	85,0-85,5		Cu	11,54	1360-1415

Таблица 39

Физико-механические свойства сплавов на основе палладия

Обозначение	Состав, % по массе		Плотность, г/см ³	Интервал плавления, ° С	НВ	σ _в , МПа	δ, %
	Pd	Прочие металлы					
Pd/Cu	95	5 (Cu)	11,8	1490-1470	85	275	21
Pd/Ru	95	4,5(Ru) 0,5 (Ir)	12,0	1570-1550	110	304	23
Pd/Rh950	95	2(Rh) 3(Ru)	12,0	1560-1540	95	314	23

Российские ювелиры оценивают палладий как перспективный и максимально соответствующий требованиям современного рынка. Признанием этого является и то, что «Лучшим украшением года» на российской ювелирной выставке JUNWEX2003 была признана ювелирная коллекция из палладия («Ювелирный дом», Екатеринбург).

Рутений

История открытия этого элемента началась в России, когда в 20-х г. XIX столетия на Урале были обнаружены месторождения платины. Профессор Юрьевского университета Г. Озанн, исследуя образцы уральской платины, пришел к заключению, что платину сопровождают три новых металла. Один из них Озанн назвал *полураном*, второй – *полином*, а третьему в честь России (лат. Ruthenia) дал имя *рутений*. Открытие Озанна химики встретили с недоверием. Особенно протестовал шведский химик Й. Берцелиус. Возникший между Озанном и Берцелиусом спор взялся разрешить профессор химии Казанского университета К. Клаус. Получив в свое распоряжение небольшое количество остатков от чеканки платиновой монеты, Клаус обнаружил в них новый металл, за которым и сохранил название рутений, предложенное Озанном.

13 сентября 1844 г. Клаус сделал в Академии наук сообщение о новом элементе и его свойствах. В 1845 г. доклад Клауса под названием «Химические исследования остатков уральской платиновой руды и металла рутения» вышел в свет в виде отдельной книги. «...Малое количество изученного материала – не более шести граммов совершенно чистого металла – не позволило мне продолжать мои исследования», – писал Клаус в своей книге. Однако полученные данные о свойствах нового металла дали возможность Клаусу заявить об открытии нового химического элемента.

Разработкой отдельных вопросов химии рутения в различные годы занимались многие известные химики: Берцелиус, Сент-Клер Девиль, Дебрэ, Реми, Вернер и др. Было установлено, что по некоторым химическим свойствам рутений близок к железу, а по другим – к ро-

дию, и особенно к осмию, что он может проявлять несколько валентностей, что устойчивый окисел рутения имеет формулу RuO_2 .

Рутений – редкий и очень рассеянный элемент. В природе встречается как примесь самородной платины и в медно-никелевых рудах. Известен единственный минерал, который образует рутений в естественных условиях (о-в Борнео), *лаурит* RuS_2 – очень твердое тяжелое вещество черного цвета, встречающееся в природе крайне редко.

В некоторых других природных соединениях рутений – всего лишь изоморфная примесь, количество которой, как правило, не превышает десятых долей процента. Небольшие примеси соединений рутения были обнаружены в медно-никелевых рудах канадского месторождения Садбери, а потом и на других рудниках. Способностью накапливать рутений обладают некоторые виды растений, в частности, он концентрируется в корнях бобовых. Основной источник получения рутения – попутное извлечение при аффинаже платины.

Отсутствие сколько-нибудь значительных запасов рутения в земной коре, трудность добычи и отделения от других спутников платины до сих пор препятствуют применению рутения.

Рутений – серовато-белый металл, тугоплавкий, твердый и хрупкий. Механической обработке не поддается. Плотность при 20°C составляет $12,45 \text{ г/см}^3$, твердость по Моосу – 6,5.

Рутений обладает высокой стойкостью к коррозии. Металл устойчив к действию кислот и серы. Компактный металлический рутений не растворяется в щелочах и даже в кипящей царской водке, но частично растворяется в азотной кислоте с добавками сильных окислителей – перхлоратов или броматов. Рутений можно растворить в щелочной среде гипохлоритами или в кислой среде электрохимическим методом.

При сильном нагревании взаимодействует с кислородом, а также с хлором и фтором, растворяется в щелочах. При нагревании на воздухе рутений начинает частично окисляться. Максимальная скорость окисления наблюдается при 800°C . До температуры 1000°C рутений всегда окисляется только в двуокись RuO_2 черного цвета, но при нагревании его до 1200°C и выше рутений начинает превращаться в летучую ядовитую четырехокись RuO_4 .

У рутения немало ценных и интересных свойств. По механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. Однако в отличие от этих металлов рутений очень хрупок, и поэтому изготовить из него какие-либо изделия пока не удастся. В небольшом количестве рутений можно получить в виде листов, полос и проволоки.

Хрупкость и неподатливость рутения механической обработке объясняются недостаточной чистотой образцов, подвергаемых испытаниям. Физические свойства этого металла очень сильно зависят от способа получения, а выделить рутений высокой чистоты пока еще не удалось. Попытки получить чистый рутений спеканием в брикетах, зонной плавкой и другими методами не привели к положительным результатам. По этой причине до сих пор не установлены такие технически важные характеристики, как предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Лишь недавно точно определена температура плавления рутения – 2250°C .

Рутений – самый «неблагородный» из платиновых металлов, однако ему присуще большинство их свойств. Более того, он обладает и рядом специфических свойств.

С каждым годом все более расширяются области применения рутения в химической промышленности и медицине. Имеется сообщение о том, что рутениевый катализатор был успешно применен при синтезе алмазов.

Небольшие добавки рутения увеличивают коррозионную стойкость, прочность и твердость сплавов. Чаще всего рутений используют как добавку в сплавы, из которых изготавливают контакты для электротехники и радиоаппаратуры. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах некоторых американских искусственных спутников Земли. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием, иттрием обладают сверхпроводимостью

(при температуре 0,47 К рутений становится сверхпроводником). Термопары, изготовленные из сплава иридия с рутением, используют для измерения высоких температур.

Рутений используется в качестве легирующего элемента к сплавам платины, палладия, молибдена, вольфрама, применяемым для производства перьев авторучек и осей компасов. Сплавы, используемые для опор компасных игл, должны быть твердыми, прочными и упругими. Из природных минералов такими свойствами обладает очень редкий осмистый иридий. В искусственные материалы для компасных игл вместе с осмием и иридием, а иногда и другими металлами входит рутений.

В последнее время из рутения стали изготавливать и ювелирные украшения: запонки, зажимы, булавки.

Родий

В 1804 г. В. Волластон, занимаясь тщательным анализом платиновых руд, обнаружил в платине два неизвестных металла, один из которых за розовый цвет растворов его солей был назван родием (по-гречески «родон» – розовый). В русской литературе начала XIX в. фигурируют названия родиа (Захаров, 1810), родь (Страхов, 1825) и родий (Двигубский, 1824).

Родий чаще встречается в виде примесей самородной платины, изредка – в самородном состоянии в золотоносных песках.

Платина относится к числу малораспространенных элементов, а родия в природе в 2,5 раза меньше платины.

Получают родий попутно с извлечением платины. Отделение родия от платины и других платиновых металлов представляет значительные технологические трудности, что объясняет высокую стоимость родия.

Изготавливают из родия прутки, листы, полосы, проволоку и прочие полуобработанные профили путемковки, прокатки и волочения.

Родий – тугоплавкий голубовато-белый металл, по цвету и блеску напоминающий алюминий. Металл твердый и хрупкий, при нагревании пластичный. Резанием обрабатывается с трудом ввиду его твердости. Только при белом калении он приобретает некоторую ковкость и поддается обработке давлением. При температуре красного каления хорошо поддается прокатке и ковке. Хорошо полируется и в таком состоянии напоминает сталь.

Родий характеризуется высокой отражательной способностью и обладает высокой тепло- и электропроводностью. Плотность родия составляет 12,44 г/см³, температура плавления 1966°C; твердость по Моосу 6,0.

Родий является химически пассивным металлом, исключительно стойким к действию многих веществ. В нормальных условиях на воздухе и в воде не окисляется. При нагревании покрывается черной окисной пленкой, которая исчезает при температуре свыше 1200°C.

Родий обладает стойкостью к коррозии почти во всех водных растворах, включая минеральные кислоты, и даже при высоких температурах. Родий устойчив к действию кислот (кроме концентрированной серной) и царской водки. Устойчив к действию серы, фосфора, хлора, фтора. Растворяется только в щелочных растворах цианидов KCN и NaCN.

Используется родий главным образом как добавка в платиновых сплавах и в этом виде применяется для разных целей в электротехнической и стекольной отраслях. Благодаря низкому электрическому сопротивлению и высокой стойкости к потускнению родий используется в виде электролитического покрытия электрических контактов и контактных поверхностей там, где особое значение имеет износостойкость (например, в контактных кольцах). Кроме того, он используется в качестве катализатора, а также при металлизации серебром (посеребрение) ножевых изделий и глубокой посуды, чтобы они приобрели стойкость к потускнению. Уступая серебру в отражательной способности, в отличие от него родий не тускнеет с течением времени.

В технике родий служит для производства термопар, химической аппаратуры и благодаря своей высокой отражательной способности (до 80 %) – для производства оптических зеркал и рефлекторов. Для изготовления термопар и электродных контактов применяются сплавы платины с родием, *сплавы иридий – родий* – для термопар, работающих в области высоких температур, в ювелирной промышленности.

Благодаря привлекательному внешнему виду и высокой коррозионной стойкости родий применяется как декоративное и защитное покрытие серебряных и золотых (из белого золота) ювелирных изделий (*родирование*). Достаточным считают слой в 0,1 мм. Изделия из драгоценных металлов и серебра, покрытые слоем родия, обладают высокой износостойкостью. Родиевые покрытия имеют достаточно высокую стойкость к потускнению, хорошую отражательную способность, высокую твердость, химическую и термическую устойчивость до 430°C.

В виде черни (мелкораспыленный родий) его используют для изготовления черных красок по фарфору, в качестве добавки в краски с золотом, т.к. он способствует адгезии (сцеплению) краски с керамикой.

Родий довольно широко применяется в ювелирном производстве как легирующий элемент платиновых и палладиевых сплавов (сплавы платина–родий, платина–палладий, платина–родий–рутений). В последние годы на рынке ювелирных изделий появились изделия из родия.

Иридий

Иридий был открыт в 1804 г. английским химиком С. Теннантом и получил название благодаря разнообразной окраске его солей (от греч. *iris*, родительный падеж *iridos* – радуга). В русской химической литературе начала XIX в. иридий фигурирует под названиями ирида (Захаров, 1810), иридь (Страхов, 1825) и иридий (Двигубский, 1823 и Гесс, 1831). Последнее название стало общепринятым.

В земной коре иридий встречается редко ($1 \cdot 10^{-7}$ % по массе). В природе находится в виде примесей самородной платины, а также самостоятельного минерала осмистого иридия. Получают иридий при аффинаже платины.

Осмистый иридий представляет собой группу минералов, являющихся природными твердыми растворами осмия и иридия. Выделяются два иридиевых минерала – *осмирид* (68-80 % Ir) и *невьянскит* (или осмистый иридий, 55-80 % Ir) и два осмиевых минерала – *сысертскит* (или иридий-осмий, 55-80 % Os) и *самородный осмий* (или осмит, более 80 % Os). Минералы осмистого иридия непрозрачные, с металлическим блеском, немагнитные. Цвет иридиевых минералов белый, осмиевых – темно-серый.

Из минералов осмистого иридия наиболее распространен невянскит, реже встречается сысертскит; осмирид и самородный осмий – очень редкие минералы. Минералы, содержащие наибольшие количества иридия, были открыты на Урале и по местам их первого местонахождения носят соответствующие названия: сысертскит – от Сысертского завода, невянскит – от Невьянска.

В незначительных количествах осмистый иридий присутствует во многих золотоносных россыпях Урала, Сибири, а также в россыпях шт. Калифорния, шт. Орегон (США), Канаде, Бразилии и в других местах. На о-ве Тасмания (Австралия) известны россыпи, в которых минералы группы осмистого иридия преобладают над платиновыми минералами. Попутно с золотом они добываются в месторождении Витватерсранд (Южная Африка). От самородной платины осмистый иридий отличается более высокой твердостью, анизотропией и устойчивостью по отношению к царской водке, от самородного иридия – желтовато-белой окраской и анизотропией.

Более крупные зерна осмистого иридия (размером не меньше 1 мм) употребляются при изготовлении приборов специального назначения. Мелкие зерна находят применение для хирургических инструментов, для вечных перьев и т. п. Из иридия изготавливают тонкую полосу или проволоку путем прокатки или волочения.

Иридий – металл серебристо-белого цвета, по внешнему виду и цвету напоминает олово, очень твердый и тугоплавкий. Плотность иридия составляет 22,42 г/см³, температура плавления 2447°С, твердость в отожженном состоянии 172 НВ, по Моосу – 6,5. Относительное удлинение при растяжении составляет лишь 2 %. Металл можно резать и полировать, но обработке давлением он поддается только при высоких температурах.

В химическом отношении иридий один из самых стойких металлов. Иридий не вступает в реакцию со щелочами, кислотами и их смесями, даже царская водка на него не действует. Только при температуре свыше 800°С иридий поддается действию хлора, фтора и кислорода.

Иридий входит в состав платиновых сплавов промышленного производства для повышения твердости сплава. Иридий используется как легирующий элемент сплавов, применяемых для термпар (пара иридий и его сплав с рутением позволяют измерять температуру до 2200°С), тиглей и электродов для запальных свечей в авиационных двигателях.

Иридий применяют главным образом в виде сплава Pt + 10% Ir. Из такого сплава сделаны международные эталоны метра и килограмма. Из него изготавливают тигли, в которых выращивают кристаллы для лазеров, контакты для особо ответственных узлов в технике слабых токов. Острия опор для стрелок контрольных компасов, некоторые ответственные инструменты также иногда делают из сплава иридия с платиной.

Сплав иридия с платиной в отношении 1:9 применяется для изготовления химической посуды (в чашках из этого сплава можно растворять золото в царской водке) и точных мерительных инструментов.

Сплавы иридия с осмием, отличающиеся большой твердостью и нестираемостью при трении, употребляются для выделки осей точнейших часовых механизмов и приборов. Из сплава Ir с Os делают опоры для стрелок компасов и других приборов.

Иридий применяется для хирургических инструментов и иногда в ювелирном деле. В качестве ювелирного металла иридий начали использовать совсем недавно. Первые попытки изготовления ювелирных украшений из иридия были предприняты в 1999 г. на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов. Были выпущены кольца из иридия, а также украшения из золота, инкрустированные иридием.

Осмий

Осмий был открыт Теннантом в 1804 г. при исследовании нерастворимой в царской водке части сырой платины, являющейся, как это было выяснено позднее, сплавом осмия с иридием – осмиридием (Osmiridium). Теннант разделил осмиридий на два металла – осмий (Osmium) и иридий (Iridium). Название осмий дано в связи с тем, что растворение щелочного сплава осмиридия в воде или кислоте сопровождается стойким запахом, похожим на запах хлора или редьки, раздражающим горло (греч. осмий – запах). В русской литературе начала XIX в. встречаются названия осма (Захаров, 1810), осьм (Страхов, 1825) и осмий (Двигубский, 1823).

В природе встречается как составная часть самородной платины, а также как самостоятельный минерал в виде осмистого иридия. При аффинаже в процессе растворения платиновых металлов осмий в царской водке остается нерастворенным. Большую часть осмия извлекают из руд металлов платиновой группы, и только небольшое число компаний производят чистый осмий, его оксиды и прочие химические соединения. Некоторые производители, такие как немецкая фирма «Heraeus», извлекают осмий из отходов, образующихся при рафинировании других металлов.

Мировой спрос на осмий ограничивается примерно 150 кг в год, а цены на него характеризуются устойчивой стабильностью: на протяжении нескольких лет они находятся на уровне примерно 400 долларов за унцию.

Осмий, являющийся наименее распространенным металлом платиновой группы, имеет весьма ограниченное число сфер потребления ввиду трудности его обработки, связанной с очень высокой твердостью и хрупкостью.

Одной из немногих сфер его применения является изготовление перьев для авторучек, где осмий используется в сплаве с иридием. Раствор оксида осмия используется судебными экспертами для обнаружения отпечатков пальцев. Следует, однако, отметить, что оксид осмия обладает высокой токсичностью.

В коммерческих масштабах осмий используется в изготовлении такой продукции, как стержни для специальных инструментов, твердые электрические контакты, катализаторы для производства высококачественных химикатов и парфюмерии, а также применяется для укрепления биологических образцов перед их исследованием на электронном микроскопе, поскольку высокая плотность осмия способствует повышению контрастности изображения.

Осмий – серовато-белый металл с голубым оттенком, тяжелый, тугоплавкий, твердый и хрупкий. Хрупкость осмия так велика, что его можно истолочь в порошок в железной ступке, причем порошок имеет сине-черный цвет, а не серовато-светлый, как у большинства металлов. Механической обработке осмий не поддается.

Температура плавления осмия составляет 3047°C, твердость по Моосу 7,0. Особенностью осмия является его вес – это самый тяжелый металл на Земле. Плотность осмия составляет 22,5 г/см³, т.е. он в 2 раза тяжелее Pb и почти в 3 раза тяжелее Fe.

Химическими свойствами Os не отличается от Ru. Этот металл является наиболее стойким в химическом отношении металлом. Ни одна из кислот и царская водка на него не действуют.

Сплавление с другими металлами платиновой группы придает еще большую твердость осмию. Сплав платины с осмием иногда используется для изготовления некоторых медицинских имплантантов. Высокая температура плавления осмия затрудняет производство его сплавов.

В ювелирном производстве осмий не применяется.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изготавливали из платины в древние времена?
2. Как были открыты металлы платиновой группы?
3. Что изготавливали из платины в России в начале XIX в.?
4. С какой целью платину вводили в сталь?
5. Какова роль русских ученых в освоении металлов платиновой группы?
6. Перечислите основные минералы платиновых металлов и опишите их.
7. Что представляет собой самородная платина?
8. Что является основным источником получения платиновых металлов?
9. Назовите основные свойства платины.
10. Какие сплавы платины применяют в ювелирной промышленности?
11. Опишите влияние примесей на свойства сплавов на основе платины.
12. Объясните понятие «платина шлиховая».
13. Как маркируют изделия из платины в разных странах?
14. Какими основными свойствами обладает палладий?
15. Какие сплавы на основе палладия применяют для изготовления ювелирных изделий?
16. В чем особенность палладия как металла, применяемого для изготовления ювелирных изделий?
17. Какими основными свойствами обладает рутений?

18. Какие сплавы на основе рутения применяют для изготовления ювелирных изделий?
19. С какой целью рутений вводят в состав сплавов?
20. Какими основными свойствами обладает родий?
21. Перечислите области применения родия и его сплавов.
22. Какими основными свойствами обладает иридий?
23. Назовите области применения иридия и его сплавов.
24. В чем заключаются перспективы использования иридия?
25. Какими основными свойствами обладает осмий?

Глава 5. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

Алхимия попыталась выстроить эволюционную лестницу металлов, в самом низу которой находилось железо, затем шли медь, свинец, олово, серебро, на самом верху – золото. В традиционных народных представлениях разные металлы, прежде всего железо, серебро и золото, наделялись магической силой, также как различные предметы, сделанные из этих материалов: амулеты, украшения, оружие, зеркала, монеты и т.п.

С историей металлов и их сплавов неразрывно связана история цивилизации Древнего Египта, Древней Греции, Вавилона и других государств. Установлено, что египтяне за несколько тысячелетий до н. э. умели изготавливать изделия из золота, серебра, олова и меди. В египетских гробницах, сооруженных за 1500 лет до н.э., найдена ртуть, а самые древние предметы из железа имеют возраст, исчисляемый 3,5 тыс. лет. Из серебра, золота и меди издавна чеканили монеты. Древние римляне начали чеканить серебряные монеты с 269 г. до н.э. – на полстолетия раньше, чем золотые. Родиной золотых монет стала Лидия, расположенная в западной части Малой Азии и торговавшая с Грецией и другими странами посредством таких монет.

Первым металлом, которым начали пользоваться люди, была медь. В поэме «О природе вещей» древнегреческий поэт Лукреция Кара писал: «...Все-таки в употребление вошла раньше медь, чем железо, так как была она мягче, причем изобильней гораздо...».

5.1. Медь и сплавы на основе меди

Самородная медь нередко встречается в природе, она легко обрабатывается, поэтому предметы из меди пришли на смену каменным орудиям. Одно из чудес света – пирамида Хеопса, сложенная из 2 миллионов 300 тысяч каменных глыб массой по 2,5 т каждая, была сооружена с помощью инструмента, изготовленного из камня и меди.

В старину медными листами покрывались купола многих московских храмов. Одно из величайших сооружений мировой архитектуры XVI в. – колокольня Ивана Великого, находящаяся в центре Московского Кремля, увенчана луковичной формы главой, покрытой позолоченными листами из чистой меди. Расположенная под главой трехстрочная надпись славянской вязью также выполнена на медных листах – по синему фону медными позолоченными буквами.

Медными листами покрыта и южная дверь Успенского собора – главного храма Древней Руси. После того как во второй половине XVI в. француз Христофор Планети – крупнейший издатель и владелец типографии в Антверпене и Лейдене – ввел для воспроизведения иллюстраций гравюру на меди, этот металл стал в больших количествах расходоваться в книгопечатании.

Медь хорошо шлифуется и полируется, но быстро теряет блеск; ее затруднительно точить, сверлить, фрезеровать. Медь хорошо сваривается, паяется оловом и твердым припоем, пластична, поддается выколотке. Одно из достоинств меди – красивый цвет, который обогащает колорит изделия, особенно если оттонировать и придать разные оттенки.

На воздухе медь постепенно тускнеет, так как сначала на ее поверхности образуется слой окиси красного цвета (Cu_2O), который затем под действием сернистых, хлористых и углекислых соединений темнеет и может, наконец, превратиться в патину зеленого цвета. Патину зеленого цвета можно увидеть только на шпилях церквей, на памятниках: из-за обилия частиц различной грязи патина обычно бывает темно-коричневого цвета. При отжиге меди образуется темный слой окиси меди CuO , который вместе с Cu_2O создает хрупкую отслаивающуюся окалину.

Медь растворима в азотной и соляной кислоте, а при взаимодействии с уксусной кислотой образует ядовитую ярь-медянку. Ярь-медянка найдена в живописи терм (бань) римского императора Тита и в стенных фресках Помпеи. В списках товаров, вывозившихся из древней Александрии, значится «медная зелень» (ярь-медянка), представлявшая собой в то время предмет роскоши.

В художественной промышленности чистая, или красная, медь применяется довольно часто, однако все же не так широко, как ее сплавы – бронза и латунь. Применение чистой меди в ряде случаев обуславливается ее исключительно высокой пластичностью и вязкостью, позволяющей из листов сравнительно небольшой толщины (0,8-1,2 мм) получать путем выколотки сложные объемные формы.

Из меди часто делают кровли, реже медь встречается в интерьерах. Медные детали превосходно сочетаются с мебелью из натурального дерева. Из нее делают вытяжки над камином или плитой.

Листовая медь является основным материалом для чеканных, граверных работ и декоративных работ из проволоки. Чистую или красную медь применяют для изготовления ювелирных филигранных изделий. Чаще чистая медь используется для изготовления шаблонов.

Не являясь драгоценным, этот металл имеет огромное применение в ювелирной промышленности, используется почти во всех сплавах как легирующий элемент для получения определенного цвета или механических свойств, например, увеличивает сопротивление золота, и прежде всего износу. Медь делает более прочными золотые сплавы, не облегчает пайку, придает хрупкость сплаву при сколачивании, так как легко кристаллизуется. Для использования наиболее подходит электролитическая медь 999, выпускаемая в виде катодов.

Свойства чистой меди сделали ее основным материалом для дифовочных работ при изготовлении крупных скульптурных и орнаментальных композиций. Примером таких медночеканных скульптур могут служить многочисленные статуи и декоративные фигуры начала XIX в., украшающие различные здания Санкт-Петербурга (квадрига Аполлона на Александринском театре). Кроме дифовочного производства чистая медь применяется для штамповки очень высоких и сложных рельефов и орнаментов, для которых латунь оказывается недостаточно пластичной. Красная медь остается пока незаменимым материалом в области филигранных работ массового производства.

Проволока из красной меди, применяемая для филигранных работ, в отожженном состоянии становится настолько мягкой и пластичной, что из нее без труда можно вить всевозможные шнуры и выгибать самые сложные, причудливые элементы орнамента. Она может быть изготовлена любой толщины. Кроме того, проволока из красной меди (благодаря своей теплопроводности) очень легко и хорошо спаивается сканым серебряным припоем, хорошо серебрится и золотится.

Коэффициент линейного и объемного расширения при нагреве у красной меди очень близок к такому же коэффициенту горячих эмалей. Поэтому при остывании эмаль хорошо держится на красно-медном изделии, не трескается и не отскакивает.

Используют медь также для приготовления припоев (медных, серебряных, золотых). Медь является основным компонентом твердых припоев (медных, серебряных и золотых), применяемых для пайки самых разнообразных изделий художественной промышленности, начиная от ювелирных изделий и кончая крупными декоративными предметами.

Кроме того, медь наряду с золотом и селеном применяется для изготовления цветного красного стекла (медного рубина), эмали и смальты.

При выплавке меди человек однажды использовал не чистую медную руду, а содержащую одновременно и медь, и олово. В результате была получена **бронза** – сплав меди и олова. Наступил бронзовый век.

В Египте уже в IV тысячелетии до н. э. умели примитивным способом получать бронзу. Из нее изготавливали оружие и различные декоративные изделия. У египтян, ассирийцев, финикийцев, этрусков литье из бронзы достигло значительного развития.

В VII в до н. э., когда были разработаны способы отливки статуй из бронзы, наступил расцвет художественного применения бронзы.

С бронзы началась эпоха созидания. Бронза соединила в себе все качества других материалов. Она может быть твердой и упорной как камень, изменчивой и текучей как вода, может блистать, как солнце, и отражать, как зеркало, может быть тяжелой и упрямой, а может беспрекословно служить мастеру. Бронза – материал магический, он может все, воплотит любой замысел человека в форме, не подвластной векам. «Бронза – символ просвещенной власти», – говорил король Франции Людовик XIV. Вся скульптура Версаля, его убранство – это бронза.

Из всех материалов бронза самый универсальный, она может имитировать любой другой материал – получится убедительно и пластично. Бронза пригодна для литейных и инкрустационных работ.

Одно из чудес света – бронзовая гигантская статуя Колосс Родосский (32 м) возвышалась над входом во внутреннюю гавань древнего порта Родоса, и даже самые крупные суда свободно проходили под ней. К бронзовым уникальным творениям относятся конная статуя Марка Аврелия, «Дискобол», «Спящий Сатир», скульптуры «Медный всадник» и четыре группы «Укротителей коней» на Аничковом мосту в Санкт-Петербурге.

В России к концу XV в. изготавливались в большом количестве бронзовые пушки. С 1479 г. в Москве существовала «пушечная изба», а с 1488 г. – «пушечный двор», где производилась отливка бронзовых орудий.

Знаменитые царь-колокол и царь-пушка в Московском Кремле также являются примерами художественной ценности бронзы (рис. 29). В 1586 г. мастером Андреем Чоховым была отлита знаменитая бронзовая пушка, известная под названием царь-пушки. Она весит 40 т, длина ее – 5,3 м, а калибр (диаметр) жерла – 890 мм.

Царь-колокол был отлит в 1735 г. и предназначался для колокольни Ивана Великого. Его масса 200 тонн, высота 6,14 м, диаметр 6,6 м. Во время пожара в 1737 г. от царь-колокола отвалился кусок массой 11,5 т.

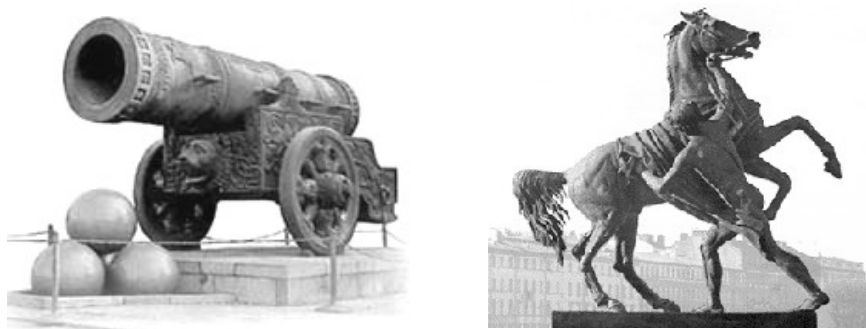


Рис. 29. Бронзовые памятники Москвы и Санкт-Петербурга (царь-пушка, группа «Укротителей коней» на Аничковом мосту)

Сплав меди с 10 % олова называли *пушечным металлом*, еще сравнительно недавно он применялся для отливки артиллерийских орудий; сплав, содержащий 77-80 % меди, 20-22 % олова и 1-3 % свинца, под названием *колокольного металла* употреблялся для отливки колоколов. Из колокольного металла состоит один «часовой» и 10 «четвертных» колоколов Спасской башни Московского Кремля. Вес «четвертных» колоколов колеблется от 300 до 350 кг, «часовой» колокол весит 2160 кг. Колокола отлиты в XVII-XVIII вв. и украшены художественным орнаментом, некоторые имеют надписи. Одна из надписей гласит: «Сей колокол для битвы четвертей Спасской башни вылит в 1769 г., мая 27 дня. Весу 21 пуд. Лил мастер Семен Можжухин».

Из *художественной бронзы* (5-8 % Sn и 1-3 % Pb, остальное – медь) изготовлен находящийся в юго-западном углу Успенского собора в Московском Кремле образец мастерства

русских умельцев – изящный шатер ажурного литья, выполненный в 1625 г. котельных дел мастером Дмитрием Сверчковым.

XVIII в. был эпохой, когда все восточное, особенно китайское, было в моде. Искусство Китая всегда поражало европейцев мастерством исполнения и тонкостью проработки мельчайших деталей. Китайские мастера были способны любую утварь, любой самый простой бытовой предмет превратить в настоящее произведение искусства (рис. 30).



Рис. 30. Китайская коллекция Петра III (бронза, Китай, XVIII в.)

Цвет бронзы с увеличением процентного содержания олова изменяется от красного (Cu не менее 90 %) к желтому (Cu не менее 85 %). При 50 % Cu цвет сплава белый, при содержании меди менее 35 % – серо-стальной. Если бронзу покрыть патиной, то она становится зеленоватой или дымчатой.

При содержании олова до 3 % бронза весьма пластична в холодном состоянии. При содержании олова 5 % бронза куется только в состоянии красного каления.

Современные художественные бронзы являются материалом для литья памятников и монументальных скульптур. В условиях северного климата бронза является прекрасным материалом, исключительно долговечным, не подвергающимся атмосферным влияниям, устойчивым к механическим повреждениям, а также хорошо противостоящим действию морозов. По своим цветовым качествам бронза одинаково хорошо смотрится и на открытом пространстве городской площади, и в зелени сквера или парка.

В XV-XVII вв. отливки производили из красной меди с оловом, а с XVIII в. из желтой меди – бронзы с добавкой цинка. С середины XIX в. для отливки памятников применялась так называемая *сукрасная бронза*, в состав которой входила цинковая лигатура (до 5 %). Из этой бронзы было отлито около 70 различных памятников Санкт-Петербурга.

В настоящее время из бронзы изготавливают памятники, монументальные скульптуры, а также предметы внутреннего убранства театров, музеев, дворцов, подземных вестибюлей станции метро. Самая высокая твердость, упругость и устойчивость к коррозии у бериллиевой бронзы, поэтому она чаще, чем другие бронзы, применяется в художественном литье, при изготовлении сувениров, юбилейных значков и медалей. Зарубежные ювелирные фирмы иногда используют бронзу и как материал для изготовления украшений.

В ювелирной промышленности в основном используются оловянные бронзы, обладающие высокими литейными свойствами (жидкотекучесть, малая усадка), достаточно высокой прочностью, коррозионной стойкостью и имеющие красивый желтоватый цвет. Применение находят сплавы, содержащие до 5 % олова. Замена части олова цинком и свинцом кроме повышения жидкотекучести, уменьшения усадочной пористости снижает стоимость сплава. Кроме цинка в некоторые бронзы вводят никель. Это улучшает декоративные свойства бронзы, придавая ей красивый серебристый цвет. Ювелирные бронзы – многокомпонентные сплавы.

Безоловянистые бронзы в области художественной промышленности почти не применяются, а идут на изготовление различных деталей технического и специального назначения.

Латунь, представляющая собой сплав меди с цинком, иногда с добавками свинца, олова, железа, никеля и других элементов, имеет красивый золотисто-желтый цвет. Латунь хорошо обрабатывается на режущих станках, полируется и надолго сохраняет полированную поверхность, хорошо сваривается и паяется как мягкими, так и твердыми припоями. Большинство латуней хорошо прокатываются, штампуются и чеканятся. Латунь легко и прочно покрывается различными гальваническими покрытиями – никелем, серебром и золотом; хорошо принимает химические оксидировки и может быть тонирована в любые цвета. Температура плавления латуни 980-1000°C.

Большинство латуней отливаются плохо, но имеются специальные марки литейных латуней, например, алюминиевая латунь (ЛЦЗ1А2,5), которая благодаря легированию алюминием имеет хорошие литейные свойства и, кроме того, отличается от других латуней высокой коррозионной стойкостью.

Томпаки – латуни, содержащие цинка от 3 до 20 % (марки Л96, Л90 и Л85), отличаются красновато-желтым цветом и применяются для изготовления художественной посуды, а также в художественной эмальерной промышленности для изготовления нагрудных спортивных и юбилейных значков, а также дешевых ювелирных изделий. Томпак хорошо обрабатывается в холодном состоянии – штампуются, тянется в проволоку, приближаясь в этом отношении к чистой меди. На открытом воздухе изделия из томпака постепенно темнеют, покрываясь оксидной пленкой.

В XIX в. в Западной Европе и в России в качестве «поддельного золота» для производства дешевых ювелирных изделий широко применяли сплавы, состоящие из меди с небольшими примесями цинка (до 18 %) и олова, которое улучшает литейные свойства сплава.

Сплавы меди с цинком, алюминием, никелем, марганцем, платиной и другими металлами обладают широкой цветовой гаммой. Эти сплавы используются не только для имитации драгоценных металлов, но и для нанесения декоративного покрытия – «золочения». Большой популярностью в качестве заменителя золота используется кремнистая латунь ЛЦ17КЗ. Отливки, полученные из этого сплава, имеют гладкую поверхность и красивый золотистый цвет.

Художественные изделия, выполненные из латуни, хорошо «работают» в условиях интерьера в теплых и сухих помещениях. На открытом воздухе латунь быстро теряет свой блеск и золотистый цвет и покрывается сернистыми и оксидными пленками, чернеет и утрачивает свои художественные качества. Поэтому для художественных изделий, предназначенных для открытых пространств, латунь применять нецелесообразно – для этих целей служит бронза.

В ювелирном деле латуни используют для изготовления украшений и посуды. Например, сплавы золота 585-й пробы имитируют латунью ЛАМц66-4-3.

В других случаях используют многокомпонентные латуни, в состав которых с целью повышения механических и литейных свойств вводят такие элементы, как олово, кремний, алюминий, марганец, никель, и др. При содержании *олова* до 2,0-2,5 % оно не оказывает влияния на жидкотекучесть, улучшает механические свойства в области твердого раствора, повышает коррозионную стойкость. *Кремний* увеличивает жидкотекучесть, уменьшает испарение цинка при плавке и литье. Улучшает обрабатываемость резанием, паяемость. Увеличивает прочностные свойства, твердость. *Алюминий* повышает жидкотекучесть, качество поверхности отливок, увеличивает коррозионную стойкость. Улучшает механические свойства. Сильно уменьшает растворимость Zn. Уменьшает испарение цинка при плавке и литье. Несколько снижает жидкотекучесть, но повышает коррозионную стойкость и механические свойства *марганца*. Добавки 1,0-1,5 % *никеля* улучшают жидкотекучесть, измельчают зерно, увеличивают коррозионную стойкость. Но при содержании 2 % Ni жидкотекучесть ухудшается.

Применяется латунь для изготовления ряда недорогих ювелирных украшений, сувенирных значков, некоторых предметов сервировки стола, а также пудрениц, портсигаров, сигаретниц, спичечниц. Латунь можно использовать в наборе инкрустационных вставок – тонких жилок и украшений различных конфигураций, как листовой материал в чеканных работах.

Томпак используют для изготовления различных ювелирных изделий с соответствующим защитным и декоративным покрытием. Художественные латунные изделия, покрытые специальными бесцветными или слабоокрашенными спиртовыми лаками или нитролаками, приобретают и надолго сохраняют вид и блеск золота. Латунь применяется для изготовления декоративных предметов. Латунь применяется также для галантерейных и дешевых ювелирных изделий с последующим серебрением или золочением.

Латунь обладает богатыми возможностями в оформлении интерьера. Из латуни изготавливают буквально все: от маленьких ручек, ключиков, фурнитуры для мебели до архитектурных деталей – колонн, перил, ограждений и т.п. Она прекрасно сочетается с деревом, черным металлом, с нержавеющей сталью. Литые латунные, также как и бронзовые, изделия можно покрыть искусственной **патиной**, меняя цвет от черного до золотистого.

Латунь можно начистить до зеркального блеска и покрыть специальным лаком, чтобы не потускнела. Со временем металл окислится, потемнеет, приобретет благородный зеленоватый оттенок естественной патины, создающий ощущение старины. Можно подвергнуть химическому травлению или окрасить, придать поверхности разнообразные фактуры, нанести рисунок. Можно обработать поверхность на токарном станке или гидравлическим способом нанести какой-то рельеф. Горячим способом с помощью газовой горелки при неравномерном нагреве может появиться что-то вроде тиснения.

Непрерывное повышение требований к изделиям бижутерии – массовому продукту – способствовало созданию ряда сплавов, которые наряду с высокой прочностью прекрасно имитируют серебряные и золотые сплавы.

Для изготовления недорогих ювелирных изделий применяют коррозионно-стойкие сплавы меди с никелем – мельхиоры и нейзильберы.

Мельхиоры (нем. Melchior, искажение франц. maillechort, от имени франц. изобретателей этого сплава Maillot и Шорье Chorier) – сплавы меди и никеля, содержащие от 18 до 30 % никеля, получившие широкое применение с середины XVIII и особенно в XIX в.

Мельхиоры отличаются высокой прочностью, хорошо обрабатываются механически, имеют высокую коррозионную стойкость. Кроме никеля в некоторые марки мельхиоров вводят железо, марганец, хром. Легирование мельхиора железом и марганцем позволяет повышать коррозионную стойкость сплава. Наибольшее распространение получил мельхиор марки МН19 (19 % Ni) с пониженным по сравнению с остальными содержанием никеля, т.к. Ni дефицитный и достаточно дорогой металл.

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

Легирование мельхиора хромом позволяет значительно упрочнять сплавы системы Cu–Ni–Cr. Так, если для сплава МН30 (Cu+30 % Ni) σ_B составляет 130-350 МПа, для сплава МНХ30-3 (Cu+30 % Ni+2,8 % Cr) значение предела прочности возрастает до 600 МПа при относительном удлинении 30 % (охлаждение на воздухе с 900°C).

Сплавы системы Cu–Ni–Cr технологичны, хорошо свариваются, обладают лучшей коррозионной стойкостью в морской воде, чем сплавы Cu+30 % Ni и Cu+30 % Ni+1 % Fe. Усталостная прочность их на 40 % выше, чем у сплава Cu+30 % Ni.

Благодаря никелю мельхиор в отличие от латуни и бронзы имеет не желтоватый, а серебристый цвет, который в сочетании с высокой коррозионной стойкостью predeterminedил

применение сплава МН19 для изготовления посуды и других изделий массового потребления, в том числе чеканных.

Мельхиор получил широкое применение, заменяя серебро для изготовления посуды и другой утвари. Раньше мельхиором называли не только медно-никелевые сплавы, но и сплавы меди с никелем и цинком (нейзильберы) и даже посеребренную латунь, поэтому изделия из этих материалов часто называют мельхиоровыми.

В зависимости от назначения мельхиора его состав различен. По содержанию элементов выделяют следующие разновидности мельхиоров:

60 % Cu, 20 % Zn и 20 % Ni – сплав, применявшийся для отливки различных декоративных предметов: подсвечников, канделябров и др.;

50 % Cu, 25 % Zn, 25 % Ni – сплав, наиболее похожий на серебро; имеет белый цвет, достаточно ковкий и пластичен;

50 % Cu, 20 % Zn, 30 % Ni – этот сплав очень ковкий, хорошо полируется;

50,5 % Cu, 25,5 % Zn, 31,5 % Ni, 2,5 % Fe – несколько измененный китайский сплав – *пактонг*;

55 % Cu, 16 % Zn, 24 % Ni, 3% Sn, 2 % Fe – так называемый белый металл, применяемый для выделки ложек, вилок и т. п.

Эти сплавы кроме мельхиора назывались также *аргентаном* и *альфенилом* (в состав последнего входило до 2 % Ag). Они широко применялись в Западной Европе и России для производства художественных изделий.

Нейзильберы (от нем. Neusilber, буквально – новое серебро) – сплавы системы Cu–Ni–Zn с содержанием Ni от 5 до 35 % и Zn от 13 до 45 %. При повышенном содержании никеля сплав имеет красивый белый цвет с зеленоватым или синеватым отливом и высокую стойкость против коррозии.

Дорогие изделия из сплавов типа «нейзильбер» под названием «пакфонг» завезены в Европу из Китая в XVIII в. В XIX в. изделия из сплавов такого типа, обычно посеребренные, производили под разными наименованиями: китайское серебро, мельхиор и др.

Наиболее распространенным представителем нейзильберов является сплав МНЦ15-20 (13,5-16,5 % Ni и 18-22 % Zn). Этот сплав широко используется в приборостроении, для изготовления технической посуды и медицинских инструментов, а также деталей часов (как коррозионно-стойкий и немагнитный материал). Сплав МНЦС16-29-1,8 (Cu+16 % Ni+29 % Zn+1,8 % Pb) используется для получения чистой поверхности при обработке резанием.

Для улучшения механических свойств в нейзильберы, широко применяемые в центробежном литье при изготовлении ювелирных изделий, вводят добавки с учетом раскислительной способности, позволяющие уменьшить содержание оксида меди и повысить пластичность, а также прочностные свойства нейзильбера. Ряд добавок, например, Al, Sn, V и другие, улучшают коррозионную стойкость отливок.

Введение алюминия в сплавы делает их дисперсионно-твердеющими (сплавы МНА13-3, МНА6-1,5). С увеличением содержания никеля твердость и прочность сплавов повышаются. Нейзильбер и мельхиор хорошо деформируются, упрочняются деформационным наклепом. Свинцовистый нейзильбер обладает хорошей упругостью, неплохо обрабатывается резанием. Температура полного отжига мельхиора МН19 и нейзильбера МНЦ15-20 составляет 600-780°C. Для уменьшения остаточных напряжений проводят отжиг при температуре 250-300°C.

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

Куниали – сплавы тройной системы Cu–Ni–Al, куниаль А (МНА 13-3), содержащий 12-15 % Ni и 2,3-3,0 % Al, и куниаль Б (МНА 6-1,5), содержащий 5,5-6,5 % Ni и 1,2-2,8 % Al.

Название этого сплава произошло от соединения символов трех химических элементов: Cu (Cuprum – медь), Ni (Niccolum – никель) и Al (Aluminium – алюминий). Сплавы отлича-

ются высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, пресной и морской воде. Куниали не уступают по прочности некоторым конструкционным сталям.

Куниали применяются для изготовления деталей специального назначения, которые должны обладать одновременно прочностью и высокой коррозионной стойкостью.

5.2. Железо и его сплавы

Древнейшим материалом после бронзы является железо, имеющее широкое применение. В IX-VII вв. до н. э., когда начался железный век, этот металл ценился дороже золота. Герои «Илиады» Гомера облачались в «медно-кованые доспехи» и имели «сердца твердые, как железо». Героев «Одиссеи», победителей игр, награждали куском золота и куском железа.

С развитием металлургии стоимость железа неуклонно снижалась, но все более возрастала его роль в жизни человеческого общества.

Бронзовый век сменился железным только тогда, когда человечество смогло поднять температуру пламени в металлургических печах до 1540°C, т.е. до температуры плавления Fe (1539°C).

Железо хорошо полируется и имеет синевато-белый цвет. Отличительной особенностью железа является хорошая намагничиваемость.

На влажном воздухе железо ржавеет, на поверхности образуется пористая ржавчина красно-коричневатого цвета, химический состав которой изменяется в зависимости от условий протекания коррозионных процессов. Разрушающий процесс продолжается до тех пор, пока весь металл не превратится в ржавчину. При отжиге железа на поверхности образуется темный слой окиси железа Fe₃O₄, т.е. окалины.

Первые изделия из железа имели низкую механическую прочность. Когда древние металлурги открыли способ изготовления из железных руд сплавов – чугуна и стали – более прочных материалов, чем само железо, началось широкое распространение этого металла и его сплавов, стимулировавшее развитие человеческой цивилизации.

Железные сплавы – **чугун** и **сталь** – важнейшие материалы искусства. Из чугуна отлит узор «кружев чугунных» Санкт-Петербурга, ограды его мостов и решетки Летнего сада.

Чугун на Руси начали отливать в XVI в. Наиболее древними образцами художественного литья из чугуна, относящегося к XVI и XVII вв., являются орнаментальные плиты полов в древних соборах, двери и надгробные плиты.

В 1774 г. в Петербурге был построен Александровский завод, который начал выпускать самые разнообразные художественные изделия: вазы, статуи, колонны, решетки и т. п. Например, на этом заводе были отлиты чугунные ворота дома Демидова в Москве, решетки для Ассигнационного банка в Петербурге.

Основным материалом для художественного литья является серый чугун. Цвет серого чугуна после отделки от теплого темно-серого до черного с коричневатым оттенком одинаково красив и на матовой, и на гладкой блестящей поверхности.

Чугун обладает лучшими антикоррозионными свойствами по сравнению со сталью и является более долговечным материалом. Особенностью антикоррозионных свойств чугуна является их способность возрастать во времени.

Отливки из серого чугуна имеют прочностные характеристики на сжатие примерно в два раза выше, чем на изгиб, и в три-четыре раза выше, чем на растяжение. Эти свойства литого чугуна необходимо учитывать при проектировании художественных изделий, предназначенных под отливку.

Серый чугун как материал для изделий прикладного искусства применяется чрезвычайно широко. Благодаря своей высокой коррозионной стойкости литейный чугун является одним из основных материалов для производства различных изделий наружного убранства: ваз и скульптур, парковых декоративных фигур и фонтанов, садовых оград, ворот и решеток.

Из серого чугуна изготавливают ларцы и шкатулки, пепельницы и подсвечники и многие другие изделия. Высокая прочность на истирание и долговечность определяют применение чугуна для изготовления плит для полов, ступеней и ограждений лестниц и др. Исключительно высокие литейные свойства позволяют отливать тончайшие ажурные предметы с красивым черно-коричневым цветом.

Чугун является прекрасным материалом для производства всевозможных мелких бытовых предметов, которые с исключительной виртуозностью отливались еще на знаменитых уральских Каслинском (рис. 31) и Кусинском заводах.

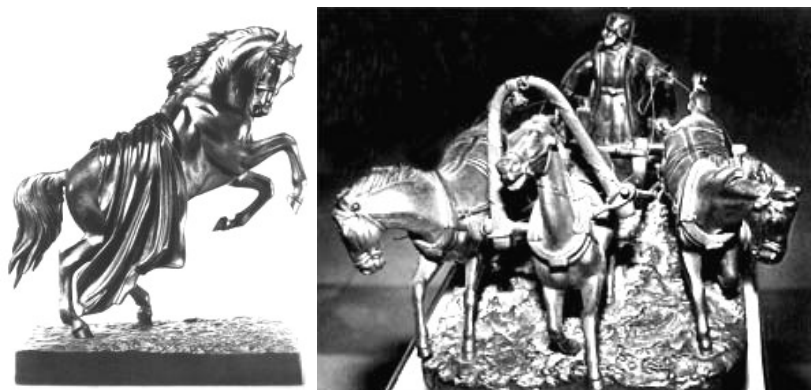


Рис. 31. Каслинское литье

При изготовлении художественных изделий чаще всего используется литье в землю или литье по выплавляемым моделям. Используя литье в землю, изготавливают самые разнообразные чугунные детали, например пики для заборов, винтовые лестницы, балясины для лестниц. При литье в землю самое дорогое – модель, поэтому дешевле использовать деревянные модели. В качестве формовочного состава используется природная литейная земля или специальный состав, приготовленный на заводе.

Если же изделие сложное, с большим количеством выступающих деталей, применяется литье по выплавляемой модели.

Часто в сложных изделиях сочетают разные техники: *ковку, литье, токарные, слесарные работы*.

Более древней технологией, чем литье, является ковка. В Испании сохранились кованые решетки, сделанные еще в IV в. Раньше говорили: «Кузнец всем ремеслам отец».

Самым идеальным металлом для ковки является мягкая сталь. Она мало окисляется, и в интерьере ее можно ничем не покрывать. Для изготовления кованых художественных изделий подходит низкоуглеродистая сталь, в нагретом состоянии она подобна пластилину в руках. Это создает **особый колорит кованых изделий** – они «мятые», на поверхности видно движение металла в процессе деформации. Возможности кованой стали в декоративном искусстве безграничны: делаются и женские украшения, и бытовые вещи.

Любые изделия от швейной иголки до сложнейших станков можно изготовить из стали. Из стали сделаны барельефы, светильники и опоры метро, а также скульптуры, например «Рабочий и колхозница» В.И. Мухиной.

Одним из традиционных способов художественной обработки стали является *воронение*. Изделие окунается в масло и обрабатывается огнем, в результате создается защитный слой, надежно предохраняющий от коррозии.

Достоинство этой техники в том, что поверхность металла не кажется покрашенной, она сохраняет естественный цвет и фактуру со всеми следами ковки. Преимущество вещей из такого металла в их прочности и красоте – ощущается естественная фактура, черный цвет создает выразительные акценты в интерьере (можно сделать легкую кружевную – женскую

вещь, а можно мужскую – агрессивную, натянутую, как стрела). Из вороненой стали изготавливают ювелирные украшения.

Нержавеющая сталь очень актуальна в современном интерьере в стиле *хай-тек*, где много стекла и металла. Сталь часто полируется. Сейчас дизайнеры чаще используют шлифованную, чуть матовую поверхность, не отполированную до зеркального блеска. Получила развитие лазерная техника нанесения рисунка или надписей на сталь.

Из нержавеющей стали изготавливают предметы сервировки стола и украшения интерьера, а в последнее время и ювелирные изделия. Для придания изделиям из нержавеющей стали более нарядного вида их золотят или серебрят. Сталь не поддается гравировке, но имеет потрясающие отражающие способности. Самой зеркальной является *испанская сталь*.

5.3. Алюминий и его сплавы

Алюминий – серебристо-белый мягкий металл с голубоватым оттенком и высокой отражательной способностью. Металл хорошо штампуются, прокатывается, куется, полируется, легко поддается волочению; взаимодействует с соляной и серной кислотами, разрушается в воде и ртути, азотная кислота на него не действует.

Алюминий – легкий и малоокисляющийся материал, хорошо поддается различным видам художественной обработки. Однако, работая с алюминием, необходимо соблюдать особую осторожность при отжиге, так как он плавится при относительно низкой температуре (660°C).

Алюминий широко используется при изготовлении различных значков, сувениров, недорогих ювелирных украшений, а также как компонент припоев и сплавов цветных металлов. В чистом виде (99,9 %) может подвергаться анодированию и окрашиванию в золотистый и серебристый цвета. Алюминий также применяют при выполнении монументальных произведений, используя при этом листы толщиной до 3 мм.

В практике оформительских работ для создания больших декоративных панно используют сплав на основе алюминия – дюралюминий, однако этот материал очень прочный и обрабатывать его довольно трудно.

Из алюминиевых сплавов изготавливают литые архитектурные детали и скульптуры, а также ювелирные украшения. Для изготовления модных украшений (бижутерии) и шаблонов используется чистый алюминий (99,99 %), естественная окисная пленка которого утолщается посредством анодирования и затем хорошо окрашивается в золотистый и серебристый цвета.

Еще недавно алюминий ценился очень высоко. Было время, когда его применяли в ювелирном деле как очень дорогой и редкий металл; кольцо, например, сделанное из алюминия ценилось дороже золотого.

Д.И. Менделееву в 1889 г. в Лондоне за заслуги в науке был преподнесен ценный подарок: весы, выполненные из золота и алюминия. Датский король Кристиан X носил корону из алюминия.

Н.Г. Чернышевский называл алюминий коротко: «Металл социализма». Первый советский спутник был выполнен из алюминиевого сплава, как и корпуса американских ракет «Авангард» и «Титан», применявшихся для запуска первых американских спутников, детали космической аппаратуры.

Художественные изделия из алюминиевых сплавов, как литейных, так и деформируемых, хорошо полируются до зеркального блеска, напоминающего никелированные поверхности. Они достаточно устойчивы и декоративны в полированном состоянии. Чистый алюминий устойчив против коррозии, а все виды сплавов менее устойчивы.

В настоящее время алюминий и его сплавы получают все большее применение в самых различных отраслях производства художественных изделий из металла. Его используют наряду с чугуном для крупных литых архитектурных деталей и скульптур, для различных пред-

метов убранства интерьеров, которые теперь заменяют бронзовые украшения. Кроме того, алюминий применяется в ювелирном производстве в качестве замены серебра и золота.

Алюминий является исключительно декоративным материалом и универсальным – из этого металла делают различные предметы от чайника до самолета. В скульптуре алюминий может выдержать почти любую форму. Этот материал интересен в работе, хоть и капризен, и трудоемок: его вязкость приводит к стремительному износу инструмента для обработки поверхности скульптуры.

Любопытным представляется сравнение одной и той же скульптуры «Скифская сюита» (рис. 32), исполненной в двух вариантах – в бронзе и в алюминии. Отлитое в бронзе и отшлифованное до зеркального блеска скульптурное изображение изящно вытянувшего шею коня и «танцующей» на нем всадницы представляется предельно логичным и ясным по своим пластическим и образным мотивам, этническим и историческим корням сюжета. Зверь, всадник, орнамент, стилизация формы и золотой цвет – полный «скифский» набор, собранный скульптором в символ, отпечаток фрагмента человеческой культурно-исторической памяти.



Рис. 32. Скульптура «Скифская сюита»

От серебристо-блестящей поверхности алюминиевой скульптуры веет холодом и строгой непроницаемостью. Форма не притягивает к себе своей холодящей полнотой, до ее поверхности не хочется дотронуться. Однако она интригует и завораживает именно этой неожиданностью сочетания древнего образного мотива и современного пластического решения. Этот почти дизайнерский ход не лишает скульптуру ее специфически скульптурных качеств – сбалансированности и ритмичности объемов, тектонической наполненности формы и логики пересечения (перетекания) плоскостей.

Традиционные элементы «скифской» эстетики в этом исполнении перестают быть некими культурными штампами и приобретают выразительную остроту именно за счет декоративных свойств алюминия.

5.4. Магний и его сплавы

Особым достоинством магниевых сплавов для художественных изделий является их малый вес – они почти в четыре раза легче бронзы, что очень существенно при изготовлении крупных изделий.

Сплавы, состоящие из магния, алюминия, марганца, цинка, а также меди и кадмия, применяют в последнее время для изготовления предметов украшения интерьера промышленных объектов. Отливки из магниевых сплавов очень хорошо меднятся и латунируются гальваническим способом, и после соответствующей отделки они весьма декоративны.

5.5. Титан и его сплавы

Титан – блестящий металл серебристого цвета, легко поддающийся различным видам обработки – сверлению, точению, фрезерованию, шлифованию. При распиловке, сверлении и фрезеровании титана необходимо постоянно применять охлаждающую смазку, при этом на инструмент сильно надавливать нельзя; титан не поддается пайке, но хорошо куется (и в горячем, и в холодном состоянии), перед волочением титановой проволоки необходимо осуществить ее отжиг. Он обладает высокой прочностью, имеет низкую плотность, является достаточно легким.

По коррозионной стойкости титан сравним с драгоценными металлами.

Первым опытом применения титана для художественных целей является высотный монумент, увенчанный космической ракетой, установленный в Москве. Титаном облицован меч, который держит монументальная фигура Матери-Родины (автор Е. В. Вучетич) на Мамаевом кургане в Волгограде.

В последнее время в зарубежных странах из титана изготавливают широкий ассортимент самых разнообразных ювелирных украшений. Титан стал привлекательным для изготовления украшений благодаря интересным цветовым эффектам, образующимся на его поверхности при нагревании. Явление это объясняется тем, что при нагревании на поверхности титана образуется окисный слой, поглощающий определенное количество света, и только оставшаяся часть его отражается в виде спектрального цвета, который нами воспринимается. С повышением температуры отжига пропорционально увеличивается слой окиси.

С увеличением толщины окисной пленки света поглощается больше и образуется четко разграниченная гамма цветов побежалости, начиная от светло-желтого (в тонком слое поглощается мало света) до зеленоватого, фиолетового и голубого, вплоть до темно-синего (толстый слой отражает лишь незначительную часть света).

При изготовлении, например, браслета один конец полосы нагревается узким горячим пламенем: образующийся сначала желтый тон медленно, что позволяет наблюдать за ним, проходит по всей длине полосы, за ним же следуют зеленоватые, фиолетовые и синие тона.

Примечательно, что при высокой температуре отжига титан еще раз окрашивается в желтый цвет. Если окрашенную таким образом полосу изогнуть в кольцо, то оба конца желтого цвета будут отличаться по интенсивности. Таким же методом можно изготавливать пластины для брошей и подвесок.

Цветовой эффект на титановой пластине можно усилить последующим травлением, для чего обычным образом наносится защитный лак и выскабливается рисунок, а затем осуществляется травление в холодном растворе плавиковой кислоты. После травления между цветами побежалости проявляется серый цвет металла, удачно дополняя и подчеркивая многоцветность всей поверхности.

Титану можно придать различные цвета окраски двумя не требующими применения специального оборудования способами: *термическим оксидированием* и *пламенным окрашиванием*.

Термическое оксидирование можно осуществить с помощью муфельной печи или обычной горелки.

Сначала титан приобретает первый цвет – золотистый. С ростом температуры появляются разнообразные оттенки: от светло-желтого до зеленоватого, фиолетового и голубого, вплоть до темно-синего. Для получения на поверхности специальных эффектов можно использовать различные тонирующие присадки, придающие изделиям очень красивый угольно-серый цвет.

Пламенное окрашивание выполняется с помощью газовой горелки, которая в этом случае становится кистью художника. Поскольку точный контроль цвета невозможен, то полагаться следует на собственный художественный вкус и подход. В работе пригодна любая го-

релка, так как высокие температуры здесь не требуются; большое, мягкое пламя может дать участки ровного цвета, а маленький горячий язычок – радугу цветов. Пламенное окрашивание можно произвести также в стандартной муфельной печи. Поместив украшения в печь всего на несколько минут, можно получить золотой, пурпурный и синий цвета. Температура нагрева и время пребывания изделий в печи в каждом конкретном случае зависит от размера и толщины украшения. Этим методом можно получить и одноцветные краски.

Более точно окраску титана можно выполнить *электролитическим методом окисления*. В зависимости от используемого напряжения можно получать слои различной толщины и, следовательно, различные оттенки: желтый, темно-синий, голубой, фиолетовый, сине-зеленый. Если на одном изделии необходимо получить несколько цветовых оттенков, то пластина обрабатывается сначала при самом низком напряжении, а затем участок, на котором остается данный оттенок, закрывается, а обработка остальной поверхности продолжается таким же образом, но уже при более высоком напряжении.

Обработку можно производить и в другой последовательности: сначала прикладывается самое высокое напряжение, обработанный участок закрывается, а все остальное обрабатывается пескоструйным аппаратом. Цветные слои, получаемые электролитическим способом, можно сделать блестящими, а также белыми, для чего соответствующие участки также закрываются, а другие подвергаются обработке пескоструйным устройством, или же на них наносится защитный лак и выполняется травление плавиковой кислотой.

Титан в некоторых случаях ведет себя иначе, чем обычно применяемые в ювелирном деле металлы. При *распиловке* титана ножовкой сначала делается легкий надрез, и лишь после того, как ножовочное полотно захватило металл, можно увеличить силу нажатия. Титан можно обрабатывать обычными напильниками, не сильно надавливая при этом, в противном случае насечка напильника забивается и он «засаливается», отчего время от времени его необходимо прочищать. При *сверлении* полагается пользоваться смазкой и помнить, что сверло быстро затупляется, а потому требуется новая заточка. При *фрезеровании* инструмент подвергается большим нагрузкам, поэтому его нужно обязательно охлаждать маслом. *Токарную обработку*, чтобы резец не затуплялся быстро, следует выполнять при низком числе оборотов детали; рекомендуется обработка алмазными и керамическими шлифовальными кругами. Титан поддается *обработке давлением*, но в этом случае следует часто производить промежуточный отжиг, потому что он быстро нагартовывается. При *прокатке* необходимо большое усилие. При *волочении проволоки* целесообразно сначала произвести ее отжиг – в этом случае смазка (масло или мыло) лучше ложится на окисную пленку; отжиг следует производить и после «прохождения» каждой третьей фильеры. При температуре 650-950°C можно производить *горячую ковку* титана, его можно обрабатывать также и в холодном состоянии – в этом случае он лучше поддается растяжению, чем сжатию. Титан не поддается *пайке* ни мягким, ни твердым припоем, а *сварка* его производится только в среде защитного газа. Ювелир может соединять титановые детали и только механическим способом, например клепкой. Как и все другие металлы, титан можно *склеивать*, если при этом соединяемые поверхности достаточно большие.

Поверхностная обработка титана производится сначала наждачной бумагой различной зернистости, а затем полировальной; блестящая поверхность получается лучше всего с помощью пасты из окиси никеля или шлифовальных средств для благородных металлов.

Для подготовки поверхности изделия из титана под окраску рекомендуется слегка ее протравить: изделие на мгновение опускается в 2 %-й раствор плавиковой кислоты, затем промывается, а потом обрабатывается обычным травильным раствором серной кислоты.

В ювелирной промышленности все большее значение завоевывает метод напыления нитрита и карбида титана, в результате чего получают золотистого и цвета антрацита покрытия, обладающие высокой твердостью и износостойкостью.

5.6. Тугоплавкие металлы

Тантал – металл серого цвета со слегка свинцовым оттенком, второй после вольфрама по тугоплавкости. Тантал отличается пластичностью, прочностью, хорошей свариваемостью и коррозионной стойкостью. Тантал реагирует лишь на фтор, фтористый водород, плавиковую кислоту и ее смесь с азотной, а также на растворы и расплавы щелочей. Многие фирмы Запаदा используют тантал для изготовления отдельных видов ювелирных украшений.

Ниобий – металл, внешне очень схожий с танталом. Устойчив к воздействию кислот: на него не действуют царская водка, соляная, серная, азотная, фосфорная, хлорная кислоты. Ниобий растворяется только в плавиковой кислоте и ее смеси с азотной кислотой.

В последнее время ниобий стали применять за рубежом для изготовления ювелирных украшений.

5.7. Никель и сплавы на основе никеля

Никель – металл серебристо-белого цвета, с сильным блеском, не тускнеющий на воздухе. Металлический никель был известен в Китае еще до нашей эры. Из особого никелевого сплава пактонга чеканились древнекитайские монеты.

Сохранились древнеперсидские (бактрийские) монеты, относящиеся к II в. до н. э., также сделанные из никелевого сплава. Первоначально применение никеля было связано главным образом с ювелирным и монетным производством. Никель как химический элемент был открыт в 1751 г., однако в производстве художественных изделий он стал применяться только в самом конце XVIII и начале XIX вв.

Никель обладает большой химической стойкостью, тугоплавкостью, прочностью и пластичностью. Он принадлежит к малораспространенным в природе металлам и в самородном состоянии в земной коре не встречается; однако его обнаружили в метеоритах.

Чистый никель хорошо штампуются, прокатывается и тянется в проволоку, но плохо отливается, так как в расплавленном состоянии он сильно поглощает газы и отливки получаются пористыми. Никель хорошо полируется и тонируется.

Никель используется для изготовления сплавов белого золота. Наилучшим является электролитический никель. В никеле всегда присутствует кобальт, содержание которого не должно превышать 0,2 части на миллион.

В области художественных производств никель применяется главным образом для никелирования – декоративных и антикоррозионных покрытий, а также для приготовления различных сплавов, заменяющих серебро в посудном, галантерейном, ювелирном производствах и в монетном деле. В последнее время значительная часть добываемого никеля идет на легирование так называемых нержавеющей сталей, которые, в свою очередь, имеют применение в художественной промышленности.

В области художественной промышленности – в ювелирном, галантерейном и посудном производстве – применяются сплавы, имитирующие серебро. Наиболее древним из них является *пактонг* – белая китайская медь, в состав которой входит 40,4 % Cu, 25,4 % Zn, 31,6 % Ni и 2,6 % Fe.

Древний персидский никелевый сплав состоял из 78 % Cu, 20 % Ni, а также 1,0 % Fe и около 0,5 % Co и других примесей и применялся для чеканки монет.

В качестве так называемых *стальных припоев* применяются два других никелевых сплава: сплав из 38 % Cu, 50 % Ni и 12 % Zn – тугоплавкий припой, и сплав из 35 % Cu, 8,5 % Ni и 56,5 % Zn – легкоплавкий припой. Эти припои могут применяться для пайки высокохудожественных стальных изделий вместо медных припоев. Цвет стальных припоев хорошо подходит к цвету стали, и швы на готовом изделии остаются незаметными.

5.8. Олово, свинец, цинк и другие металлы

К числу металлов, также известных человеку с глубокой древности, принадлежит *олово*. Египтяне знали его за 3-4 тысячи лет до н. э. Оно было известно в античное время и применялось для чеканки монет и изготовления сосудов. В природе олово находится в виде кислородного соединения (оловянного камня) и значительно реже – в соединениях с серой и железом.

Олово имеет серебристо-белый цвет, температура его плавления составляет всего 232°C, плотность 7,3 г/см³. Это мягкий и вязкий металл, немного тверже свинца. В холодном состоянии он легко прокатывается в самые тонкие листы, но проволока из него рвется.

Олово очень устойчиво на воздухе, но растворяется в концентрированной соляной и азотной кислотах, подвержено также воздействию смеси кислот, щелочей, серы, хлора, брома, ртути, фтора и йода. «Оловянная чума», разрушающая старинные предметы из олова, возникает вследствие аллотропического превращения тетрагонального β-олова в кубическое α-олово при температуре ниже 18°C.

Олово в сочетании с медью образует оловянную бронзу, а в комбинации со свинцом – оловянный припой. В сплавах благородных металлов растворяется лишь небольшое количество Sn.

В Древней Руси, начиная с XVI в. олово применялось для тонкого художественного литья, которое употреблялось для внутренней отделки зданий, а также для бытовых вещей. Примером таких изделий может служить хранящаяся в музее «Коломенское» замечательная девятишатровая надпрестольная сень из московской Гребневской церкви, богато украшенная оловянным литьем, а также росписью по слюде и золоченой деревянной резьбой. Ажурное оловянное литье применялось в качестве декора иконостасов, дверей, подвесных и выносных фонарей и т. п.

В настоящее время чистое олово в художественной промышленности не применяется. Оно используется для сплавов с медью, со свинцом – припои, которые широко применяются при изготовлении художественных изделий из черных и цветных металлов и сплавов. Кроме того, олово в сплавах со свинцом, сурьмой, висмутом, ртутью, кадмием и другими легкоплавкими металлами применяется для мелкого художественного литья.

Олово входит в состав различных бронз. Его легко узнать по характерному хрусту при изломе. Олово идет для лужения посуды, для пайки как в чистом виде, так и в сплавах со свинцом, продукты коррозии безвредны.

Олово и его сплавы являются подходящим металлом для инкрустации. Для художественно-оформительских работ олово применяют в качестве припоя при паянии.

Из олова получается также двусернистое олово, представляющее собой блестящую массу, очень похожую по цвету на золото. Это вещество под названием серного золота, муссивного или сусального золота в виде тончайших листков или порошка применяется для отделки под золото различных металлических, деревянных или гипсовых изделий.

Двусернистое олово очень стойко и надолго сохраняет блеск при применении его не только в интерьере, но и во внешней среде.

Свинец – очень мягкий и вязкий металл, легко прокатывается, штампуются, прессуется, хорошо отливается. Плотность свинца (11,34 г/см³) значительно выше, чем у большинства применяемых металлов. Температура плавления 327°C.

Металл имеет голубовато-белый цвет, на воздухе быстро покрывается плотным защитным тускло-серым слоем окиси. В воде, в серной и соляной кислотах на поверхности свинца образуется такой же нерастворимый защитный слой; в азотной кислоте свинец растворяется.

В самородном состоянии свинец встречается редко. Он легко выделяется из соединений и довольно широко распространен в природе.

Свинец известен издревле. Его знали египтяне, финикийцы, греки и другие народы. В средневековой Англии и Франции он применялся для крыш и водосточных труб дворцов и

соборов. Эти изделия выполнялись с большим мастерством, украшались рельефным орнаментом – изображением птиц и зверей. Особенно широко применялся свинец для соединения цветных стекол в готических витражах.

Из свинца и его сплавов изготавливали декоративную посуду, а также предметы домашнего обихода – гребни, ложки и т. п. Иногда из него отливали скульптуры и архитектурные детали. Например, знаменитый петергофский «Самсон, раздирающий пасть льва» первоначально был отлит из свинца (1714) и простоял до 1798 г., после чего был заменен бронзовым. В нишах Петропавловской крепости сохранились две статуи Марса и Венеры, также отлитые из свинца.

В XX в. свинец употребляли для отливки декоративных элементов на железных оградах, воротах (ограда в Костянском переулке в Москве) и т. п.

Свинец употреблялся как составная часть хрусталя для повышения его блеска, а также для усиления яркости цвета и блеска при варке художественных эмалей и смальты. Сейчас в этих производствах свинец заменяется калием и другими элементами, не обладающими такими ядовитыми свойствами, как свинец. Свинец и его соли очень ядовиты – они служат причиной так называемых явлений сатурнизма. Поэтому при использовании свинца и его солей в декоративно-прикладном искусстве следует быть осторожным и выполнять требования и правила охраны труда и техники безопасности.

В настоящее время чистый свинец как материал для производства художественных изделий не применяется и заменяется другими металлами и сплавами. Категорически запрещается применять свинец для выделки различной посуды и изделий домашнего быта ввиду возможности отравления металлическим свинцом и его солями.

В современной художественной промышленности свинец используется как составная часть легкоплавких сплавов, идущих на неотчетливое декоративное литье, а также мягких оловянно-свинцовых припоев для пайки стальных и медных художественных изделий. В небольших количествах свинец входит в состав медных сплавов бронзы и латуни, а также черни и эмали.

Свинец способствует снижению температуры плавления при купелировании; даже незначительное его количество может сделать благородный металл хрупким и, следовательно, непригодным для использования. Прилипший свинец может вызвать при термообработке эрозию сплавов благородных металлов, поэтому перед пайкой или отжигом его следует удалить: часть – обычным соскабливанием, остальное – обработкой в специальных кислотных растворах.

Цинк. Сплавы цинка были также известны человеку с глубокой древности. Они изготовлялись египтянами, китайцами и индусами еще до нашей эры и ввозились в Европу. Уже в древности цинк добавляли как руду в медь при получении латуни. Однако получение цинка в чистом виде относится к значительно более позднему времени, т. е. к XV-XVI вв.

Для производства художественных изделий цинк начали применять только с XVIII в., а художественное цинковое литье еще позднее – с XIX в.

Чистый цинк имеет серовато-белый цвет с синеватым оттенком. На свежем изломе он имеет характерный блеск, быстро исчезающий на воздухе: цинк покрывается слоем окиси тускло-серого цвета. Оксидная пленка очень прочная и надежно защищает металл от дальнейшей коррозии. Плавится цинк при температуре 419°C, куется плохо, легко паяется и обрабатывается инструментами, а также гравировается, и при соответствующей обработке ему можно придать различный вид.

В чистом виде цинк применяется в различных областях народного хозяйства, например, в полиграфической промышленности при изготовлении различных клише для печати, в химической промышленности для производства цинковых белил. Благодаря высокой коррозионной стойкости он применяется для покрытия стальных листов (цинкованное железо) и т. п.

В области прикладного искусства цинк применяется главным образом в чистом виде, а также в сплавах.

Начиная с XVIII в. из листового цинка выполнялись техникой дифовки и чеканки с последующей монтировкой крупные декоративные скульптуры, барельефы и другие архитектурные украшения. Например, барельефы на памятнике – часовне у Ильинских ворот в Москве выполнены из цинка по модели скульптора В. О. Шервуда.

В конце XIX в. широкое применение в художественной промышленности получает цинковое литье. Благодаря высокой жидкотекучести цинка из него выполняли очень тонкие ажурные работы. Цинковое литье особенно широко применялось для производства недорогой осветительной арматуры: подсвечников, подставок для ламп, настенных бра, канделябров и т. п. Эти изделия тонировались под бронзу или золотились. Кроме того, литьем исполнялись и круглые декоративные скульптуры, которые отливались по частям и затем спаивались оловянно-свинцовым припоем.

Особый интерес представляют легкоплавкие цинковые сплавы для литья под давлением и в кокили. В настоящее время эти сплавы применяются для литья самых различных деталей, в том числе и художественных изделий. Например, декоративные элементы (эмблемы, марки) на автомашинах и холодильниках.

Легкоплавкие цинковые сплавы повышенной прочности состоят из 93 % Zn, 4 % Al и 3 % Cu; сплавы средней прочности состоят из 95 % Zn, 4 % Al и 1 % Cu. В эти сплавы добавляют 0,03 % Mg, который предохраняет изделия из этих сплавов от растрескивания. Недостатком некоторых из этих сплавов является низкая коррозионная стойкость, что ограничивает их применение только для условий интерьера, способность с течением времени увеличиваться в размерах и деформироваться. Эти изменения вызываются внутренними превращениями, связанными с распадом твердого раствора меди и алюминия.

В настоящее время цинк часто применяется в качестве гальванических покрытий для увеличения коррозионной стойкости изделий. В ювелирном деле цинк применяют для приготовления припоев, а также как один из компонентов в различных сплавах. Введение цинка в сплав делает сплав более мягким, упрощает пайку, однако большое количество цинка придает сплавам серый оттенок и матовость после алмазной обработки. Для изготовления золотых сплавов с пробой менее 750-й и для получения серебряных сплавов, не содержащих хлорида, применяют только электролитический цинк.

Используя различные технологические приемы (полирование, шлифование, обработку пескоструйным аппаратом), можно получать изделия из цинка разного цвета с различным отражением света. Палитра цветов и отражений в этом металле отличается сдержанностью, что привлекает многих дизайнеров.

Сплавы цинка, меди, магния и алюминия, содержащие свыше 50 % Zn, называемые «замак», имеют высокие литейные свойства. Их часто используют европейские производители сувенирной продукции.

Кроме рассмотренных металлов и сплавов, являющихся основными материалами в производстве художественных металлических изделий, используется целый ряд других металлов, также относящихся к группе цветных металлов. Однако они не применяются как материалы, из которых производятся художественные изделия, а имеют лишь косвенное отношение к производству этих изделий.

Одни из них применяются как добавки к сплавам для получения определенных механических и технологических свойств (например, висмут и кадмий для понижения температуры плавления легкоплавких сплавов, марганец для повышения твердости стальных сплавов и т. п.), другие – как вспомогательные материалы при различных технологических процессах (например, ртуть при амальгамном золочении, сурьма при оксидировке латунных изделий, хром для покрытия стальных деталей).

Кадмий – металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком и металлическим блеском; очень мягкий, вязкий, тягучий; при изгибе кадмиевого (как и оловянного) прутка слышно характерное потрескивание.

Кадмий хорошо куется, режется ножом, протягивается в листы и вытягивается в проволоку; легко растворяется в азотной кислоте; используется как компонент сложных сплавов и припоев с невысокой температурой плавления.

При сгорании кадмий выделяет ядовитую окись кадмия в виде коричневых паров, поэтому в последние годы кадмий заменяется индием, более дорогим металлом. На воздухе кадмий покрывается плотным серым «налетом» и быстро тускнеет; при нагревании (сгорая) образует окись кадмия коричневого цвета. Температура плавления кадмия 321°C, а плотность 8,64 г/см³, твердость 160 НВ; относительное удлинение 44 %.

Кадмий часто применяется в качестве защитного антикоррозионного покрытия железа и стали. Также как и цинк, его добавляют в сплавы благородных металлов для снижения температуры плавления; сплавам золота он придает зеленовато-золотистый оттенок. В настоящее время на основе кадмия разработаны легкоплавкие сплавы, пригодные для отливки художественных изделий.

Ртуть – жидкий металл зеркально-белого цвета с хорошей отражательной способностью; растворяет в себе другие металлы (золото, серебро, олово, цинк, алюминий и др.), образуя жидкие и твердые сплавы, называемые амальгамами. С водой ртуть не взаимодействует, на воздухе не изменяется; пары ртути очень ядовиты. Температура плавления – минус 38,87°C, плотность – 13,6 г/см³.

В художественной промышленности ртуть применяется в качестве добавок в легкоплавкие сплавы. Ювелиры используют ртуть для получения золотой и серебряной амальгам при горячем золочении и серебрении. При помощи ртути отделяют самородное золото от примесей. Хлористые (сулема) и азотнокислые соединения ртути применяют в качестве водных растворов при подготовке медных изделий перед серебрением.

Висмут – блестящий металл серовато-белого цвета с красноватым оттенком. Его плотность составляет 9,75 г/см³; температура плавления – 277°C.

Он применяется в качестве основного компонента при изготовлении *сплава Вуда* (олово 12,5 %, свинец 25 %, ртуть 12,5 %, висмут 50 %), плавящегося при 68°C, и *легкоплавкого сплава* (олово 16,5 %, свинец 30 %, кадмий 9 %, висмут 44,5 %), плавящегося при 70°C. Эти сплавы можно заливать даже в гипсовые формы, приготовленные с добавлением тонкопросеянного толченого кирпича. Они обладают хорошей жидкотекучестью и малыми литейными усадками, легко и хорошо отделяются гальваническим способом (латунированием, серебрением, золочением), а также хорошо покрываются сусальным золотом или поталью.

Висмут – вредная примесь для медных сплавов латуни и бронзы, так как он сообщает им легкоплавкость и хрупкость – отличительные черты висмутовых сплавов. Достаточно небольшой примеси висмута, чтобы уничтожить ковкость сплава. Даже следы его делают золото ломким. Кроме того, он значительно увеличивает твердость мягких металлов, например, олова и свинца, даже при небольших добавках.

Сурьма – блестящий серебристо-белый металл, обладающий кристаллическим изломом. Это наиболее хрупкий металл, легко обрабатываемый в порошок. Плотность сурьмы составляет 6,71 г/см³, температура его плавления 630°C.

В художественной промышленности применялся так называемый *британский металл*, представляющий собой сплав из девяти частей олова и одной части сурьмы (иногда добавлялись свинец и медь). Из «британского металла» изготовлялись чайники, кофейники и другие предметы. Металлическая сурьма в виде тонкого черного порошка, носящего название «железной черни», применялась как краска для покрытия фигур из гипса, папье-маше и литых цинковых изделий. Хлористая сурьма под названием сурьмяного масла применяется для оксидировок стальных, латунных и бронзовых изделий.

Хром – металл светло-серого цвета был открыт в 1797 г., однако применяться как металл начал только с конца XIX- начала XX вв. Плотность хрома равняется $7,1 \text{ г/см}^3$; он хорошо полируется и долго сохраняет зеркальный блеск; температура его плавления 1615°C .

Хром – очень твердый, хрупкий металл, хорошо сопротивляется коррозии. Он применяется главным образом в качестве присадки при получении легированных сталей и чугунов. При значительных количествах хрома (свыше 12 %) сталь становится нержавеющей и жаростойкой. Хромистые сплавы применяются для изготовления инструментов и высокоомной проволоки для нагревательных приборов.

В художественной промышленности Cr применяется главным образом для гальванических покрытий черных металлов.

Впервые хромирование было применено в 1907 г., после чего начало быстро совершенствоваться. Хромовые покрытия отличаются устойчивостью против механического, термического и химического воздействий. Они не подвержены действию щелочей и кислот, за исключением соляной кислоты. В настоящее время хромирование приобретает чрезвычайно широкое распространение: хромируются детали автомашин, велосипедов, холодильников, часов, авторучек и т. п. Исключительная прочность хромовых покрытий, оказывающихся прочнее и тверже закаленной стали, позволяет применять гальваническое хромирование не только как декоративное и антикоррозионное, но и как весьма стойкое покрытие против истирания. Поэтому в настоящее время хромирование применяют при ремонте изношенных частей машин и приборов для восстановления их первоначального размера. Окись хрома идет на приготовление полировальной пасты, кроме того, различные соединения хрома дают разнообразные краски (зеленую, изумрудную и др.).

Кобальт – металл серебристо-белого цвета с розоватым отблеском. Его плотность $8,7 \text{ г/см}^3$; температура плавления 1444°C . Он растворяется в азотной кислоте и царской водке; стоек в серной и соляной кислотах.

Кобальт применяется в качестве присадки при производстве быстрорежущих инструментальных сталей. В последнее время его начали применять в качестве гальванического покрытия вместе с серебром для ювелирных изделий. Покрытия серебро-кобальт более прочны, чем из чистого серебра.

Кроме того, в художественной промышленности кобальт применяется в виде *кобальтовой сини*, т.е. сплава закиси кобальта (салора) с поташом и кварцевым песком. Кобальтовая синь употребляется как краска для горячей эмали, стекла, фарфора и фаянса, сообщая им красивый синий цвет. Кобальтовые синие краски были известны древним китайцам и египтянам. Кроме синих из кобальта вместе с хромом и цинком получают зеленые и фиолетовые краски.

Марганец – твердый, темного цвета металл. Его плотность $7,4 \text{ г/см}^3$; температура плавления 1230°C . Он применяется в доменном процессе при получении белого (передельного) чугуна, так как присутствие марганца задерживает выделение графита. Кроме того, он применяется как добавка при производстве специальных легированных сталей. Марганец уменьшает коробление стали при закалке, повышает режущие свойства и стойкость на истирание. Окислы марганца применяются как красители для получения горячих эмалей и стекла фиолетового цвета, а также для приготовления красок (коричневых, фиолетовых и зеленых).

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите свойства меди, обеспечивающие применение ее для изготовления художественных изделий.
2. Какие свойства латуни позволяют изготавливать из нее художественные изделия?
3. Какие бронзы применяют для изготовления художественных изделий?
4. В чем особенности железоуглеродистых сплавов как материалов для изготовления художественных изделий?

5. Перечислите основные свойства алюминия, обеспечивающие применение его для изготовления художественных изделий.
6. Какие особенности титана и его сплавов позволяют изготавливать из них художественные изделия?
7. Какие свойства магния являются перспективными?
8. Перечислите основные свойства тугоплавких и легкоплавких металлов и их сплавов, применяемых для изготовления художественных изделий.
9. Перечислите основные свойства никеля и его сплавов, применяемых для изготовления художественных изделий.
10. Назовите металлы, используемые в качестве добавок в сплавы для изготовления художественных изделий.

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

Агломерат – основное сырье для черновой и цветной металлургии при получении металлов (сплавов) из руд.

Агломерация – термический способ окускования мелких материалов, чаще всего рудной шихты, для улучшения их металлургических свойств. Нагрев осуществляется обычно за счет сжигания мелкого топлива в самом обрабатываемом материале при непрерывном подсосе воздуха. В агломерационную шихту часто вводят флюсы (известняк). Окускование при агломерации происходит главным образом в результате связывания отдельных зерен легкоплавкой жидкостью, образовавшейся при нагреве, и формирования кусков при охлаждении. Агломерацию осуществляют преимущественно на агломерационных машинах ленточного типа, представляющих собой непрерывную цепь тележек с решетчатым дном. Продукт агломерации – агломерат.

Банковские металлы – это драгоценные металлы (золото, серебро, платина, металлы платиновой группы), очищенные (аффинированные) до высших проб согласно мировым стандартам, в слитках и порошках, которые имеют сертификат качества, а также монеты, выработанные из драгоценных металлов. Высшими пробами банковских металлов признаются пробы: для золота не ниже чем 995,0; для серебра – 999,0; для платины и палладия – 999,5.

Белое золото получают с помощью добавок никеля, цинка и свинца.

Геммы бывают двух видов: с вырезанным внутри камня изображением (*инталы*) и выпуклым (*камеи*).

Глиптика – древнее искусство резьбы на цветных камнях.

Гранулирование – это процесс, при котором гранулы (шарики из золота или серебра) скрепляются между собой без каких-либо видимых следов припоя таким образом, что между ними (гранулами) остается пустое пространство.

Драгоценные металлы – золото, серебро, платина и металлы платиновой группы в любом виде и состоянии (сырье, сплавы, полуфабрикаты, химические соединения, изделия, отходы, лом).

Желтое золото – традиционное для Западной Европы золото, сплав с медью и серебром.

Живописное золото – сплав ртути с оловом и серой.

Золотая фольга – золото, выбитое в очень тонкие листы между листами пергамента, а затем между кожей бычьей слепой кишки; применяется для золочения изделий из металла и дерева, изготовления наборных картин, обзоров книг.

Золотильное или позолотное – чистое золото, раскованное на тончайшие листочки.

Золотина, золотинка – блеска, крупинка, кусок самородного золота.

Именник – клеймо производителя. Первая цифра показывает год клеймения, следующая за ней буква – шифр госинспекции, где эта операция производилась. Дальше две-три буквы – кодированное имя предприятия-производителя. Ежегодно ювелиры обязаны перерегистрировать именник и, поскольку наступил новый год, заменять первую цифру.

Искрой называли клинчатую огранку малых по размеру камней, не превышающих, как правило, величину булавочной головки.

Кабошон – отполированный сверху камень круглой или овальной формы. В старину его еще называли «капошон».

Канфаренье – придание поверхности металла зернистости и матовости при помощи чекана в виде тупого шила или трубочки.

Красное золото (часто называют *червонным*) – получают путем добавления меди.

Мерные слитки (мини-слитки) – слитки банковских металлов массой 1 кг и меньше с требованиями относительно пробы не ниже установленных для высших проб банковских металлов.

Окатыши – продукт окусковывания пылевидной руды или концентратов путем окомкования и обжига. Имеют форму шариков диаметром 10-20 мм, прочность их оценивается усиливанием раздавливания. При изготовлении офлюсованных окатышей в шихту добавляют известь (СаО).

Офорт (от франц. eau-forte – азотная кислота) – ручное изготовление иллюстрационных форм глубокой печати. Заключается в нанесении кислотоупорного грунта на металлическую пластину и процарапывании в грунте иглой штрихов воспроизводимого изображения; процарапанные места травят на разную глубину.

Платина шиховая – смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элементами.

Платиновая чернь – мелкодисперсный порошок (размеры крупинок 25-40 мкм) металлической платины, обладающий высокой каталитической активностью. Ее получают, действуя формальдегидом или другими восстановителями на раствор комплексной гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

Платиновые руды – минеральные образования, содержащие платиновые металлы в промышленных концентрациях. Главные минералы: самородная платина, поликсен, ферроплатина, платинистый иридий, невянскит, сысертскит и др.

Коренные месторождения преимущественно магматического происхождения содержат от десятых долей г/т до единиц кг/т; россыпи – от десятков мг/м³ до сотен г/м³. Главные добывающие страны: ЮАР, Канада, Колумбия, США.

Проба – государственный стандарт, определяющий ценность сплава, из которого изготовлены драгоценные изделия, и удостоверяющий содержимое весовых единиц основного драгоценного металла в одной тысяче весовых единиц сплава.

Пробирное клеймо может быть совмещенным и отдельным. На совмещенном в рамке оттиснуты женская головка в кокошнике, смотрящая вправо, и цифровой знак пробы. Слева от женской головки находится буква, обозначающая, в какой территориальной госинспекции было заклеено изделие. Для клеймения отдельных и легкоотделимых вещей применяются отдельные клейма. В таком клейме женская головка ставится на одну часть изделия, а оттиск пробы – на другую.

Сертификат качества – письменные документы или клеймо признанного аффинажера, которые удостоверяют название металла, его пробу (количество частиц химически чистого драгоценного металла на 1000 частиц лигатурной массы) и серийный номер, а также название компании производителя.

Стандартные слитки – это слитки банковских металлов, которые отвечают мировым стандартам качества, принятым Лондонской ассоциацией рынка драгоценных металлов (London Good Delivery Standard), или техническим условиям.

Сусальное золото – медь, раскатанная на тончайшие листки.

Типы огранки. Существует семь основных типов огранки: бриллиантовая, ступенчатая, смешанная, «роза», кабошон, клиньями, табличчатая.

Тройская унция является основной весовой единицей банковских металлов и составляет 31,103480 г.

Филигрань – один из видов художественной обработки металла. «Филлом» – нить (проволока), «гранум» – зерно (мелкие шарики, заполняющие проволочный узор).

Флотация – способ обогащения, основанный на различной смачиваемости минералов водой. Для успешной флотации активность поверхности минералов повышается флотационными реагентами. При пенной флотации частицы одних минералов прилипают к воздушным пузырькам и переходят вместе с ними в пенный слой (концентрат), а другие остаются во взвешенном состоянии в воде (хвосты).

Швейное золото – шелковая нить, обвитая тончайшей битью, позолоченной и сплюсненной серебряной проволокой.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение к приказу Роскомдрагмета от 30 октября 1996 № 146

В соответствии с «Положением о порядке отнесения изделий, содержащих драгоценные металлы, к ювелирным» выделяется несколько групп изделий из драгоценных металлов.

К *ювелирным изделиям* относятся изделия, изготовленные из драгоценных металлов и их сплавов, с использованием различных видов художественной обработки, со вставками из драгоценных, полудрагоценных, поделочных, цветных камней и других материалов природного или искусственного происхождения или без них, применяемые в качестве различных украшений, предметов быта, предметов культа и/или для декоративных целей, выполнения различных ритуалов и обрядов, а также памятные, юбилейные и другие знаки и медали кроме наград, статус которых определен в соответствии с законами Российской Федерации и указами Президента Российской Федерации.

Требования к ювелирным изделиям в части опробования и клеймения устанавливаются нормативными документами о пробах и клеймении ювелирных изделий из драгоценных металлов, действующих на территории Российской Федерации.

К *изделиям ювелирной галантереи* относятся изделия, изготовленные из недрагоценных материалов, с покрытием драгоценными металлами, со вставками из полудрагоценных, поделочных, цветных камней и других материалов или без них, применяемые в качестве различных украшений, предметов быта, предметов культа и/или для декоративных целей, а также для выполнения различных ритуалов и обрядов.

К *изделиям металлической галантереи* относятся изделия, изготовленные из недрагоценных материалов, со вставками из полудрагоценных, поделочных, цветных камней и других материалов или без них, применяемые в качестве различных украшений, предметов быта, предметов культа и/или для декоративных целей, а также для выполнения различных ритуалов и обрядов.

Государственные стандарты

- ГОСТ 492-73. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.
- ГОСТ 493-79. Бронзы безоловянные литейные. Марки.
- ГОСТ 613-79. Бронзы оловянные литейные. Марки.
- ГОСТ 614-97. Бронзы литейные в чушках. Технические условия.
- ГОСТ 849-97. Никель первичный. Технические условия.
- ГОСТ 859-2001. Медь. Марки.
- ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия.
- ГОСТ 2856-79. Сплавы магниевые литейные. Марки.
- ГОСТ 4004-64. Слитки алюминиевые для проволоки. Технические условия.
- ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.
- ГОСТ 6835-2002. Золото и сплавы на его основе. Марки.
- ГОСТ 6836-2002. Серебро и сплавы на его основе. Марки.
- ГОСТ 5017-74. Бронзы оловянные, обрабатываемые давлением. Марки.
- ГОСТ 6902-75. Золото и серебро сусальное. Технические условия
- ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки.
- ГОСТ 12340-81. Палладий в слитках. Технические условия.
- ГОСТ 12341-81. Платина в слитках. Технические условия
- ГОСТ 13098-67. Родий. Марки.
- ГОСТ 13099-67. Иридий. Марки.
- ГОСТ 13462-79. Палладий и палладиевые сплавы. Марки.
- ГОСТ 13498-79. Платина и платиновые сплавы. Марки.
- ГОСТ 14957-76. Сплавы магниевые деформируемые. Марки.
- ГОСТ 15527-70. Сплавы медно-цинковые (латуни), обрабатываемые давлением. Марки.
- ГОСТ 17711-93. Сплавы медно-цинковые (латуни) литейные. Марки.
- ГОСТ 17746-96. Титан губчатый. Технические условия.
- ГОСТ 18175-78. Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки.
- ГОСТ 19738-74. Припой серебряные. Марки.
- ГОСТ 19241-80. Никель и низколегированные никелевые сплавы, обрабатываемые давлением. Марки.
- ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки.
- ГОСТ 21931-76. Припой оловянно-свинцовые в изделиях. Технические условия.
- ГОСТ 23137-78. Припой медно-цинковые. Марки.
- ГОСТ 25140-93. Сплавы цинковые литейные. Марки.
- ГОСТ 26468-85 Сплавы деформируемые на основе ниобия. Марки.
- ГОСТ 28058-89. Золото в слитках. Технические условия.
- ГОСТ 28595-90. Серебро в слитках. Технические условия.
- ГОСТ 30649-99. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки.

Медные сплавы (латуни, бронзы)

Латуни по сравнению с медью обладают более высокой механической прочностью и повышенным удельным электрическим сопротивлением. Большинство латуней допускает электрическую и газовую сварку и паяется мягкими и твердыми припоями. Марки и состав латуней, обрабатываемых давлением, определяются ГОСТ 15527-70, а литейных латуней – ГОСТ 17711-80 (табл. 1). Механические свойства латуней зависят от технологии изготовления, механической и термической обработки.

Таблица 1

Марки некоторых латуней, состав и назначение

Марка латуни	Состав, %	$t_{пл}$, °C	t литья, °C	Назначение
Томпак Л96	95-97 Cu, ост. Zn	1070	1160-1200	Эмалирование, литье
Томпак Л90	88-91 Cu, ост. Zn	1050	1170-1210	Эмалирование, модные украшения, покрытия из благородного металла, литье
Полутомпак Л85	84-86 Cu, ост. Zn			Модные украшения
Полутомпак Л80	79-81 Cu, ост. Zn			Модные украшения
Латунь Л70	69-72 Cu, ост. Zn			Глубокая вытяжка
Латунь Л68	67-70 Cu, ост. Zn	938	1100	Обработка давлением, литье, глубокая вытяжка
Латунь Л60	59-62 Cu, ост. Zn			Холодная обработка давлением, литье
Латунь Л63	62-65 Cu, ост. Zn			Обработка давлением
Латунь ЛА77-2	76-79 Cu, 1,75-2,5 Al, ост. Zn			Конденсаторные трубы
Латунь ЛАЖ60-1-1	58-61 Cu, 0,75-1,5 Al, 0,75-1,5 Fe, ост. Zn			Трубы и прутки
Латунь ЛАЖМц66-6-3-2	64-68 Cu, 6-7 Al, 2-4 Fe, 1,5-2,5 Mn, ост. Zn			Литые массивные детали, литье
Латунь ЛАН59-3-2	57-60 Cu, 2,5-3,5 Al, 2-3 Ni, ост. Zn			Трубы и прутки
Латунь ЛМц58-2	57-60 Cu, 1,0-2,0 Mn, ост. Zn	880	1000-1050	Полосы, проволока, прутки, литье
Латунь ЛЖМц59-1-1	57-60 Cu, 0,6-1,2 Fe, 0,5-0,8 Mn, ост. Zn	890	1000-1060	Полосы, проволока, прутки и трубы, литье
Латунь ЛН65-5	64-67 Cu, 5-6,5 Ni, ост. Zn			Трубки, проволока
Латунь ЛМцА57-3-1	55-58,5 Cu, 2,5-3,5 Mn, 0,5-1,5 Al, ост. Zn		940-1080	Поковки, литье
Латунь ЛО90-1	88-91 Cu, 0,25-0,75 Sn, ост. Zn			Ленты, трубы, проволока
Латунь ЛО70-1	69-71 Cu, 1-1,5 Sn, ост. Zn			Трубы

Латунь ЛО62-1	62-63 Cu, 0,7-1 Sn, ост. Zn	906	1060-1100	Ленты, трубы, проволока, литье
Латунь ЛО60-1	59-61 Cu, 1-1,5 Sn, ост. Zn			Ленты, трубы, проволока
Латунь ЛС74-3	72-75 Cu, 2,4-3 Pb, ост. Zn			Полосы, проволока, прутки, вытяжка
Латунь ЛС63-3	62-65 Cu, 2,4-3 Pb, ост. Zn			Полосы, проволока, прутки
Латунь ЛС64-2	63-66 Cu, 1,5-2 Pb, ост. Zn			Полосы, проволока, прутки
Латунь ЛС59-1	57-60 Cu, 0,8-1,9 Pb, ост. Zn	890	1020-1060	Полосы, проволока, прутки, трубки, литье
Латунь ЛЖС58-1-1	56-58 Cu, 0,7-1,3 Pb, 0,7-1,3 Fe, ост. Zn			Прутки, вытяжка
Латунь ЛК80-3	79-81 Cu, 2,5-4,0 Si, ост. Zn	875	960-1080	Поковки, штамповки, литье
Латунь ЛКС80-3-3	79-80 Cu, 2,5-4,5 Si, 2-4 Pb, ост. Zn			Литые подшипники и втулки, литье
Латунь ЛМш 68-0,05	67-70 Cu, 0,025-0,06 As, ост. Zn			Трубы
Латунь ЛМш77-2-0,05	76-79 Cu, 1,75-2,5 Al, 0,025-0,06 As, ост. Zn			Трубы
Латунь ЛМш70-1-0,05	69-71 Cu, 1-1,5 Sn, 0,025-0,06 As, ост. Zn			Трубы

Плавку латуни необходимо производить под вытяжной вентиляцией, так как некоторые элементы из состава сплавов интенсивно испаряются, ядовиты и вредны для здоровья. При плавке желательно не перегревать сплав, так как некоторые компоненты сплава воспламеняются на воздухе, например цинк.

При плавке рекомендуется использовать флюсы для понижения окисления сплава. Легкоплавкие компоненты добавлять в расплав осторожно.

Бронзы являются медными сплавами с повышенной механической прочностью. Механические свойства бронз одной марки зависят от типа литья (отливка в кокиль, в землю), вида термической и механической обработки (прессованная, катанная, пруток тянутый). Температура плавления бронз составляет 950-1100°C, температура литья бронз – в диапазоне 1100-1300°C.

В соответствии с ГОСТом бронзы подразделяются на следующие группы: бронзы оловянные, обрабатываемые давлением (ГОСТ 5017-74), бронзы оловянные литейные (ГОСТ 613-79), бронзы безоловянные литейные (ГОСТ 493-79) (табл. 2).

Некоторые марки бронзы, состав и назначение

Марка бронзы	Состав, %	$t_{пл}^{\circ}C$	t литья $^{\circ}C$	Назначение
БрОФ6,5-0,15	6-7 Sn, 0,1-0,25 P, ост. Cu	1050	1300-1350	Подшипники, пружины, полосы, прутки
БрОФ4-0,25	3,5-4 Sn, 0,2-0,3 P, ост. Cu			Трубки для манометрических пружин
БрОЦС4-3	3,5-4 Zn, 2,7-3,3 Sn, ост. Cu	1045	1150-1250	Проволока для пружин, ленты, полосы
БрОЦС4-4-2,5	3,5-5 Zn, 3-5 Sn, 1,5-3,5 P, ост. Cu			Прокладки в подшипниках, проволока
БрОЦ4-4-17	3,5-5 Zn, 2-6 Sn, 14-20 P, ост. Cu			Антифрикционные детали и арматура
БрОЦ5-5-5	4-6 Zn, 4-6 Sn, 4-6 P, ост. Cu			Антифрикционные детали и арматура
БрОЦС3-12-5	2-3,5 Sn, 8-15 Zn, 3-6 Pb, ост. Cu			Арматура в морской и пресной воде
БрОЦСН3-7-5-1	2,5-4 Sn, 6-9,5 Zn, 3-6 Pb, 0,5-2 Ni, ост. Cu			Арматура в морской и пресной воде
БрА5	4-6 Al, ост. Cu	1075	1150-1200	Пружины и пружинящие детали
БрА7	6-8 Al, ост. Cu			Пружины и пружинящие детали
БрАЖ9-4	8-10 Al, 2-4 Fe, ост. Cu	1040	1150-1200	Шестерни, втулки, седла клапанов
БрАЖС7-1,5-1,5	6-8 Al, 1-1,5 Fe, 1-1,5 Pb, ост. Cu			Фасонное литье
БрАЖМц10-3-1,5	9-11 Al, 2,4 Fe, 1-2 Mn, ост. Cu	1045	1100-1150	Шестерни, втулки, подшипники
БрАЖН10-4-4	9,5-11 Al, 3,5-5,5 Fe, 3,5-5,5 Ni, ост. Cu	1084	1150-1180	Шестерни, седла клапанов
БрАЖН11-6-6	10,5-11,5 Al, 5-6,5 Fe, 5-6,5 Ni, ост. Cu			Фасонное литье
БрАМц 9-2	8-10 Al, 1,5-2,5 Mn, ост. Cu	1060	1100-1250	Детали морских судов, электрооборудования
БроАМц10-2	9-11 Al, 1,5-2,5 Mn, ост. Cu			Фасонное литье
БрКМц3-1	1-1,5 Mn, 2,75-3,5 Si, ост. Cu	1060	1100-1150	Поковки
БрБ2	1,9-2,2 Be, 0,2-0,5 Ni, ост. Cu	955	1050-1100	Пружинящие детали в авиации и приборостроении
БрБНТ1,7	1,6-1,85 Be, 0,2-0,4 Ni, 0,1-0,25 Ti, ост. Cu			Пружины, проволока, ленты, полосы

Марка бронзы	Состав, %	$t_{пл}$ °С	t литья °С	Назначение
БрКН1-3	0,6-1,1 Si, 2,4-3,4 Ni, 0,1-0,4 Mn, ост. Cu			Детали ответственного назначения
БрСН60-2,5	57-63 Pb, 2,25-2,75 Ni, ост. Cu			Фасонное литье
БрС30	27-33 Pb, ост. Cu			Сальники, литье в кокиль

Плавку бронзы необходимо производить под вытяжной вентиляцией, так как некоторые элементы из состава сплавов испаряются и вредны для здоровья.

При плавке желательно не перегревать сплав, так как некоторые компоненты его воспламеняются на воздухе (например, цинк).

При плавке рекомендуется использовать флюсы для понижения окисления сплава. Легкоплавкие компоненты необходимо добавлять в расплав осторожно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бреполь Э.* Теория и практика ювелирного дела. – СПб.: Соло, 2000.
- Бошин С.Н.* и др. Технология сплавов благородных металлов / С.Н. Бошин, В.А. Гусев, В.М. Журавков. – М.: Б.и., 2002.
- Гилодо А.А.* Русское серебро: вторая половина 19-начало 20 века: Альбом. – М.: БЕРЕСТА, 1994.
- Золото мира / Гл. ред. Е. Ананьева; Отв. ред. А. Журавлев. – М.: Аванта+, 2003.
- Камни мира / Гл. ред. В.Володин; Отв. ред. Е. Ананьева. – М.: Аванта+, 2003.
- Ковалева Л.А.* и др. Материалы ювелирной техники / Л.А. Ковалева, С.Н. Крайнов, В.И. Куманин. – М.: Б.и., 2000.
- Кривошеева Г.Б.* и др. Традиционные и новые конструкционные материалы на основе алюминия / Кривошеева Г.Б., Мутылина И.Н., Герасимов А.П. – Владивосток: ДВГМА, 1998.
- Мельниченко Т.А.* Товароведение ювелирных товаров и товаров народного художественного промысла. – Ростов н/Д: Феникс, 2002.
- Металлургия благородных металлов / Под ред. Л. В. Чугаева. – М.: Metallurgy, 1987.
- Миллер Джудит.* Все об антиквариате. – М.: БММ АО, 2001.
- Мутылина И.Н.* Материаловедение и технология новых материалов. Цветные металлы и сплавы на их основе: Учеб. пособие. – Владивосток: ДВГТУ, 2001.
- Новиков В.П.* Книга начинающего ювелира. – СПб.: Б.и., 2001.
- Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Н. Л. Глинка. – М.: Химия, 1977.
- Популярная библиотека химических элементов / Под ред. И. В. Петрянова-Соколова. – М.: Наука, 1977.
- Простаков С.В.* Ювелирное дело.– Ростов н/Д.: Феникс, 1999.
- Савицкий Е.М.* Металловедение платиновых металлов / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Б. Горина, Н.Р. Рошан. – М.: Metallurgy, 1975.
- Свойства элементов / Под ред. М.Е. Дрица– М.: Metallurgy, 1985.
- Соколов М.В.* Художественная обработка металла. Азы филигрании. – М.: ВЛАДОС, 2003.
- Сотников В.И.* Основные тенденции развития теории рудообразования // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 56-61.
- Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965.
- Флеров А.В.* Материаловедение и технология художественной обработки металлов. – М.: Изд-во В. Шевчук, 2001.
- Художественная обработка металлов / Авт.-сост. С.В. Ухин. – М.: ООО «Изд-во АСТ»; Донецк: Сталкер, 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Металлы и сплавы для художественных изделий

Глава 2. Свойства металлов и сплавов для художественных изделий

Глава 3. Пробы сплавов и клеймение ювелирных изделий

3.1. Опробование изделий

3.2. Техника опробования изделий

3.3. Клеймение серебряных изделий в США

Глава 4. Благородные металлы и их сплавы

4.1. Золото и сплавы на основе золота

4.2. Серебро и сплавы на основе серебра

4.3. Платина и платиновые металлы

Глава 5. Цветные металлы и их сплавы

5.1. Медь и сплавы на основе меди

5.2. Железо и его сплавы

5.3. Алюминий и его сплавы

5.4. Магний и его сплавы

5.5. Титан и его сплавы

5.6. Тугоплавкие металлы

5.7. Никель и сплавы на основе никеля

5.8. Олово, свинец, цинк и другие металлы

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

ПРИЛОЖЕНИЕ

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Учебное издание

Ирина Николаевна Мутылина

**ХУДОЖЕСТВЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.
ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ**

Редактор Л.Ф. Юринова
Технический редактор Н.М. Белохонова

Подписано в печать 01.11.05. Формат 60x84/16.
Усл. печ.л. 13,72. Уч.-изд.л. 7,29.
Тираж 100 экз. Заказ 173.

Издательство ДВГТУ, 690950, Владивосток, Пушкинская, 10
Типография издательства ДВГТУ, 690950, Владивосток, Пушкинская, 10.