

УДК 669.234

Высокопробные литейные ювелирные палладиевые сплавы

И.В. Усков*, **В.В. Москвичев,**
С.В. Беляев, Д.И. Усков

*Сибирский федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 19.01.2014, received in revised form 26.02.2014, accepted 13.03.2014

В работе предложена методика разработки сплавов на основе палладия, основанная на анализе двойных диаграмм состояния сплавов и построения на их основе политермических разрезов многокомпонентных систем. Установлена высокая сходимость результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных по интервалам кристаллизации многокомпонентных систем.

Ключевые слова: палладий, ювелирные сплавы, легирование, микроструктура, диаграммы состояния.

При постановке задач о разработке новых сплавов часто упоминается создание сплавов с “заранее заданными свойствами”. В данном случае речь идет об оптимальных свойствах и оптимальных сплавах, которые обладают заданным уровнем одного важнейшего свойства при выполнении определенных ограничений по другим контролируемым свойствам. Синтез сплавов направлен на разработку именно таких оптимальных сплавов [1].

Задачу синтеза сплавов целесообразно разделить на следующие составляющие:

- формулировка задания на сплав;
- выбор основы сплава в задании на сплав;
- выбор легирующих элементов и определение вредных примесей. Проблема выбора легирующих элементов решается средствами физико-химического анализа, при этом необходимо располагать величинами критериев двойных диаграмм состояния основа сплава – элемент. Указанные характеристики берут из справочников или определяют прогнозным путем [2].

Температура плавления сплавов определяет их рабочий температурный режим. Снижение температуры плавления улучшает условия литья. На рис. 1 схематически показано влияние легирующих добавок на температуру плавления палладия. На схеме линией обозначена температура плавления палладия. Нанесенные на схеме точки соответствуют температуре эвтектических или перитектических превращений со стороны палладия или минимуму и максимуму на диаграмме плавкости в системах палладия с переходными металлами. Более значительное возрастание температуры плавления сплавов наблюдается при легировании палладия

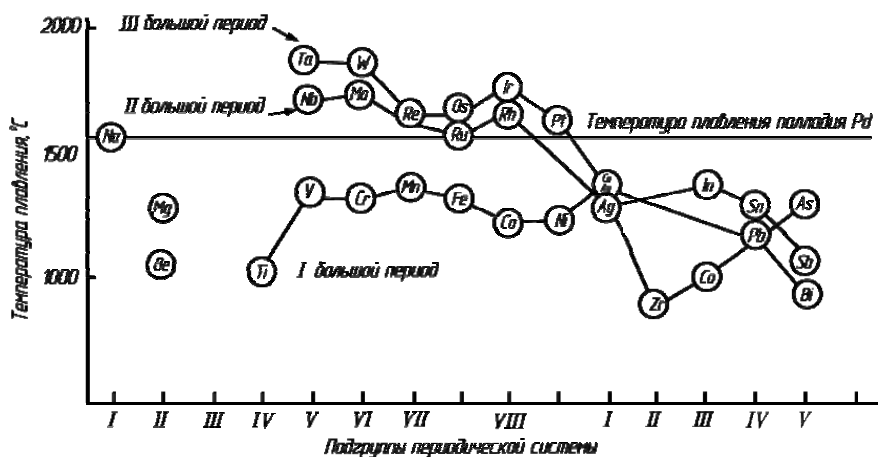


Рис. 1. Влияние легирующих добавок на температуру плавления палладия [3]

объемно-центрированными кубическими металлами – вольфрамом, танталом, молибденом и ниобием. Легирование палладия переходными металлами вызывает понижение температуры плавления.

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

Целью настоящей работы является разработка составов лигатур для выплавки литейных сплавов на основе палладия 900-й и 950-й проб, которые давали бы отливку, характеризующуюся однородностью по химическому составу, не имеющую трещин и пор, с геометрией и качеством поверхности, точно воспроизводящими внутреннюю полость формы, в которую заливается расплав.

Литейные свойства сплава определяются его составом и технологическими режимами литья. К основным литейным свойствам относят: жидкотекучесть, усадку и связанные с ней горячеломкость и склонность к образованию усадочных пустот, а также макроликвацию [4].

Разработка легирующих комплексов для новых сплавов на основе палладия должна учитывать закономерности влияния на литейные свойства химического состава и структуры сплавов. Исходные составы сплавов назначали по диаграммам состояния [3] таким образом, чтобы сплавы обладали оптимальными литейными свойствами, которые определяет структура эвтектики, либо однородный твердый раствор с минимальным интервалом кристаллизации.

По всем выбранным двухкомпонентным системам различных составов сплавов расчеты выполнены по методике, разработанной учеными ИЦМиМ Сибирского федерального университета. Соответствующее программное обеспечение дает возможность получать большие массивы данных по температурам ликвидуса и солидуса многокомпонентных сплавов, которые были определены из соответствующих двойных диаграмм состояния, что является основой для построения политермических и изотермических разрезов и сечений соответствующих многокомпонентных систем.

Таблица 1. Составы многокомпонентных сплавов на основе палладия и их расчетные температуры плавления и кристаллизации

Сплав	Содержание элемента, %				Температура (расчет), °C	
	Pd	Cu	Ag	Sn	ликвидус	солидус
№1	90	4	3	3	1515	1442
№2	95	3	1	1	1529	1485
№3	90	-	5	5	1517	1430
№4	95	-	2	3	1535	1480
№5	95	1,95	3,05	-	1532	1505
№6	90	3,89	6,11	-	1512	1458
№7	95	1,45	2,55	1	1537	1509
№8	90	3,39	5,61	1	1517	1468

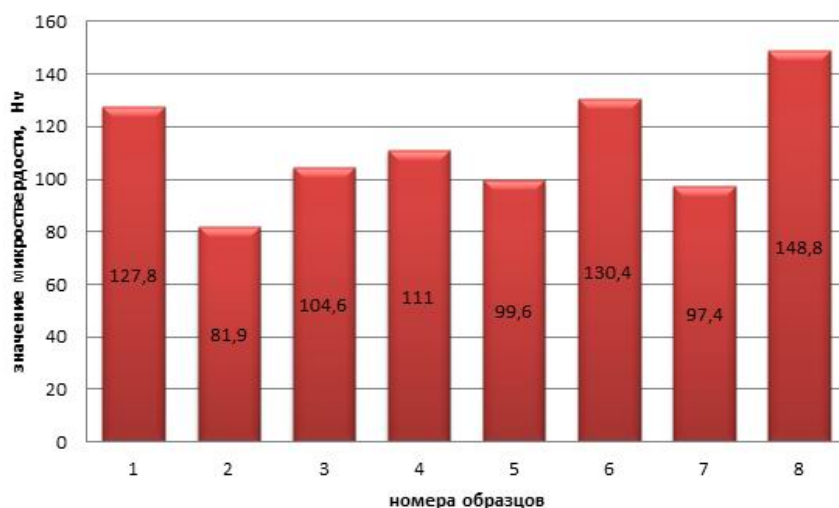


Рис. 2. Микротвердость образцов из табл. 1

На основании обзора литературных данных и теоретических расчетов, а также поли-термических разрезов, построенных по методике [5], проведены экспериментальные плавки образцов сплавов, составы которых приведены в табл. 1, а значения микротвердости – на рис. 2.

Для сплавов № 5-8 соотношение серебра и меди принято в эвтектическом соотношении с целью уменьшения интервала кристаллизации, что существенно улучшает как литейные, так и технологические свойства сплавов. Добавки олова сделаны для исследования его влияния на интервал кристаллизации и цветовую гамму сплавов. Несмотря на низкую температуру плавления (232 °C) температура кипения олова очень высока (2595 °C), что не позволит олову испаряться при температуре плавления сплава.

Изучение структурных характеристик показало, что сочетание легирующих элементов в предлагаемых композициях сплавов по-разному влияет на качество изделий.

Серебро, легируя палладий, после окончания кристаллизации дает зёрненное строение однородного твердого раствора, однако за счет неравновесной кристаллизации по сечению каждого кристалла наблюдается химическая неоднородность – дендритная ликвация.

Медь, как и серебро, образует с палладием непрерывные ряды твердых растворов. При кристаллизации такие сплавы получают дендритную структуру, обусловленную подавлением диффузионных процессов при затвердевании в условиях реальных скоростей охлаждения. Присутствие в сплавах с палладием 900-й и 950-й проб палладия, меди, серебра и олова обеспечивает микроструктуру твердого раствора дендритного строения.

На втором этапе работы были выплавлены изделия из сплавов на основе палладия, имеющие химический состав, представленный в табл. 2. С целью оптимизации составов была проведена контрольная плавка сплавов, состав которых отражен в табл. 3.

Сравнивая расчетные данные по температурам ликвидуса и солидуса с результатами дифференциально-термического анализа, выявляем высокую сходимость расчетных данных с экспериментальными. Причем при сравнении результатов дифференциально-термического анализа высокая сходимость температур установлена только для температур солидуса.

Расчетные данные для ликвидуса значительно расходятся с экспериментальными. Причину этого расхождения на данном этапе исследований указать сложно, для этого необходимы дополнительные исследования. Для решения задач, поставленных в настоящей работе, предложенная методика вполне приемлема.

Таблица 2. Составы многокомпонентных сплавов на основе палладия и их расчетные температуры плавления и кристаллизации

Сплав	Содержание элемента, %				Температура, °C		Твердость, кгс/мм ²
	Pd	Cu	Ag	Si	ликвидус	солидус	
1а	95	4,8	-	0,2	1516,9	1451,55	154
2а	95	-	4,85	0,15	1532,61	1514,13	127
3а	90	9,6	-	0,4	1479,8	1350,7	181
4а	90	-	9,7	0,3	1512,13	1488,06	150

Таблица 3. Составы многокомпонентных сплавов на основе палладия и их расчетные температуры плавления и кристаллизации

Сплав	Содержание элемента				Температура, °C		Твердость, кгс/мм ²
	Pd	Cu	Ag	Si	ликвидус	солидус	
1б	95	4,9	---	0,1	1465	1440	122
2б	95	---	4,9	0,1	1470	1445	135
3б	90	---	9,9	0,1	1464	1431	115



Сплав 1б

Сплав 2б

Сплав 3б

Рис. 3. Микроструктура сплавов из табл. 3

Микроструктура рассматриваемых сплавов (рис. 3) типична для однофазных литейных сплавов, являющихся граничными твердыми растворами, не подвергнутыми термической обработке, т. е. представляется резко очерченными границами практически равноосных зерен, внутри которых видна дендритная ликвация.

Структура сплава (рис. 3, сплав 1б) представляет собой типичный граничный твердый раствор меди и кремния в палладии. Границы зерен явно обнаружены и резко очерчены, а внутри зерен наблюдаются остатки дендритной ликвации.

В структуре палладиевого сплава (рис. 3, сплав 2б) 950-й пробы, легированной серебром с небольшой добавкой кремния, выявлен граничный твердый раствор серебра в палладии в виде равноосных зерен, по телу которых видна дендритная ликвация.

В палладиевом сплаве 900-й пробы (рис. 3, сплав 3б), легированном серебром в количестве 9,9 % с добавкой кремния, наблюдаются зерна граничного твердого раствора серебра в палладии, внутри которых видны остатки дендритной ликвации.

Оценка технологических и потребительских свойств ювелирных изделий, полученных из разработанных сплавов, показала, что изделие в виде ювелирного креста из сплава, содержащего 95 % палладия, 4,8 % меди и 0,2 % кремния, подвержено растрескиванию, литье не окислилось, имеет белый цвет. Поверхность креста из сплава, содержащего 95 % палладия, 4,85 % серебра и 0,15 % кремния, белого цвета, с небольшой пористостью, не имеет окислов. Сплав, содержащий 90 % палладия, 9,6 % меди и 0,4 % кремния, хорошо пилится, плохо полируется, литье проходит без окисления, в изделии наблюдается много мелких трещин, не заметных на фотографии. Сплав, содержащий 90 % палладия, 9,7 % серебра и 0,3 % кремния, хорошо пилится, плохо полируется, литье не окисляется, имеет очень белый цвет, в изделии наблюдается небольшое количество трещин.

Сплавы системы Pd-Ag-Si абсолютно белого цвета, хорошо подвергаются последующим финишным операциям. Сплавы системы Pd-Cu-Si более темного цвета, хотя не уступают ранее приведенной системе по технологическим свойствам.

Несмотря на большое количество химических элементов в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева их использование для синтеза ювелирных сплавов на основе палладия весьма ограничено. Это ограничение обусловлено следующими факторами: экологическими (токсичность), экономическими и физической несовместимостью элементов с палладием и

друг с другом. Исходя из этих положений выбор макролегирующих добавок ограничивается следующими элементами: медь, серебро. Для корректировки технологических свойств сплавов на основе палладия из микролегирующих элементов на основании анализа диаграмм состояния двойных систем могут быть приняты следующие элементы: олово, кремний, алюминий, индий, цинк, рутений.

Результаты работы указывают на сложность получения требуемых механических свойств (твердость) высокопробных сплавов в сочетании с требуемыми технологическими и потребительскими свойствами. Разработка составов новых сплавов была проведена на основании связи между температурами плавления–кристаллизации сплавов в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах.

Расчеты температур ликвидус и солидус, по которым судят о литейных свойствах сплавов, выполнены с применением соответствующего программного обеспечения для сплавов Pd-Ag-Cu [6], Pd-Ag-Sn, Pd-Ag-Si [7] при фиксированном содержании палладия, соответствующем 50, 80, 85, 90 и 95 массовых процентов. По рассчитанным температурам построены политермические сечения, позволяющие судить об интервалах кристаллизации сплавов.

Исследования литой структуры показали, что сплавы на основе палладия в большинстве случаев имеют структуру дендритного строения. Такая структура формируется при развитии неравновесной кристаллизации, то есть с переохлаждением ниже равновесных температур.

Температуры фазовых превращений, зафиксированные методом дифференциального термического анализа, в рекомендуемых сплавах были сравнены с рассчитанными температурами ликвидус и солидус. Сравнение критических точек на термограммах показало, что рассчитанные температуры солидус близки к расчетным, а температуры ликвидус отличаются от расчетных, что, очевидно, связано с более неравновесным фазовым превращением, происходящем в области ликвидуса.

В процессе выполнения данной работы выявлено, что для сплавов систем Pd-Ag-Si и Pd-Cu-Si содержание кремния должно находиться в пределах $0,1 \div 0,3$ мас. % [7]. При повышении содержания кремния выше указанного содержания сплав резко охрупчивается. Кроме того, установлена линейная зависимость возрастания твердости от содержания кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно–технической деятельности (проект № 206–КФ).

Список литературы

- [1] Проблемы разработки конструкционных сплавов: Пер. с англ. / Под ред. Ю.М. Вайнбла-та. М.: Металлургия, 1980. 254 с.
- [2] Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. (Основные принципы. Выбор компонентов). М.: Металлур-гия, 1984. 160 с.
- [3] Благородные металлы: Справочник / Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
- [4] Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 376 с.

[5] Биронт В.С., Довженко Н.Н., Мамонов С.Н. и др. Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов: Учебное пособие / ГУЦМиЗ. Красноярск, 2007. 152 с.

[6] Пат. 2479655 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия 500 пробы/ И.В. Усков, С.В. Беляев, С.Б. Сидельников и др. (РФ) - № 2011145753/02; заявл. 10.11.2011; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11.

[7] Пат. 2479656 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / И.В. Усков, С.В. Беляев, С.Б. Сидельников и др. (РФ) / № 2012109037/02; Бюл. № 11.

Jewelry Casting Alloys with a High Palladium Content

**Igor V. Uskov, Vladimir V. Moskvichev,
Sergei V. Belyaev and Danil I. Uskov,**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

In article the method for the development of palladium-based alloys, based on the analysis of the phase diagrams of binary alloys and construction, based on them, polytermic cuts multicomponent systems is proposed. The high convergence of the results of theoretical calculations and experimental data on the crystallization range of multi-component systems is established.

Keywords: palladium, jewelry alloys, alloying, microstructure, phase diagrams.
