

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
институт
Материаловедение и технологии обработки материалов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В.И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Определение цветовых характеристик декоративных покрытий на основе
металлов платиновой группы

тема

22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.04 – Синтез и литье новых металлических материалов

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель	_____	<u>доцент, к.т.н.</u>	<u>И.А. Капошко</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия
Выпускник	_____		<u>И.Д. Шаврина</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия
Рецензент	_____	<u>начальник ВСГИПН</u>	<u>А.Г. Денисевич</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
институт
Материаловедение и технологии обработки материалов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
 В.И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 2018 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Магистранту Шавриной Ирине Дмитриевне
Группа МТ 16 – 01 М Направление 22.04.01 Материаловедение и
технологии материалов.

Тема выпускной квалификационной работы: «Определение цветовых характеристик декоративных покрытий на основе металлов платиновой группы»

Утверждена приказом по университету № 16290/с от 22.11.2016 г.
Руководитель ВКР к.т.н., доцент И. А.
Капошко

Исходные данные для ВКР информационный обзор, литературный обзор

Перечень разделов ВКР:

1. Литературный обзор;
2. Анализ и сравнение полученных данных;
3. Результаты сравнения, выводы.

Руководитель ВКР	_____	<u>к.т.н., доцент</u>	<u>И.А. Капошко</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия
Задание принял к исполнению	_____		<u>И.Д. Шаврина</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	4
Введение.....	6
1 Общие сведения о платиновых металлах.....	9
1.1 Открытие платиновых металлов.....	9
1.2 Месторождения платиновых металлов.....	12
2 Химико-аналитическая характеристика элементов и их соединений.....	14
2.1 Положение в периодической системе Менделеева металлов платиновой группы.....	14
2.2 Физические свойства металлов платиновой группы.....	15
2.3 Химические свойства металлов платиновой группы.....	16
2.4 Оптические свойства металлов платиновой группы.....	26
3 Декоративные покрытия металлами платиновой группы.....	28
3.1 История возникновения гальванотехники.....	28
3.2 Гальванические покрытия металлами платиновой группы.....	29
3.2.1 Палладирование.....	29
3.2.2 Родирование.....	31
3.2.2.1 Процесс родирования.....	31
3.2.2.2 Влияние компонентов электролита родирования на его цветовые характеристики.....	32
3.2.3 Платинирование.....	36
3.2.4 Электролиты для осаждения рутения.....	36
3.2.5 Электролиты для осаждения иридия.....	37
3.3 Физико-химические свойства покрытий металлами платиновой группы.....	38
3.4 Сравнительная характеристика покрытий из благородных металлов.....	40
4 Методы изучения покрытий.....	44
4.1 Определение механических свойств покрытий.....	44
4.1.1 Определение твердости.....	44
4.1.2 Испытание на растяжение.....	45
4.1.3 Вязкость разрушения покрытий.....	45
4.2 Определение эксплуатационных свойств покрытий.....	46
4.2.1 Испытания покрытий на адгезионную прочность с основой.....	46
4.3 Сравнительная характеристика покрытий благородных металлов.....	49
4.4 Выводы.....	58
5 Сравнительная характеристика сплавов на основе благородных металлов.....	60
5.1 Сплавы золота 585 пробы.....	60
5.1.1 Сплав на основе золота 585 пробы «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов».....	61
5.1.2 Сплав на основе золота 585 пробы «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова».....	64

5.2	Сравнительный анализ сплавов на основе золота.....	67
5.3	Сплавы на основе платины.....	74
5.3.1	Сплав платины 585 пробы «Алмаз-Холдинг»	74
5.3.2	Сплав платины «Карат-платинум».....	76
5.4	Сравнительный анализ сплавов на основе платины.....	77
5.5	Сравнительная характеристика сплавов белого золота и платины	85
5.6	Выводы.....	87
	Заключение	92
	Список использованных источников	95

ВВЕДЕНИЕ

Ювелирная промышленность не стоит на месте, количество заводов в России на данный момент составляет порядка 5 тысяч. В последние годы на российском рынке наблюдается упадок производства золотых ювелирных изделий, и прирост производства серебряных изделий, это связано со сложившейся экономической ситуацией в России.

Спрос на серебряные украшения можно объяснить их существенно отличающейся стоимостью от готовых золотых изделий. Изделия из серебра на порядок меньше стоят, чем изделия из золота, это связано с различиями этих металлов.

Так же изменился и средний вес золотого ювелирного изделия в России, по итогам 2017 года он вновь упал до 1,9 грамма (в 2013 году он составлял 2,6 грамма). Это компенсация отсутствия финансовой возможности потребителя покупать более дорогие украшения.

Не смотря на все это ювелирное производство не будет искорено, так как всегда есть те, кто хочет подчеркнуть свою индивидуальность с помощью качественных украшений.

Зарубежные страны уже давно перешли на производство ювелирных украшений, из таких металлов как: платина и палладий. Для того, чтобы в России внедрить эти металлы в качестве основных необходимо уменьшить их стоимость, т.к. сплавы платины 850 пробы являются дорогостоящими.

В данной работе был проведен сравнительный анализ декоративных покрытий из благородных металлов, а также были собраны последние данные по разработкам сплавов на основе благородных металлов.

Предметом исследования являются декоративные покрытия на основе платиновых металлов, а также сплавы на основе золота, платины. Так же в работе изучаются декоративные покрытия на основе благородных металлов.

Целью работы является изучение сплавов и покрытий в ювелирном производстве, сравнение их физических, механических, декоративных свойств. Так же одной из целей работы было: выявление наиболее перспективного материала, который можно внедрить в ювелирную промышленность.

Задачи исследования были поставлены следующие:

1. Изучение существующих сплавов на основе благородных металлов, их классификация по видам металлов.
2. Анализ известных методов изготовления новых сплавов, возможных для применения в ювелирной промышленности.
3. Выявление наиболее перспективного и усовершенствованного сплава, отвечающего всем механическим, эксплуатационным свойствам, а также обладающего высокими декоративными свойствами.
4. Изучение гальванических покрытий на основе благородных металлов, сравнение их физико-механических свойств, выявление

перспективного покрытия, отвечающего необходимым защитно-декоративным свойствам.

Научная новизна работы.

1. Дан сравнительный анализ новейших разработанных сплавов на основе благородных металлов, проведен сравнительный анализ сплавов на основе белого золота и платины.

2. Проведено сравнение сплавов на основе белого золота и платины по следующим критериям: внешний вид изделий, блеск, вес, механическое воздействие, необходимость дополнительного покрытия, пластичность, химическое воздействие, температура плавления, воздействие на организм.

3. Выявлены наиболее перспективные сплавы в ювелирной промышленности.

4. Проведено сравнение покрытий (серебрение, золочение, родирование, палладирование) на основе следующих показателей: функциональность, физико-механические свойства, декоративные свойства.

5. Проведено общее сравнение сплавов на основе золота, серебра, платины по следующим данным: химический состав, физико-механические свойства, цветовые характеристики.

Практическая значимость работы.

1. Представлены наглядные сравнительные данные изучаемых металлов, согласно которым выделены перспективные сплавы, которые в дальнейшем могут использоваться в ювелирном производстве.

2. Даны обоснованные рекомендации по внедрению новых сплавов в ювелирное производство России.

Методы исследования.

При написании данной работы использовались общенаучные методы исследования.

Были изучены первичные сведения, согласно поставленным целям и задачам. Был проведен анализ современных официальных публикаций, патентов, согласно заявленной теме.

После проведения анализа был проведен синтез и классификация полученных данных, использовался метод систематизации и сравнения полученной информации, согласно которому были решены поставленные задачи.

Положения, выносимые на защиту.

1. Типология декоративных покрытий благородными металлами, сравнительный анализ следующих процессов: серебрение, родирование, золочение.

2. Анализ изученных сплавов на основе благородных металлов, так же сравнение сплавов на основе белого золота и платины по следующим характеристикам: внешний вид изделий, блеск, характер механического воздействия, необходимость дополнительного покрытия, пластичность, химическое воздействие, воздействие на организм.

3. Преимущества использования платиновых сплавов в ювелирной промышленности.

Актуальность данной работы заключается в том: что Российским ювелирным фабрикам необходимо внедрять современные материалы в производстве, при этом уменьшая их дороговизну, это можно сделать за счет разработки новых сплавов, отвечающих всем необходимым требованиям для производства украшений.

1 Общие сведения о платиновых металлах

1.1 Открытие платиновых металлов

Металлы платиновой группы использовались человечеством очень давно. Использование этих металлов началось намного раньше, чем произошло официальное открытие. [1]

Весьма сомнительно, что платину признавали отдельным минералом в древних цивилизациях. Некоторые следы данного металла встречаются в и артефактах Древнего Египта.

Известнейшим примером является найденный в Верхнем Египте небольшой фрагмент, а именно полоска из природной платины, на ларце. История свидетельствует, что данный ларец принадлежит седьмому веку до нашей эры. На поверхности ящика сделаны иероглифические надписи из золота с одной стороны, с другой стороны иероглифы выполнены из серебра. В 1900 году этот фрагмент был отправлен на исследование французскому ученому в области физико-химии Марселену Бертло. В то время он был хранителем египетских памятников в Лувре. Ученый обнаружил, что один из знаков, сделанный на стороне, где располагались иероглифы из серебра, значительно отличается от них.

После ряда тщательных анализов, он составил отчет в Академию наук, где было изложено об этом материале так: «очень необыкновенная стойкость к воздействию». Он предположил, что, скорее всего, это был сложный сплав, содержащий несколько металлов. Так же он выдвинул предположение, что египетский мастер принял этот металл за серебро, это связано с тем, что данный иероглиф выполнен таким же образом, как и другие на этом ларце. [2]

Первое описание платины, как металла относится к 1557 году, когда итальянский ученый и поэт Юлий Цезарь Скалигер писал «о неплавком металле». Он описывал платину, как «вещество, которое до сих пор не удалось расплавить огнем или другим любым испанским методом».

В 1748 году платина была описана более подробно в книге Антонио де Ульоа «Путешествия по Южной Америке». Испанский ученый, сопровождающий экспедицию Парижской академии наук, написал в своем отчете о «не поддающемся обработке металле, называемым platina, который добывают в Колумбии». Привезя ее в Европу и подробно описав в книге, он привлек к себе внимание многих европейских ученых. [3]

Позже платина обстоятельно изучалась шведским химиком Хенриком Шеффером, именно он доказал, что платина является отдельным металлом, а не смесью. Платина – особый химический элемент, который превосходит золото по массе. В 1752 г. после исследований Хенрика Шеффера платина была признана новым элементом.

Потребность в платине начинала возрастать, в 1788 году в районе Чоко было собрано 1426 кг сырой платины, далее ее направили на испанские

монетные дворы. Очевидным стало преимущество платины перед другими металлами – его стойкость. Уже в 1975 году были изготовлены эталон веса и эталон меры из платины. В 1815 году на Лондонской бирже платина стала дороже обоих известных уже металлов, серебра, и даже «царя металлов» – золота. [1]

Чистую платину впервые удалось получить в 1803 году Виллиаму Волластону. Изучая методы очистки платины, англичанин Волластон обнаружил палладий, во время очистки платины в маточном растворе после осаждения хлоридом аммония платины в виде хлороплатината из раствора царской водки. Название палладий был дано Волластоном из-за его любви к другим наукам, а именно к астрономии. Незадолго до его открытия в 1802 году немецкий астроном Ольберс нашел новый астероид, который назвал в честь древнегреческой богини мудрости Афина Паллады. Он назвал новый астероид в солнечной системе Палладой.

На этом открытия Виллиама не прекращались. В 1804 году он выделил еще один элемент из платиновой руды – родий. Его название происходит от греческого «роза», это обусловлено тем, что соединения, содержащие этот металл, были окрашены в красный цвет.

В 1804 году уже другим ученым С. Теннантом были открыты два других металла платиновой группы – иридий и осмий. Он основывался на исследованиях французов Колле-Дескотиля, Фуркруа и Воклена. Они выделили новый элемент из порошка. В ходе исследования, они неоднократно замечали, что при растворении платины в царской воде образуется черный дым. Их предположением было то, что искомым элемент частично улетучивается в виде дыма, а та часть, которая остается, образует соединение, которое не позволяет растворить остатки металла в царской водке.

Теннант установил, что на самом деле в нерастворимом черном порошке содержится не один, а два металла. Название иридию он дал за разнообразие окраски солей, а осмию – за его неприятный запах, который образовывался при растворении в кислоте или воде при сплавлении осмия и иридия. [4]

Последний металл, рутений, был открыт в 1844 году российским профессором университета К.К. Клаусом, он был выделен из остатков переработки осмистого иридия. Клаус сплавлял в серебряном тигле остатки, получаемые при первичной очистке платины. Они состояли из осмистого иридия, сплавлял он их с поташом и селитрой, затем растворял остывший плав в воде и обрабатывал получающийся раствор азотной кислотой, в результате этого процесса выпадал черный осадок окислов осмия и рутения. В процессе перегонки с царской водкой окись осмия отгонялась. После переработки остатков перегонки был получен хлорорутенат аммония, при его нагревании образовывалось 6 грамм металлического рутения.

Важно отметить тот факт, что открытие рутения произошло именно в России на базе Казанского университета, это обусловлено тем, что незадолго до этого, на Урале были разведаны богатейшие залежи самородной платины.

В конце XIX в. очень сильно возрос спрос на платину, а именно на ее применение в качестве катализатора в производстве серной кислоты. Однако владельцы уральских месторождений предпочли продавать сырую платину за границу, а не заниматься аффинажом данного металла.

В 1913 году началось строительство аффинажного завода для переработки добываемой шлиховой платины под руководством Н.Н. Барабошкина. И в 1922 году Государственный аффинажный завод выпустил партию русского аффинированного палладия.

В годы Первой мировой и Гражданской войн добыча золота и платины сильно снизилась. Однако в 1921 году было издано постановление «О золотой и платиновой промышленности». Согласно этому постановлению месторождения золота и платины стали являться собственностью государства, именно поэтому была важна их разработка, так же предусматривался ряд мер, непрославленных на восстановление и развитие добычи этих металлов. Благодаря этому были введены в эксплуатацию месторождения золота в Сибири, Казахстане, Приморье и других территориях СССР.

Мощным толчком к развитию производства платиновых металлов послужила переработка платиноносных руд из Южной Африки и сульфидных медно-никелевых руд из Норильска. Для извлечения платиновых металлов и получения аффинированных металлов из сырья, поступающего с Таймырского полуострова, в 1939–1943 гг. был построен Красноярский завод цветных металлов. Так же была проведена разведка и начата интенсивная добыча шлиховой платины на месторождениях Дальнего Востока в Хабаровском крае и в Петропавловском крае. Разработка концепции технологии получения аффинированной платины была проведена специалистами Академии наук под руководством ведущих академиков И.И. Черняева, О.Е. Звягинцева, Н.К. Пшеницина, В.В. Лебединского, А.М. Рубинштейна. Запуск технологии, ее доработку и адаптацию к сырью Норильского комбината на вновь построенном аффинажном заводе выполняла группа ученых под руководством профессора технологии редких и радиоактивных металлов И. Я. Башилова.

В настоящее время ОАО «Красцветмет» является крупнейшим в мире аффинажным заводом и единственным в России, производящим в промышленном масштабе аффинированные платиновые металлы, а именно: платину, палладий, родий, иридий, рутений, осмий), а также кроме платиновых металлов – золото и серебро. [1]

1.2 Месторождения платиновых металлов

Металлы платиновой группы (МПГ) мало распространены в природе и распределены неравномерно. Содержание платиновых металлов в земной коре было подсчитано Кларком и Вашингтоном, а позднее И. и В. Ноддак. Кларк и Вашингтон учитывали только те платиновые металлы, которые находятся в россыпях и коренных ультраосновных породах, а вторые учитывали также платиновые металлы, находящиеся в рассеянном состоянии. Так же используются данные рассчитанные Гольдшмидтом. А. П. Виноградов проведя ряд исследований обобщил данные и привел свои.

В таблице 1 приведены сводные данные о содержании платиновых металлов в земной коре.

Таблица 1 – Содержание платиновых металлов в земной коре

Металл	Данные в %			
	По Кларку и Вашингтону	По И. и В. Ноддарк	По Гольдшмидту	По А.П. Виноградову
Платина	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Палладий	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Иридий	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Родий	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Осмий	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Рутений	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$

По условиям происхождения можно выделить четыре класса МПГ – это класс эндогенных месторождений, класс полигенных месторождений, класс экзогенных месторождений, класс техногенных месторождений. Данные по типам месторождений представлены в таблице 2. [1]

Таблица 2 – Основные промышленно-генетические типы месторождений МПГ

Класс эндогенных месторождений	
Собственно магматические	Постмагматические
Сульфидные платиноидно-медно-никелевые (Норильское, Талнахское, Еланское, Печенгское месторождения в России; платинометалльные малосульфидные (риф Меренского в Бушвельдском комплексе ЮАР,); платиноидно-хромитовые (Кемпирсайское месторождение в Казахстане, хромитовые горизонты Бушвельда ЮАР); платиноидно-титаномагнетитовые (Качканарское)	Платиносодержащие молибден-медно-порфиновые, медно-свинцово-цинковые, медные и золото-рудные (Сорское в Хакасии, Бошекульское в Казахстане, месторождения Урала, Алтае-Саянского региона, Рудного Алтая в России, Никель-Плейн-Майн в Канаде, Бигем в США, Корнейшн-Хилл в Австралии)

Продолжение таблицы 2 – Основные промышленно-генетические типы месторождений МПГ

Класс полигенных месторождений
Вулканогенно-осадочные и метаморфогенно-гидротермально-метасоматические в высокоуглеродистых комплексах (месторождения Польши, Южного Китая, Финляндии, Канады, Мурунтау в Узбекистане, Сухоложское, Тимское, Онежское в России)
Класс экзогенных месторождений
Россыпные (месторождения Салмон-Ривер в США, Витватерсранд в ЮАР, Чекон-Пасифико в Колумбии, Юбдо в Эфиопии, Уральские, Вилуйские, Кондерские россыпи в России); платиносодержащие коры выветривания (Моа-Барако на Кубе, О'Тул в Бразилии); платиносодержащие Fe-Mn-конкреции (срединно-океанические хребты Мирового океана, поля Уэйк-Магеллановых гор, Гавайский хребет)
Класс техногенных месторождений
Техногенные в хвостах (отвалах обогатительных фабрик) (норильские, бушвельдские и др.)

2 Химико-аналитическая характеристика элементов и их соединений

2.1 Положение в периодической системе Менделеева металлов платиновой группы

Металлами платиновой группы обозначают шесть переходных металлических элементов, такие как: рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Данные металлы имеют схожие химические и физические свойства. Эти металлы относят к благородным и драгоценным. [1]

Металлы платиновой группы – элементы VIII группы 5-го и 6-го переходных периодов периодической системы. Характеристика атомов металлов данной группы представлена в таблице 3. [6] Здесь показаны, такие данные как: порядковый номер, конфигурация внешних электронных оболочек, число неспаренных электронов, атомный вес и объем, характерные степени окисления.

Таблица 3 – Характеристика атомов платиновых металлов

Характеристика	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>	
Порядковый номер	44	45	46	76	77	78	
Конфигурация внешних электронных оболочек	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$	
Число неспаренных электронов	4	3	0	4	3	2	
Атомный вес	101,07	102,91	106,40	190,20	192,22	195,09	
Атомный объем, см ³ /моль	8,177	8,286	8,859	8,419	8,516	9,085	
Эффективный атомный радиус, Å	1,339	1,345	1,375	1,353	1,357	1,387	
Эффективный ионный радиус, Å	0,65 (Ru ⁴⁺)	0,75 (Rh ³⁺) 0,65 (Rh ⁴⁺)	0,64 (Pd ⁴⁺)	0,65 (Os ⁴⁺)	0,65 (Ir ⁴⁺)	0,64 (Pt ⁴⁺)	
Потенциальные ионизации, В	I	7,36	7,46	8,33	8,7	9,0	9,0
	II	16,76	18,07	19,42	19,0	16,0	18,56
	III	28,46	31,05	32,92	(24,8)	(26,7)	(23,6)
Характерные степени окисления	+3, +4	+3	+3	+4, +6	+3, +4	+2, +4	

Платина и золото обладают некоторыми сходствами, это связано с их близостью строения электронных оболочек, а так же сходством конфигураций.[6]

Наибольшими сходствами обладают элементы: рутений и осмий, родий и иридий, палладий и платина.

Платиновые металлы характеризуются богатством степеней окисления.

Благодаря высокому заряду, небольшим ионным радиусам и наличию незаполненных *d*-орбиталей, платиновые металлы – типичные комплексообразователи. Подавляющее большинство выделенных в твердую фазу соединений, образуемых этими элементами, – комплексные. В растворе же все соединения, включая и простые (например, окислы, галогениды и другие), превращаются в комплексные, поскольку в комплексообразовании участвуют также и молекулы растворителей, в частности вода. [1]

2.2 Физические свойства металлов платиновой группы

Металлы платиновой группы обладают сходными физическими свойствами. Они тугоплавки и труднолетучи, имеют светло-серый цвет разных оттенков. Их можно разделить на легкие: палладий, родий, рутений, и тяжелые: платина, иридий, осмий. [6]

Таблица 4 – Физические свойства платиновых металлов

Характеристика	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>
Плотность при 20°C, г/см ³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
Цвет	Матово-серый или серебристо-белый	Серовато-белый	Серовато-белый	Синевато-о-серый	Серебристо-белый	Серовато-белый, блестящий
Температура плавления, °C	2310	1960	1552	3050	2443	1769
Температура кипения, °C	4900	4500	3980	5500	5300	4590
Структурный тип кристаллической решетки	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК
Удельная теплоемкость, Дж/(моль·К)	24,0	25,1	26,0	24,8	25,1	25,9
Теплопроводность при 25°C, Вт/(м·К)	117	152	75,2	87	147	74,1
Удельное электросопротивление при 0°C, мкОм·см	6,71	4,33	9,93	8,12	4,71	9,85
Твердость по Бринеллю, МПа	2000 – 3000	1000 – 1300	380 – 460	3000 – 4000	1700 – 2200	390 – 420
Модуль упругости, ГПа	485	386	124	570	538	173

Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке. Кристаллические решетки осмия и рутения – гексагональные с плотнейшей упаковкой.

Платиновые металлы обладают высокой температурой кипения. При прокаливании происходит постепенное улетучивание рутения, быстрое улетучивание осмия. Платина улетучивается при температуре выше 1000 °С, а иридий и родий при температуре выше 2000 °С. Это обосновано образованием летучих оксидов.

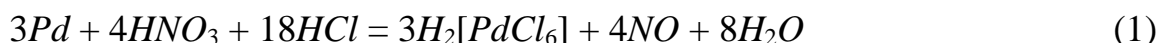
Такие металлы, как родий, иридий, осмий, рутений очень тверды и хрупки. Осмий является самым твердым, однако, его тоже можно растереть до порошкового состояния. Обрабатывать родий, осмий и иридий трудно.

Платина в горячем состоянии хорошо прокатывается и сваривается. Легче всего поддается механической обработке пластичный и мягкий палладий. Среди этих металлов родий и иридий обладают наибольшей тепло- и электропроводностью. [6]

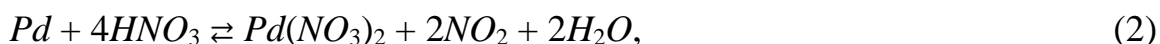
2.3 Химические свойства металлов платиновой группы

Платиновые металлы обладают высокой стойкостью по отношению к химическим реагентам.

Палладий является менее стойким, чем платина. Палладий легко растворяется в царской водке:



Палладий можно растворить в горячей азотной и серной кислотах:



Также он растворяется в горячей соляной кислоте.

При 350 – 800°С палладий окисляется с образованием оксида *PdO*:



Выше 850°С оксид палладия *PdO* разлагается на металл и кислород, однако он все-равно остается стойким к окислению.

Оксид *PdO* при повышении температуры диссоциирует по уравнению:

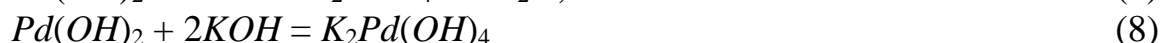


При температурах выше 870°С палладий полностью восстанавливается. Диоксид *PdO₂* темно-красного цвета; образуется при обработке $Me_2[PdCl_6]$

щелочами. PdO_2 – сильный окислитель, медленно теряющий кислород уже при комнатной температуре. При $200^\circ C$ PdO_2 разлагается на PdO и кислород:



Бурый гидроксид палладия (II) при нагреве выше $500^\circ C$ начинает разлагаться на PdO и воду. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, гидратом аммиака:



Кристаллический $PdCl_2$ имеет цепочечное строение. $PdCl_2$ получают при комнатной температуре при взаимодействии Pd с влажными Cl_2 :



В присутствии хлоридов Pd образует октаэдрические комплексы:



При растворении палладия в царской водке образуется тетрахлорид палладия, образующий с соляной кислотой палладохлористоводородную кислоту $H_2[PdCl_6]$, которая при кипячении переходит в палладистохлористоводородную кислоту:

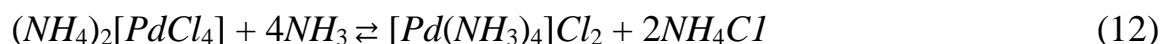


Соли этих кислот – хлоропалладаты $Me_2[PdCl_6]$ и хлоропалладиты $Me_2[PdCl_4]$.

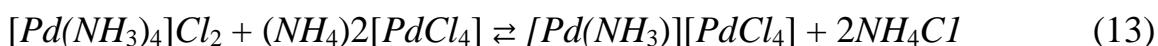
При нагревании Pd реагирует с серой, фтором, теллуrom, селеном, мышьяком и кремнием.

Сульфат палладия $PdSO_4 \cdot 2H_2O$, получаемый растворением палладия в серной кислоте, подвергается гидролизу с образованием $Pd(OH)_2$. В присутствии соляной кислоты он переходит в $H_2[PdCl_4]$.

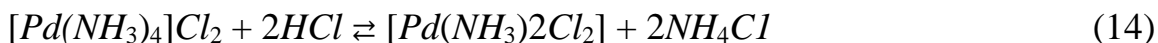
Аммиачные соединения характерны для двухвалентного палладия. При добавлении избытка аммиака к раствору хлоро-палладита получается тетраминхлорид:



Если к этому раствору добавить хлоропалладита, то выпадает красный осадок соли Вокелена:



При осторожном добавлении соляной кислоты к раствору тетраминхлорида выпадает светло-желтый мелкокристаллический осадок хлоропалладозамина:



Соль мало растворяется в воде, что используется при отделении палладия от других платиновых металлов.

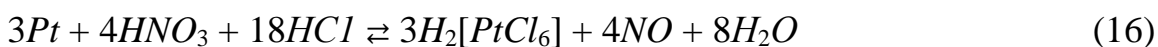
При прокаливании хлоропалладозамины разлагаются:



Известны комплексные соединения, в которых палладий является анионом – $[Pd(NH_3)_2][PdCl_4]$.

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

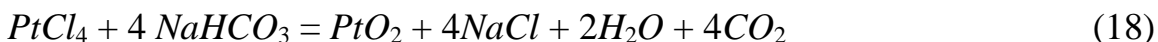
Платина. Данный металл не взаимодействует с такими кислотами, как органические и минеральные. Растворить платину полностью можно в «царской водке», серная кислота медленно растворяет платину при нагреве.



С кислородом платина образует оксиды: PtO , Pt_2O_3 и PtO_2 . Оксид PtO получается при нагревании порошка платины до $430^\circ C$ в атмосфере кислорода при давлении 0,8 МПа. Оксид Pt_2O_3 можно получить при окислении порошка металлической платины расплавленным пероксидом натрия. Оксид PtO_2 получается при кипячении гидроксида платины (II) со щелочью:



или при кипячении раствора $PtCl_4$ с содой:

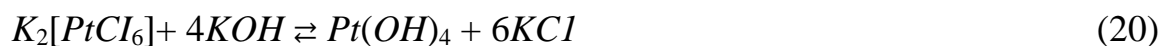


Оксиды Pt термически неустойчивы и при нагревании разлагаются:

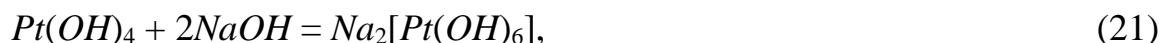


Гидроксид платины (II) можно получить при осаждении щелочами растворов солей Pt^{+2} . Это черный осадок, практически не растворимый в

разбавленных кислотах. Гидроксид платины (IV) возможно получить приливанием щелочи к раствору хлороплатината калия:



$Pt(OH)_4$ – соединение коричневого цвета, оно растворяется в щелочах и кислотах с образованием комплексов анионного типа:



При электролизе щелочных растворов с использованием платиновых электродов на аноде получается трехокись PtO_3 . Это очень малоустойчивое соединение.

Сернистое соединение PtS не растворяется в минеральных кислотах, царской водке и щелочах. PtS можно получить:



В кристаллическом состоянии это серые иглы, а из раствора выпадает в форме черного осадка.

Хлориды платины часто используют в гидрометаллургии и аналитической практике. При 360°C воздействием хлора на платину можно получить тетрахлорид $PtCl_4$, который при температуре выше 370°C переходит в трихлорид $PtCl_3$, а при 435°C распадается на хлор и дихлорид $PtCl_2$, разлагающийся при 582°C на хлор и металлическую платину. $PtCl_2$ получают прямым синтезом из элементов при температуре 500°C :



Красно-черные кристаллы $PtCl_2$ состоят из октаэдрических кластерных группировок Pt_6Cl_{12} . $PtCl_2$ представляет собой вещество зеленого цвета, плохо растворимое в воде. Устойчив в температурном интервале между 435 и 581°C . $PtCl_2$ растворяется в слабой соляной кислоте с образованием платинисто-хлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_4]$, при действии на которую солей металлов получают хлороплатиниты $Me_2[PtCl_4]$ (где Me – K, Na, NH_4 и т. д.).

$PtCl_3$ образуется разложением $PtCl_4$, данное соединение устойчиво при температурах 370 – 435°C .

$PtCl_4$ получают синтезом из элементов. Устойчив при температуре ниже 370°C . Представляет собой гигроскопичное коричневое вещество, растворимое в воде, HCl , ацетоне:



Тетрахлорид платины $PtCl_4$ при воздействии соляной кислоты образует платинохлористоводородную кислоту $H_2[PtCl_6]$. Соли ее – хлороплатинаты $Me_2[PtCl_6]$.

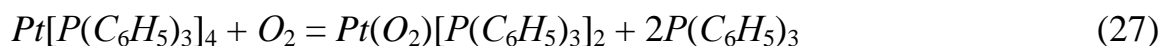
Платина – типичный комплексообразователь (имеет достаточно небольшой ионный радиус и незаполненные d -орбитали). Известно много сотен различных комплексов платины.

Из катионных комплексов Pt (II) очень устойчивы и легко образуются амминокомплексы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:

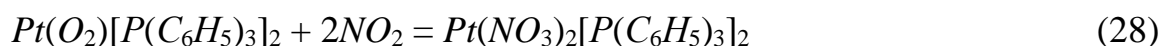


Известно также большое число катионных комплексов $Pt(II)$ с органическими лигандами. Для платины известны комплексы, в которых роль лигандов играет молекула O_2 , например $Pt(O_2)[P(C_6H_5)_3]_2$. Молекула O_2 – лиганд π -типа (подобно CN , CO , N_2 , NO). Его присоединение к комплексообразователю реализуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействия MeO_2 участием σ -, π - и π^* -орбиталей молекулы O_2 .

Такие соединения можно назвать оксигенильными. Так, $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$ поглощает кислород:



а образовавшийся $Pt(O_2)[P(C_6H_5)_3]_2$ является окислителем, например:

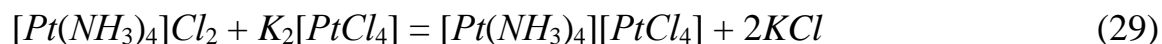


Комплексные галогениды типа $Me_2[PtCl_4]$ (красного цвета) образуются в результате взаимодействия соединений Pt (II) в соляной кислоте с солями щелочных металлов. Наиболее важны растворимые в воде $K_2[PtCl_4]$ и $Na_2[PtCl_4]$, являющиеся исходными веществами для синтеза различных соединений платины.

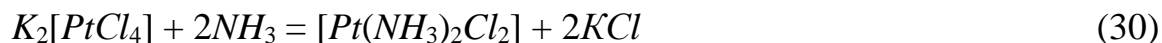
Ионы $[PtHal_6]^{2-}$ (за исключением $[PtF_6]^{2-}$) очень устойчивы. Так, при действии $AgNO_3$ на растворы гексахлороплатинатов (IV) образуется светлорусый осадок $Ag_2[PtCl_6]$, а не $AgCl$. В противоположность $Na_2[PtCl_6]$ гексахлороплатинаты (IV) K^+ , Pb^+ , Cs^+ и NH_4^+ плохо растворяются в воде и выделяются в форме осадков желтого цвета.

Известны также соединения, в которых $Pt(II)$ входят одновременно в состав и катиона, и аниона, например $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

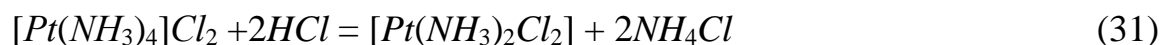
Это соединение имеет зеленый цвет, осаждается при смешении растворов $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$:



Наряду с катионными и анионными комплексами весьма разнообразны нейтральные комплексы Pt(II) типа $[Pt(NH_3)_2X_2]$ (где $X = Cl^-, Br^-, NO_2^-$). У этих соединений геометрическая (*цис-транс*) изомерия. Существенно различаются и способы получения этих изомеров. *Цис*-изомер образуется при замещении двух хлорид-ионов молекулами аммиака в тетрахлороплатинат (II)-комплексе:



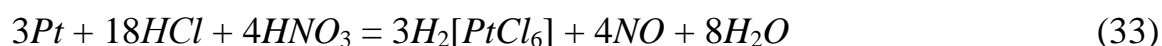
Транс-изомер получается при замещении двух молекул аммиака на хлорид-ионы в комплексе тетрааммин-платина (II):



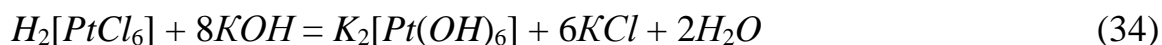
Важнейшим соединением платины для практики является платинохлористоводородная кислота – распространенный реактив, который обычно используется для приготовления других соединений платины. Твердая H_2PtCl_6 представляет собой красно-коричневые кристаллы. Растворы ее окрашены в желтый цвет. Хотя соли этой кислоты с многозарядными катионами растворимы, K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ образуют с анионом $PtCl_6^{2-}$ малорастворимые соединения, поэтому платинохлористоводородная кислота используется как реактив на щелочные металлы:



Получают ее выпариванием растворов продуктов взаимодействия $PtCl_4$ с соляной кислотой или растворения платины в царской водке:



Исходя из $H_2[PtCl_6]$ можно перейти практически к любому другому соединению платины. Уже приведены реакции получения из $H_2[PtCl_6]$ таких веществ, как $PtCl_4$, $PtCl_2$, металлической платины и др. Интересный процесс протекает при кипячении раствора $H_2[PtCl_6]$ со щелочью. При этом образуется гексагидроксоплатинат щелочного металла:



Затем подкислением раствора $K_2[Pt(OH)_6]$ минеральной кислотой можно получить осадок белого цвета гексагидроксоплатиновой кислоты:

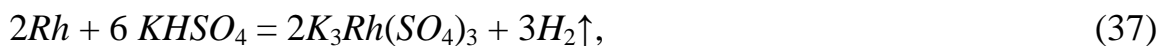


Аммонийная соль $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (платиновый нашатырь) представляет собой лимонно-желтые кристаллы, которые слабо растворяются в воде, спирте и концентрированных растворах хлористого аммония. Ее используют для выделения платины из растворов при переработке, поскольку дальнейший термолит этой соли приводит к получению металлической платины (в виде черного мелкодисперсного порошка с сильно развитой поверхностью – так называемой платиновой черни):



Родий. Является малоактивным металлом и в компактном виде не растворяется в царской водке.

При нагреве родий медленно взаимодействует с концентрированной серной кислотой, раствором гипохлорита натрия и бромоводорода. При спекании реагирует с расплавами гидросульфата калия $KHSO_4$, пероксида натрия Na_2O_2 и пероксида бария BaO_2 :



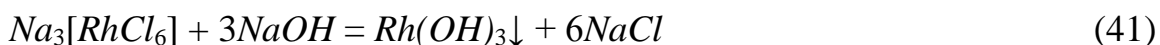
С неметаллами данный элемент взаимодействует только при температуре красного каления. С кислородом он образует соединения Rh_2O_3 и RhO_2 . Мелко измельченный родий медленно окисляется только при температуре выше $600^\circ C$:



В присутствии хлоридов щелочных металлов родий взаимодействует с хлором, например:



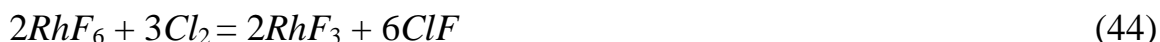
При действии на водные растворы солей и комплексов родия(III) щелочами образуется осадок гидроксида родия $Rh(OH)_3$:



Гидроксид и оксид родия (III) проявляют основные свойства и взаимодействуют с кислотами с образованием комплексов $Rh(III)$:



Высшую степень окисления +6 родий проявляет в гексафториде RhF_6 , который образуется при прямом сжигании родия во фторе. Соединение неустойчиво. В отсутствие паров воды гексафторид окисляет свободный хлор или оксид азота (II) NO :

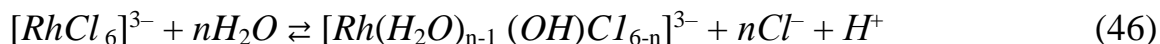


В степенях окисления +1 и +2 (низших) родий образует комплексные соединения.

Хлорид родия $RhCl_3$ при растворении в соляной кислоте образует родиевохлористоводородную кислоту $H_3[RhCl_6]$. Однако ион $[RhCl_6]^{3-}$ подвергается акватации уже при концентрации хлор-иона, меньшей 6 М:



При $pH > 2,9$ начинается процесс гидролиза родиевых комплексов:



Поэтому в водных растворах трихлорид родия может существовать в виде катионных, анионных и нейтральных аквагидро-ксохлорокомплексов. Такое многообразие форм затрудняет выделение этого металла из раствора обычными гидрометаллургическими методами.

Аналогично ведут себя соли родиевой кислоты – хлорородиаты ($Na_3[RhCl_6]$, $K_3[RhCl_6]$ и т. д.). При обработке хлорородиата аммония нитритом натрия образуется $Na_3[Rh(NO_2)_6]$. Добавка хлористого аммония к раствору этой соли вызывает выпадение практически нерастворимого аммонийнатриевого гексанитрита родия:

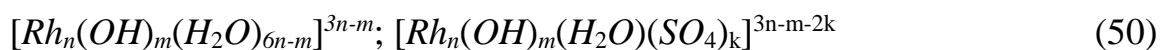


При взаимодействии $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ с NH_4OH образуется триаминнитрит родия, который, взаимодействуя с соляной кислотой, дает малорастворимый триаминхлорид родия:



Прокаливание триаминхлорида позволяет получить порошок металлического родия. Реакции, которые представлены выше используют на аффинажных предприятиях.

Сульфаты родия в водных растворах находятся в виде катионов, анионов и нейтральных аква- и гидросульфатных комплексов типа:



Иридий не взаимодействует с кислотами, щелочами. Компактный иридий не растворяется царской водкой.

Из кислородных соединений иридия наиболее известны оксиды Ir_2O_3 и IrO_2 . Оксид иридия (IV) – сине-черный порошок металлическим блеском, растворимый в кислотах. Оксид иридия (III) – порошок черного цвета, не растворимый в соляной кислоте и царской водке. Гидроксиды иридия получают из солей иридия (III) и (IV) осаждением щелочами при нагревании.

Из солей иридийхлористоводородной кислоты большое значение при аффинаже имеет хлороиридат аммония, используемый для отделения иридия от других платиновых металлов.

Рутений. На рутений не оказывает влияние царская водка, при условии отсутствия кислорода. Однако содержащая кислород соляная кислота медленно растворяет рутений.

Известно несколько оксидов рутения.

Для рутения характерно образование комплексных соединений. При длительном нагревании растворов соединений трёхвалентного рутения в аммиачной среде образуется «красная рутениевая соль» состава $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$. Взаимодействием RuO_4 с раствором хлорида калия в среде соляной кислоты получают «бурую соль» состава $K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$ – промежуточное вещество при извлечении рутения из природных материалов. Некоторые комплексы рутения позволяют химически связать даже такое химически инертное вещество, как атмосферный азот.

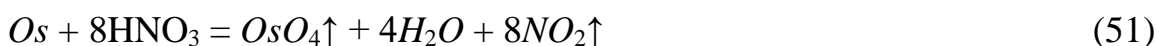
Комплексные хлориды рутения – $Me_2[RuCl_6]$, $Me_4[Ru_2OCl_{10}]$ и $Me_2[Ru(H_2O)Cl_5]$ – образуются при поглощении тетраоксидарутения соляной кислотой. Однако в зависимости от концентрации соляной кислоты и времени ее взаимодействия с RuO_4 могут образоваться самые различные промежуточные соединения. Комплексные анионы рутения легко гидролизуются и аквагируются с образованием различных аквагидрохлорокомплексов. Трёхвалентный рутений в водных растворах образует также легко аквагируемый и гидролизуемый комплекс $[Ru(H_2O)Cl_5]^2$. Поэтому в реальных хлоридных растворах рутений может находиться в виде нейтральных, положительно и отрицательно заряженных аквагидрохлорокомплексов.

Те же самые процессы акватации и гидратации протекают в сульфатных растворах, содержащих рутений. Обычно в сульфатных растворах присутствуют многоядерные полимеризованные аквагидрохлорокомплексы рутения (III) и (IV). При этом в растворе находятся одновременно катионные, анионные и нейтральные комплексы этого металла. Поэтому выделение рутения из подобных растворов чрезвычайно затруднено.

Осмий. Химическая активность осмия зависит от его состояния. Компактный осмий начинает окисляться на воздухе при температурах выше

400 °С, а тонкий порошок осмия уже при комнатной температуре медленно окисляется до тетраоксида OsO_4 , который восстанавливается различными органическими восстановителями до диоксида OsO_2 .

Компактный осмий не растворяется в горячей соляной кислоте и кипящей царской водке, а мелко раздробленный осмий окисляется в азотной кислоте и кипящей серной кислоте до высшего оксида:



При нагревании осмий реагирует с фтором, хлором, кислородом, серой, другими халькогенами и неметаллами:

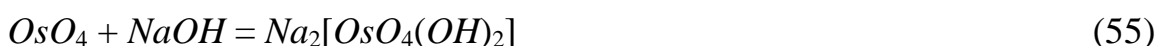


При сплавлении в присутствии окислителей осмий реагирует со щелочами. При этом образуются осматы (VI) – соли неустойчивой осмиевой кислоты H_2OsO_4 :



Для осмия наиболее характерно образование оксидов OsO_4 и OsO_2 . В газовой фазе существуют оксиды OsO и OsO_3 .

Тетраоксид осмия OsO_4 проявляет кислотные свойства и является сильным окислителем:



Диоксид осмия OsO_2 получают аккуратным обезвоживанием в атмосфере азота $Os(OH)_4$. При этом образуется чёрная модификация OsO_2 . Она реакционноспособнее коричневой модификации OsO_2 , получаемой электровосстановлением щелочного раствора OsO_4 или реакцией осмия с OsO_4 :



Гидроксид осмия (IV) $Os(OH)_4$ ($OsO_2 \cdot 2H_2O$) получают восстановлением солей осмия (VI) – осматов – этиловым спиртом.

Для степеней окисления осмия 0 и +2 наиболее характерно образование осмийорганических соединений со связью $Os - C$, или карбонилов:





Дисульфид осмия OsS_2 может быть получен аналогично RuS_2 . Для осмия, как и для рутения, характерно образование $OsSe_2$ и $OsTe_2$.

Тетрахлорид осмия $OsCl_4$ получается при хлорировании осмия. Одновременно может быть получен трихлорид $OsCl_3$.

При сплавлении металлического осмия со смесью щелочи и пероксида натрия (или бария) получается осмиат натрия, который при растворении в соляной кислоте образует комплексный хлорид осмия:



Это соединение можно восстановить соляной кислотой до $Na_3[OsCl_6]$. Свойства водных растворов комплексных хлоридов осмия напоминают свойства рутениевых комплексов.

В аффинажных операциях большое значение имеет соль Фреми $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, которую получают по реакции:



При прокаливании этой соли получается металлический осмий.[1]

2.4 Оптические свойства металлов платиновой группы

Основными оптическими особенностями металлов являются большая отражательная способность (металлический блеск) и большой коэффициент поглощения. Эти величины обусловлены наличием большого числа «свободных» электронов.

Под действием падающей электромагнитной волны «свободные» электроны излучают вторичные волны, которые при сложении и дают сильную отражательную волну.

Оптические свойства металлов так же связаны с величиной их проводимости. Так же на оптические свойства влияют и другие особенности. Наличие энергетической щели в спектре электронов у сверхпроводников ведет к сильному уменьшению коэффициента поглощения для фотонов с энергией порядка ширины щели.

Металлооптика изучает и измеряет оптические постоянные, устанавливает связи измеряемых макроскопических величин с параметрами, характеризующими внутреннее строение металла.

Большое практическое значение имеет отражательная способность металлов. Высокая коррозионная стойкость и отсутствие пленок на поверхности обеспечивает стабильность отражения платиновых металлов. Это определило широкое применение родия и палладия в качестве технических

зеркал. Данные по отражательной способности некоторых металлов платиновой группы приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Отражательная способность платиновых металлов

Длина волны, мкм	<i>Pt</i>	<i>Ir</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>
0,251	33,8	–	–	–
0,288	33,8	–	–	–
0,305	39,8	–	–	–
0,326	41,4	–	–	–
0,357	43,4	–	–	–
0,385	45,4	–	–	–
0,420	51,8	–	–	–
0,450	54,7	–	–	–
0,500	58,4	–	76,0	–
0,550	61,1	–	–	–
0,650	66,5	–	77,0	–
0,700	69	–	–	–
0,800	70,3	–	81,0	–
1,0	72,9	78,0	84,0	72,0
2,0	80,6	87,0	91,0	81,0
3,0	88,8	–	–	–
4,0	91,5	94,0	92,0	88,0
7,0	–	95,0	94,0	94,0
9,0	95,4	–	–	–
10,0	–	96,0	95,0	97,0
12,0	–	96,0	–	97,0

Наиболее высоким коэффициентом отражения в видимой области спектра обладает родий.

Металлы платиновой группы в компактном состоянии обладают типичным металлическим блеском. Металлы платиновой группы имеют следующие цвета: рутений – белый со слабо голубоватым отливом; родий – серебристо-белый; палладий – белый со слабо сероватым отливом; осмий – голубовато-серый; иридий – белый; платина – белый со слабым серым отливом. [5]

3 Декоративные покрытия металлами платиновой группы

3.1 История возникновения гальванотехники

Если обратиться к истокам гальванопластики, то первым, кто положил начало этому процессу, был Борис Семенович Якоби. В 1836 году им была разработана оригинальная конструкция медно-цинкового гальванического элемента. В данную систему входили: медный цилиндр, который использовался в качестве катода, раствор медного купароса, и цинк, который использовался в качестве анода. Медный цилиндр опускался в раствор хлористого натрия или аммония (растворы были разграничены с помощью бычьего пузыря). В результате этого происходило следующее: цинк переходил в раствор, при этом образуя соли, а медь выделялась в металлическом состоянии в виде плотных листов медного осадка, таким образом она восстанавливалась на катоде. Данные листы легко отделялись от медного цилиндра (катода).

Он предположил, «что это происходит потому, что медь, из которой был сделан цилиндр, была, быть может, плохо сплющена, или, что служителем, не имея достаточно толстых листов меди, сдвоил их».

Позже он опубликовал описание изобретения «чтобы всякий желающий мог им воспользоваться», так появилась книга «Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов помощью гальванизма». Она стала очень популярной.

Одним из первых последователей Якоби в России стал Максимилиан Лейхтенбергский. В начале 1840 г. он при участии Якоби организовал гальваническую лабораторию, в которой проводил исследования. Позже ими же была открыта «Гальванопластическое, литейное и художественной бронзы механическое заведение», проще говоря: гальванический завод. Здесь проводились процессы электроосаждения: серебра, меди, золота. В 1847 г. в заведении уже было три ванны для золочения: две из них вмещали по 1400 л цианистого электролита, и одна – на 2700 л. Источниками тока служили гальванические элементы, сконструированные самим М.Лейхтенбергским.

Позже в 1842 году М. Г. Евреинов разработал способ серебрения. В этом же году Бриан стал одним из первых, кто разработал процесс золочения из железистосинеродистого электролита.

После изобретения Якоби первое время 3 процесса: меднение, золочение и серебрение. Другие процессы стали популярны значительно позже. Оловянирование появилось в 1867 г., но из-за дефицита олова процесс начал применяться на практике лишь в 1882 г. О гальваническом покрытии железа цинком, как о средстве, предохраняющем от ржавчины, сообщалось в одной из газетных статей еще в 1844г. Однако, в производстве цинкование стало применяться лишь в 1879 г. Никелирование в крупных масштабах стало применяться только в 1879 г. [7]

3.2 Гальванические покрытия металлами платиновой группы

В настоящее время самым распространенным и применяемым в гальванике металлом является родий. Такие металлы, как осмий, рутений и иридий не так широко используются, это связано с тем, что их достаточно мало в земной коре, так же это обусловлено их высокой стоимостью, и трудностью технологического процесса.

Если сравнивать процесс электроосаждения серебра и золота с процессом электроосаждения металлов платиновой группы, то второй намного труднее. Это связано с тем, что данные благородные металлы склонны к комплексообразованию.

Из-за высокой стоимости платиновых металлов используют тончайшие покрытия, которые составляют доли микрон, и доводят до идеального блеска. Однако, тонкие покрытия чаще всего имеют поры.

3.2.1 Палладирование

В гальванотехнике широкое применение нашли палладий, родий и платина. Это связано с тем, что такие металлы, как золото и серебро не обладают необходимыми свойствами, например, такими как, коррозионная стойкость.

Палладиевые покрытия используют для придания изделиям термостойкости, электропроводности, высокой коррозионной стойкости, износостойкости, а также в качестве замены золотых покрытий в радиоэлектронике и в других отраслях промышленности. [10]

Покрытия из палладия становятся более распространенными, это связано с его сравнительно невысокой стоимостью, в отличие от других металлов платиновой группы, а так же в связи с тем, что он менее дефицитен. Палладиевые покрытия применяются: в аппаратуре связи, радиотехнической аппаратуре, при покрытии контактов переключателей, для покрытий штепсельных разъемов печатных плат.

Для осаждения палладия наибольшее распространение получили фосфатный и амиохлоридный электролиты. Исходные продукты электролита: комплексное соединение типа $[Pd(NH_3)_2]R$ (где R – может быть Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , CN^-), при взаимодействии с аммиаком оно переходит в хорошо растворимое в воде тетраминовое соединение типа $[Pd(NH_3)_4]R$.

Щелочные электролиты используют в основном для покрытия небольшой толщины.

Осадки из сульфатного электролита получаются наиболее твердыми и полублестящими, кроме того, из этих электролитов можно получить покрытие сравнительно большой толщины (20 мкм). [9]

Для получения зернально-блестящих покрытий применяют сульфаматные электролиты. Состав сульфаматного электролита (г/л) и режим электролиза приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав сульфаматного электролита и режим электролиза

Состав электролита, режим электролиза	Значения
Палладий двухлористый $PdCl_2$, г/л	10,0 – 14,0
Аммоний хлористый NH_4Cl , г/л	50,0 – 80,0
Нитрат натрия $NaNO_3$, г/л	40,0 – 80,0
Аммоний сульфаминовокислый $NH_4SO_3NH_2 \cdot H_2O$, г/л	70,0 – 100,0
Аммиак водный NH_4OH (25% - ный), г/л	100,0 – 150,0
pH электролита	8,5 – 8,7
Плотность тока, А/дм ²	0,5 – 1,5
Температура, °С	28 – 32
Анод	Палладий или платина

Приготовление электролита палладирования. Первоначально получают раствор двухлористого палладия $PdCl_2$ с помощью растворения металла в «царской водке». Чтобы это сделать: палладий нарезают на мелкие кусочки, далее кусочки нарезанного металла помещают в фарфоровую чашу, затем заливают концентрированной азотной кислотой и нагревают до кипения. Последующее растворение ведут с добавлением царской водки.

Следующий этап: упаривание раствора до слабовлажного состояния, обработка концентрированной соляной кислотой (1 – 2 мл на 1 г Pd) и снова упаривание. Этот этап повторяют несколько раз до прекращения выделения оксидов азота и получения красно-бурых кристаллов $PdCl_2 \cdot 2H_2O$.

Полученный двухлористый палладий в виде водяной кашицы растворяют в 25%-ном аммиаке до того, как получится прозрачный желтый раствор тетрааминохлорида палладия (для растворения 1 г $PdCl_2$ требуется 6 – 7 мл аммиака).

Нитрат натрия и аммоний хлористый растворяют в воде. К ним добавляют раствор тетрааминохлорида палладия и с помощью аммиака доводят рН до 8,5 – 8,7. К полученному раствору добавляют аммоний сульфаминовокислый и доводят объем до 1 л рН раствора корректируют с помощью аммиака.

Подготовку поверхности перед палладированием и последующие операции после него осуществляют по общепринятой схеме. [11]

Неполадки при работе электролита палладирования приведены в таблице 7. [9]

Таблица 7 – Неполадки в работе электролита палладирования и способы их устранения

Дефекты покрытия и неполадки	Возможные причины возникновения	Способы их устранения
Темный и рыхлый осадок палладия	Высокая плотность тока, недостаточное перемешивание	Снизить плотность тока, усилить перемешивание
Плохое сцепление покрытия с основой, шелушение	Электролит загрязнен ионами меди или органическими примесями	Фильтрация электролита через активированный уголь, проработка электролита при низкой плотности тока
Точечные дефекты на покрытии	Загрязнение электролита органическими примесями	Фильтрация электролита через активированный уголь
Покрытие пятнистое	Низкая кислотность	Корректирование <i>pH</i>
Малая скорость осаждения палладия	Малая концентрация в электролите	Корректирование электролита по соли палладия

3.2.2 Родирование

3.2.2.1 Процесс родирования

Родий обладает следующими свойствами: высокая отражательная способность, высокая твердость, износостойкость, большая химическая стойкость в агрессивных средах. Именно благодаря этим свойствам родий получил широкое распространение. [9]

Наибольшее применение получили серноокислые и фосфорноокислые электролиты родирования. Состав серноокислого электролита приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав серноокислого электролита и режим электролиза

Состав электролита, режим электролиза	Значения
Родий (в пересчете на металл), г/л	2 – 3
Серная кислота, г/л	30,0 – 70,0
Плотность тока, А/дм ²	1,0 – 3,0
Температура, °С	17,8 – 24,8
Анод	Платиновая пластина

Приготовление электролита родирования. Для приготовления электролита сначала получают раствор треххлористого родия, затем из этого раствора осаждают нитрат окиси родия с последующим растворением его в серной кислоте.

Соль родия, необходимую для получения электролита, невозможно получить в цеховых условиях. Электролиты родирования можно купить в

специализированных магазинах. Содержание родия в электролите и методы приготовления его указано в инструкциях.

Для предохранения электролита от загрязнения желательно при родировании применять стеклянные ванны. В качестве анода используют пластинки металлического родия, платины или графитовые пластинки.

Фосфорнокислый электролит родирования. Состав такого электролита приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Состав фосфорнокислого электролита и режим электролиза

Состав электролита, режим электролиза	Значения
Фосфат родия (в пересчете на металл), г/л	2
Ортофосфорная кислота, г/л	20,0 – 30,0
Температура электролита, °С	18 – 20
Плотность тока, А/дм ²	0,3 – 0,5

Большое влияние на качество покрытия и блеск оказывает подготовка изделия перед родированием. Изделия перед родированием необходимо отполировать до шероховатости поверхности не ниже 9 – 10 класса. После полировки надо провести тщательное обезжиривание. Обезжиривание изделий можно провести по схеме:

- а) Очистка изделий от полировочных паст с помощью органических растворителей (бензин, ацетон), затем в щелочных растворах;
- б) Очистка изделий в ультразвуковой ванне при температуре 50 – 70°С в моющем растворе в течение 3 – 5 мин, затем промывка в горячей воде;
- в) Обезжиривание электрохимическое или химическое;
- г) Промывка сначала в горячей воде затем в холодной дистиллированной воде;
- д) Родирование в ванне в течение 3 – 5 мин;
- е) Промывка в холодной, а затем в горячей воде (термообработка) в течение 5 мин.

При родировании происходит выделение водорода, которое является одним из факторов образования пор в гальванических покрытиях. В толстых слоях покрытия водород способствует образованию ямообразных углублений (питтинг). Путем периодического встряхивания изделий в ванне удаляют из раствора пузырьки водорода. [11]

3.2.2.2 Влияние компонентов электролита родирования на его цветовые характеристики

В работе [20] проводилось исследование влияния компонентов электролита родирования на его цветовые характеристики.

В рамках данной работы проведены исследования цветовых характеристик родиевых покрытий из электролитов К-4, производитель

«Heimerle+Meule», Германия и RH2FW, производитель «Legor», Италия, сернокислого электролита отечественного производства Родий-ЮВЭЛ, ООО НПП «СЭМ.М», Москва, без добавок и с некоторыми добавками, упомянутыми в технической литературе, а также покрытий, осажденных из фосфатного электролита без добавок и с добавками.

Необходимо отметить, что до некоторого времени такие параметры, как белизна покрытия, оценивались органолептически (визуально), что приводило к субъективности, связанной с индивидуальностью восприятия каждого человека, интенсивностью и спектром освещения и т.п. факторами. С 1976 года получила распространение и стала международной система оценки цвета CIE Lab, описывающая цвет на основании фотометрических исследований. [20]

Этот метод определяет цвет по трем координатам: L^* , a^* , b^* , где L^* – величина отражения света от 0 (свет не отражается совсем) до 100 (свет полностью отражается от поверхности); a^* – координата, измеряющая интенсивность зеленой (отрицательной) или красной (положительной) составляющей спектра; b^* – координата интенсивности синего (отрицательного) или желтого (положительного) компонента. Все эти три величины количественно определяются при помощи спектрофотометра, соединенного с компьютером. [21]

Методика эксперимента. Электролиты родирования приготавливали из раствора сульфата родия (ТУ 2625 – 073 – 00196533 – 2004) производства ОАО «Красцветмет», г. Красноярск, Россия, с содержанием родия в пересчете на металл 6 – 10% и дистиллированной воды по ГОСТ 6709 – 72. Все химикаты для приготовления электролитов имели квалификацию не ниже «х.ч.». Сернокислый электролит готовили добавлением к раствору сульфата родия расчетного количества серной кислоты, заранее разбавленной до 30%. Фосфатный электролит готовили растворением в расчетном количестве фосфорной кислоты гидроксида родия свежесажженного 5%-ным раствором гидроксида калия и трехкратно промытого дистиллированной водой. Исследуемые добавки вводили непосредственно в готовые электролиты. Образцы для нанесения родиевых покрытий имели размер 4X4 см и были изготовлены из листовой латуни Л65 толщиной 1 мм, отполированной до 12 класса ($Ra=0,025 - 0,04$ мкм, $Rz=0,125 - 0,2$ мкм). Перед нанесением покрытия образцы обезжировали в ультразвуковой ванне в мягком нейтральном моющем растворе на основе композиции «Технолюкс» отечественного производства, ООО НПП «СЭМ.М», Москва при 45 – 50°C. После обезжиривания образцы промывали, активировали в 5%-ной серной кислоте и снова повторяли процесс промывания. Электроосаждение родия во всех случаях проводили при комнатной температуре, катодной плотности тока 2 А/дм² в течение 4 минут и продольном качании образца. Анодами служили платинированные титановые перфорированные пластины. Цветовые характеристики покрытий измеряли при помощи портативного сферического

спектрофотометра *Сi60* в координатах *Lab*. Каждое измерение проводили 3 раза (в трех точках образца), затем производили расчет среднего арифметического значения. В случае необходимости определяли катодный выход по току гравиметрическим методом.

Экспериментальная часть. В качестве добавок для серноокислого и фосфорноокислого электролитов были выбраны: нафталиндисульфокислота, метилсульфоновая кислота, глюкоза, серноокислый висмут, а в качестве смачивателя применяли лаурилсульфат натрия. Составы исследуемых электролитов представлены в таблице 10. В таблице 11 представлены результаты измерений цветовых характеристик образцов покрытий. Номера образцов соответствуют номерам электролитов, из которых они были получены. Параметр *L* (степень отражения) отвечает в первую очередь за блеск покрытия, должен быть максимальным. Параметры *a* и *b* показывают степень отклонения от белого цвета и, соответственно, должны быть минимальными. [20]

Таблица 10 – Составы электролитов

Компонент	Номер электролита / концентрация компонента, г/л											
	1 <i>K-4</i>	2 <i>RH2 FW</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Родий по металлу	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Серная кислота	–	–	50	50	50	50	50	–	–	–	–	–
Ортофосфорная кислота	–	–	–	–	–	–	–	100	100	100	100	100
Метилсульфоновая кислота	–	–	–	10	–	–	–	–	10	–	–	–
Лаурилсульфат натрия	–	–	–	0,1	–	–	–	–	0,1	–	–	–
Висмут серноокислый	–	–	–	–	1	–	–	–	–	1	–	–
Глюкоза	–	–	–	–	–	1	–	–	–	–	1	–
Нафталиндисульфокислота	–	–	–	–	–	–	1	–	–	–	–	1

Таблица 11 – Цветовые характеристики образцов

№ образца	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Sigma/a+b/$
1	88,01	1,29	3,81	5,1
2	87,27	1,26	3,32	4,58
3	80,30	1,17	4,56	5,73
4	86,91	1,74	6,02	7,76
5	82,15	1,20	3,98	5,18

Продолжение таблицы 11 – Цветовые характеристики образцов

№ образца	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Sigma/a+b/$
6	81,70	1,15	4,31	5,46
7	84,29	1,18	3,22	4,40
8	86,91	1,74	6,02	7,76
9	87,88	1,65	4,72	6,37
10	87,31	1,60	5,41	6,01
11	87,98	1,16	3,28	4,44
12	87,96	1,19	3,20	4,39

Полученные результаты исследований:

а) Лидер по степени отражения электролит К – 4, производитель «Heimerle+Meule», Германия (образец 1);

б) Серноокислый электролит без добавок (образец 3) уступает по всем параметрам и лидеру К – 4, и итальянскому электролиту *RH2FW*;

в) Добавка метилсульфоновой кислоты в серноокислый электролит (образец 4) повышает блеск покрытия, но приводит к увеличению отклонения от белого цвета;

г) Введение сульфата висмута в серноокислый электролит приводит к незначительному повышению отражательной способности и степени белизны, однако визуально отмечается интенсификация выделения водорода (образец 5);

д) Измерение катодного выхода по току показало, что в присутствии висмута он снижается с 35% (без добавок) до 8,5%;

е) Глюкоза почти не влияет на отражение, но повышает степень белизны в серноокислом электролите (образец 6);

ж) Нафталиндисульфокислота в серноокислом электролите приводит к заметному повышению степени отражения и белизны покрытия (образец 7);

з) Фосфорнокислый электролит без добавок дает покрытия с высоким блеском, но с максимальным отклонением от белого цвета (образец 8);

и) Фосфатный электролит с метилсульфоновой кислотой очень близок по степени отражения к электролиту К–4, но уступает ему по степени белизны (образец 9);

к) Добавка серноокислого висмута в фосфатный электролит приводит, как и в серноокислом электролите, к резкому снижению выхода по току родия (с 31% до 6,7%), при этом существенных улучшений цветовых характеристик не наблюдается (образец 10);

л) Покрытия, осажденные из фосфатных электролитов с добавкой глюкозы (образец 11) и нафталиндисульфокислоты (образец 12) практически не уступают электролиту К-4 по степени отражения, а по белизне даже немного превосходят.

3.2.3 Платинирование

Платиновые покрытия обладают: высокой стойкостью к коррозии и истиранию. На таких поверхностях не образуются окисные и сульфидные пленки.

Однако применение платины достаточно ограничено в промышленности из-за того, что она дефицитна и имеет высокую стоимость. На основе платины можно получить различные электролитические сплавы, которые будут обладать большой стойкостью к износу, эрозии и коррозии, такие. К таким сплавам относятся платина — родий, платина — палладий. [9]

Для создания электролитов платинирования используют платинохлористо-водородную кислоту $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Состав электролита и режим электролиза представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Состав электролита и режим электролиза.

Состав электролита, режим электролиза	Значения
Платинохлористо-водородная кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, г/л	5
Аммоний фосфорнокислый двузамещенный $(NH_4)_2HPO_4$	45
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, г/л	240
Температура электролита, °С	60 – 80
Плотность тока, А/дм ²	0,1 – 0,2
Анод	Платина

Приготовление электролита платинирования. Для приготовления электролита сначала получают платинохлористоводородную кислоту (хлорная платина) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ для этого платину нарезают на мелкие кусочки, затем помещают их в фарфоровую чашку и растворяют в «царской водке». Полученный раствор выпаривают до получения красно-бурых кристаллов кислоты состава $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Все остальные компоненты электролита растворяют отдельно в воде. К полученному раствору платинохлористо-водородной кислоты добавляют раствор двузамещенного фосфорнокислого аммония. Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают и растворяют в растворе двузамещенного фосфорнокислого натрия. Полученный электролит кипятят в течение нескольких часов до получения раствора лимонно-желтого цвета. [11]

3.2.4 Электролиты для осаждения рутения

Покрyтия из рутения практически не используются. Рутений проявляет различные степени валентности (до 8) и при определенных условиях может переходить из одного валентного состояния в другое.

Существуют электролиты для осаждения рутения на основе нитрозосульфатных, нитрозохлоридных, нитрозофосфатных и других соединений.

Пример электролита: 4 г/л нитрозохлорида рутения, 20 мл/л серной кислоты; работает он при температуре 40°C и плотности тока 2,1 А/дм². Из этого электролита получают покрытия хорошего качества до 5 мкм.

Чтобы перевести металлический рутений в растворимые в воде соединения можно: произвести оплавление со смесью гидроокиси и нитрата калия, произвести замораживание газообразных продуктов хлорирования рутения при низких температурах, оказать воздействие щелочного раствора гипохлорита и раствора персульфата. Рутений растворяется в щелочной среде при завешивании его в качестве анода, при этом образуются соединения различной валентности.

Процесс рутенирования: рутений переводят в растворимое состояние сплавлением его с азотнокислым и едким калием в соотношении 1:8:2,6. Предварительно необходимо расплавить щелочь в серебряном тигле. Затем в расплавленную щелочь вводят смесь рутения с селитрой.

В результате получается расплав зеленого цвета. Данный расплав выливают на кафельную или стальную плиту. После остывания массы она становится оранжевой. Таким образом получают смесь рутенатов.

Чтобы получить необходимые соединения рутения есть два способа: 1) окисление рутения с последующей отгонкой окислов в соляную кислоту; 2) образование гидроокиси или нитрозогидроокиси рутения.

Процесс электролиза с данными растворами проводят при температуре 50 – 70°C с нерастворимым платиновым анодом. Для того чтобы не было нарушения валентного состава электролита, анодную плотность тока не рекомендуется увеличивать выше 0,3 А/дм². В таблице 13 представлены составы электролитов. [9]

Таблица 13 – Электролиты рутенирования

Компоненты электролита и режим электролиза	Нитрозохлоридный электролит	Сернокислый электролит
Рутений (в пересчете на металл), г/л	4	6
Серная кислота, г/л	5 – 7	150 – 180
Плотность тока, А/дм ²	1 – 1,5	2 – 2,5
Температура, °С	65 – 70	60 – 65

3.2.5 Электролиты для осаждения иридия

Иридий и осмий являются самыми тугоплавкими металлами платиновой группы.

Покрытия иридия получают из расплавов смеси цианидов (70% NaCN и 30% KCN). Температура плавления из смеси цианидов составляет 490°C. С

помощью переменного тока в расплав вводят иридий. Осаждение иридия производится при температурах 600 – 700°C и плотности тока 1,1 – 4,3 А/дм².

Предполагается, что иридий образует комплексное соединение $K_3Ir(CN)_6$. Получаемые осадки имеют светлый оттенок, металлический блеск и хорошее сцепление с основным металлом.

Из водных растворов иридий выделяется с небольшим выходом по току. Электролит на основе хлориридиевой кислоты H_2IrCl_6 дает блестящие покрытия. Процесс электролиза при использовании хлориридиевой кислоты производят при плотности тока 6,6 А/дм², температуре 60°C, выходу по току 6 %. Хлориридиевая кислота можно заменить ее солью, и тогда иридиевые покрытия толщиной 1 – 2 мкм получают из электролита состава, приведенного в таблице 14. [9]

Таблица 14 – Электролит для осаждения иридия

Состав электролита, режим электролиза	Значения
Аммония хлориридат, г/л	6 – 8
Серная кислота, г/л	0,6 – 0,8
рН электролита	1,4 – 1,7
Плотность тока, А/дм ²	0,1
Температура, °С	18 – 25
Выход по току, %	20 – 30
Аноды	Платиновые

3.3 Физико-химические свойства покрытий металлами платиновой группы

Рутений, родий, палладий, платина, осмий, иридий характеризуются высокой химической стойкостью; на воздухе они покрываются тонкой окисной пленкой и длительное время сохраняют первоначальный вид. Основные физико-химические свойства их приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Физико-механические свойства платиновых металлов

Металл	Атомная масса, г	Плотность при 20°C, г/см ³	Температура плавления, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Отражательная способность, %	Предел прочности, МПа	Микротвердость металла, МПа	
							отоженного	электролитического
Рутений	101,70	12,40	2250	7,1 – 7,6	63	–	2400 – 4500	9000–10000

Продолжение таблицы 15 – Физико-механические свойства платиновых металлов

Металл	Атомная масса, г	Плотность при 20°C, г/см ³	Температура плавления, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Отражательная способность, %	Предел прочности, МПа	Микротвердость металла, МПа	
							отоженного	электролитического
Родий	102,91	12,44	1960	4,7	80	48,0	1400	8000–9000
Палладий	106,70	12,02	1552	10,0	62	18,5	340 – 400	2000–4000
Осмий	190,20	22,50	3000	9,5	–	–	3300 – 7600	–
Иридий	193,10	22,12	2410	5,3	70	23,0	2000 – 2400	9000
Платина	195,23	22,45	1769	9,8	67	14,3	370 – 420	2000–4000

Покрывтия металлов платиновой группы проявляют стойкость в агрессивных средах и не окисляются даже при 110°C. Они обладают высоким коэффициентом отражения, например, у платины он составляет: в видимой части спектра 70 %, в инфракрасной – 96%. Покрывтия из платины имеют высокую стойкость в условиях механического и эрозионного износа.

Палладий по химической стойкости твердости уступает родию и платине, но благодаря тому, что менее дефицитен, находит все большее применение. Износостойкость палладиевых покрывтий очень высокая.

Для того, чтобы улучшить эластичность покрывтий из палладия необходимо провести отжиг при 300 – 350°C, таким образом, повышается эластичность, так же снижается их микротвердость. Если сравнить износостойкость палладиевых покрывтий с серебряными, то получается: покрывтия из палладия в 100 – 130 раз больше, чем серебряные.

Согласно таблице 15, самым высоким показателем отражательной способности обладает родий. В видимой части спектра коэффициент отражения родия несколько ниже, чем у серебра. При периодическом изменении температуры и влажности среды, а также в 3%-ном растворе поваренной соли, коррозионные испытания родия показали высокую стойкость. Микротвердость родия, полученного электролитическим способом и металлургическим путем, отличается в 8 – 10 раз. Микротвердость родия, полученного первым способом выше, это обусловлено получением мелкозернистого покрывтия.

Показатели удельного электрического сопротивления у родия значительно ниже, чем платины. Механические свойства родия, такие как: твердость и износостойкость значительно лучше, чем у остальных платиновых

металлов. Благодаря этим свойствам изделия, покрытые родием, являются более надежными. Толщина родиевого покрытия зависит от его назначения.

Следующий металл платиновой группы: рутений. Данный металл менее дефицитен, чем платина и родий, и значительно дешевле. Согласно таблице 15, рутений имеет наибольшую твердость и температуру плавления. Данный металл устойчив против воздействия агрессивных сред. Разбавленные и концентрированные кислоты и щелочи не оказывают влияния на него. Рутений не тускнеет, длительное время сохраняет цвет и блеск, и при обычных, и при повышенных температурах на воздухе и в среде. Именно поэтому рутений используется при покрытии отражателей. Использование рутения не широко распространено, в промышленности он практически не применяется, это связано с тем, что он достаточно сложно изготавливается из-за его высокой температуры плавления, хрупкости и твердости.

Такие два благородных металла, как иридий и осмий являются самыми тугоплавкими металлами платиновой группы. Иридий не окисляется, обладает высокой износостойкостью в условиях высокотемпературного трения. Другие механические и электрические свойства иридия и осмия мало исследованы. [9]

3.4 Сравнительная характеристика покрытий из благородных металлов

Родирование – нанесение тонкого слоя родия (толщиной 0,1 – 0,5 мкм) на поверхность металлических изделий. Родирование позволяет повысить отражательную способность, коррозионную стойкость, жаростойкость, а также повышает защитные и декоративные свойства. Родированные покрытия сохраняют блеск довольно долго, в сравнении с изделиями из серебра, которые достаточно быстро тускнеют под воздействием внешней среды. Так же, эти покрытия достаточно медленно изнашиваются из-за высокой твердости.

Еще одним положительным свойством родированного покрытия является его гипоаллергенность, данные изделия не вызывают аллергии при носке. Цвета родирования: чёрный, белый и цветной. С помощью использования разных цветов можно дополнять дизайн изделий новыми акцентами.

Серебрение – это процесс нанесения на поверхность изделий слоя серебра, толщина слоя составляет от долей мкм до 10 мкм. Серебрение защищает изделие от коррозии в агрессивных средах, повышает отражательную способность, электропроводность, антифрикционные свойства. Благодаря серебрению улучшается декоративный вид ювелирных изделий, сохраняется их яркий блеск, повышается износостойкость. Серебрение применяется при нанесении на изделия из цветных металлов. Изделия из серебра, покрытые гальваническим методом, менее подвержены потускнению.

Золочением называется процесс нанесения тонкого слоя золота на поверхность. Толщина золотого покрытия составляет от десятых долей мкм до 5–7 мкм. Золочение необходимо для придания защитных свойств, а также в декоративных целях. Гальванические покрытия золотом имеют высокую прочность. Данные покрытия длительное время сохраняют блеск, высокую отражательную способность, даже при воздействии атмосферы и агрессивных сред.

Бушневской Е. В. Был проведен сравнительный анализ цветовых характеристик покрытий для броши «Лебедь».

Из древних преданий известно, что образы черного и белого лебедя были наделены особыми качествами и служили символами определенного свойства.

В древней Руси ювелиры из металла изготавливали изделия плывущей птицы.

Эта плывущая птица сочетает в себе две основополагающие стихии: воду и воздух, именно поэтому он является символом. Лебедь белого цвета воплощает милосердие, истинную чистоту и непорочность.

Проводя сравнения покрытий различной цветовой гаммы были выявлены предпочтительные цветовые решения: полностью белый лебедь, полностью черный лебедь, а также белый лебедь с золотыми вставками.

Брошь «Лебедь» с серебрением, показанная на рисунке 1, имеет белый, мягкий цвет, подчеркивающий блеск вставок, и завершает нежный образ лебедя.

Покрытие броши с помощью родирования придаёт более холодный оттенок, имеет более яркий блеск и защищает изделие от потускнения и потемнения (рис. 1 б).

Черный лебедь в древнерусских сказаниях был символом непознанного пророчества, глубокой тайны. Для воплощения чёрного лебедя (рис. 1 в) было использовано чёрное родирование. Данное цветовое решение создаёт мистический образ броши. Черное родирование дает возможность использования в подвесных элементах черный жемчуг, который подчеркнёт символизм изделия. Чёрное родиевое покрытие придаёт свежий современный вид, а камни выглядят более яркими и выразительными.

Лебедь с крыльями золотого цвета (рис. 1 г) встречается в древнеславянских мифах. Именно такое цветовое решение символизирует восход солнца, радость. Золотые вставки придают динамику образу лебедя. Для подчеркивания декоративных завитков в данной броши был использован способ локального золочения.

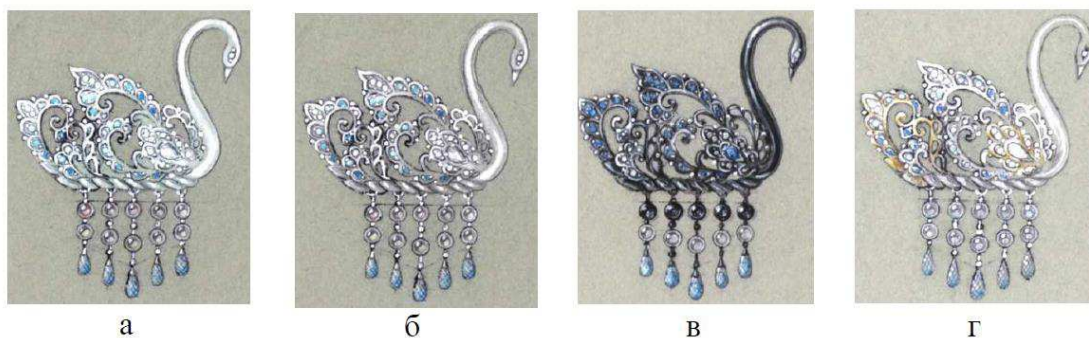


Рисунок 1 – Эскизы брошей с различными гальваническими покрытиями: а – серебрением, б – белым родированием, в – черным родированием, г – серебрением и частичным золочением

Известны два метода нанесения покрытий гальваническим способом: гальваника в ваннах и стилогальваника.

Стилогальваника – это способ локального нанесения гальванического покрытия на поверхности с помощью специального гальванокарандаша. Такой гальванокарандаш позволяет наносить покрытие на поверхности малой площади. Первоначально его наконечник смачивается в необходимом электролите, затем устанавливается необходимое напряжение. Далее методом потирания наконечника о поверхность изделия наносится гальваническое покрытие.

Такой способ нанесения покрытий является простым методом точечного, свободного нанесения серебра, родия и золота на небольшие поверхности изделий вне ванны электролита. Такой метод применяется для гальванизации кастов и накладок ювелирных изделий.

В таблице 16 приведён сравнительный анализ нанесения локального золотого покрытия в ваннах и с помощью стилогальваники.

Таблица 16 – Сравнительный анализ методов селективного золочения

Метод	Достоинства	Недостатки
Стилогальваника	<ul style="list-style-type: none"> – расход металла в разы меньше, чем в ванне; – использование меньшего объема электролита; – возможность формирования покрытий разных оттенков; – мобильность установки. 	<ul style="list-style-type: none"> – неравномерность наносимого слоя; – малая толщина покрытия, необходимо нанесение нескольких слоев; – повышенная трудоемкость; – большая продолжительность процесса; – необходим подбор электролита по температурным параметрам.

Продолжение таблицы 16 – Сравнительный анализ методов селективного золочения

Метод	Достоинства	Недостатки
В ваннах	<ul style="list-style-type: none"> – выше качество покрытия, чем при стилогальванике; – наносимый слой металла более равномерный и плотный; – меньшая трудоемкость; – большая скорость формирования покрытия. 	<ul style="list-style-type: none"> – электролит чувствителен к загрязнениям; – требуется использование лака для защиты не покрываемых участков; – объем электролита для ванны значительно больше, чем при стилогальванике.

Сравнивая эти два способа видно, что с помощью гальванических ванн получают более качественные покрытия, слой более равномерный и плотный. Данный процесс больше подходит для покрытия всей поверхности изделия. При изготовлении спроектированного изделия нанесение покрытий в ваннах необходимо при белом и черном родировании.

Для того, чтобы точно нанести гальваническое покрытие необходимо использовать стилогальванику. Она позволяет разнообразить цветовой спектр золотых покрытий при помощи специальных электролитов. [16]

Из обзора литературы видно, что платиновые металлы обладают высокими потребительскими свойствами: высокой декоративностью, повышенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью, что делает их востребованными в ювелирной промышленности.

Наиболее часто их применяют для гальванических покрытий, сравнение которых было изложено. В результате чего сделан вывод, что предпочтительнее является родирование.

4 Методы изучения покрытий

4.1 Определение механических свойств покрытий

К механическим свойствам покрытий относятся: твердость, растяжение, вязкость разрушения, конструктивная прочность, внутренние напряжения.

4.1.1 Определение твердости

Твердость гальванических покрытий может изменяться в широких пределах, поскольку она весьма чувствительна к условиям электролиза, формирующим структуру осадка. Твердость гальванических покрытий выше твердости соответствующих им пирометаллургических металлов или сплавов.

Для измерения твердости гальванических покрытий характерно использование методов, основанных на статическом вдавливании индентора.

Наибольшее распространение при измерении микротвердости получило измерение микротвердости на приборе ПМТ-3 вдавливанием индентора при малых нагрузках от 0,002 до 0,5 кг. Для определения микротвердости применяют четыре типа алмазных наконечников, но в большинстве случаев используют четырехгранную пирамиду с углом при вершине 136° . Различают два метода испытаний: по восстановленному (основной метод) и по невосстановленному отпечатку.

В первом случае после снятия нагрузки и удаления индентора измеряют параметры оставшегося отпечатка.

Во втором, позволяющем получить дополнительные характеристики материала (упругое восстановление, ползучесть при комнатной температуре, релаксацию), предусмотрено одновременно с приложением нагрузки измерение глубины отпечатка. [23]

Для расчета микротвердости по первому метода, восстановленного отпечатка, используют формулу:

$$HV \sim 1,854 \times P/d^2 \quad (62)$$

где: HV – значение микротвердости;

P — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, кгс;

d — диагональ отпечатка, мм.

При расчете по методу невосстановленного отпечатка применяется формула:

$$HV_h \sim 1,854 \times P/h^2 \quad (63)$$

где: h — глубина отпечатка, мм.

Методы макровдавливания применяют меньше, так как гальванические покрытия имеют ограниченную толщину.

4.1.2 Испытание на растяжение

Для проведения испытаний покрытий на растяжение изготавливают образцы из отделенного от подложки покрытия. Для исследования покрытий толщиной от 10 до 100 мкм длина поверхности образца должна составлять от 6 до 15 мм, ширина от 2 до 4 мм.

Способ измерения: используются устройства с непосредственным нагруженным образца увеличивающимся грузом, например, дробью или песком.

На рисунке 2 приведена схема прибора, разработанного на базе аналитических весов Т1-1. Усилия до 10Н создаются электромагнитом и измеряются с точностью до $\pm 10\%$. Деформация фиксируется индуктивным датчиком с точностью $\pm 0,5$ мкм. Диаграмма растяжения регистрируется двухкоординатным самописцем в координатах «сила тока — перемещение» с последующим пересчетом на основе тарифовочного графика. Данный прибор относится к микромашинам мягкого нагружения. [23]

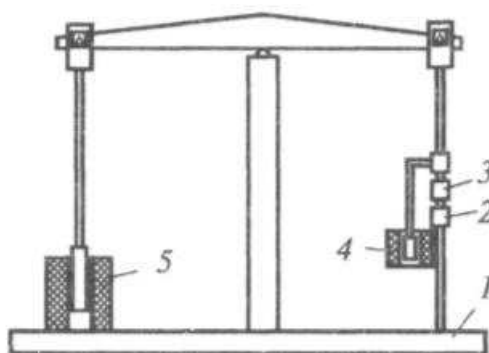


Рисунок 2 – Схема прибора весового типа для испытания на растяжение:
1 – весы Т1-1; 2 – образец; 3 – захваты; 4 – индуктивный датчик; 5 – электромагнит

4.1.3 Вязкость разрушения покрытий

Трещиностойкость или вязкость разрушения – одно из видов проверки качества гальванических покрытий. В покрытиях всегда есть трещины, они возникают: в процессе электроосаждения, при дальнейшей термической обработке, в процессе эксплуатации.

Для исследования данного параметра используют твердомер Виккерса или микротвердомер ПМТ-3, оснащенный пирамидой Виккерса.

Процесс: индентор Виккерса вдавливается в хрупкий металл. В результате вокруг отпечатка проявляются разные типа трещин. Трещины бывают: срединные (мидианные), зарождающиеся под отпечатком,

радиальные поверхностные, развивающиеся из углов и сторон отпечатка, боковые (латеральные), распространяющиеся параллельно поверхности. [23]

Далее происходит определение параметра трещиностойкости K_{Ic} по формуле:

$$K_{Ic} = 0,074 \times P / l_T^{3/2} \quad (64)$$

где: K_{Ic} – параметр трещиностойкости, МПа×м^{1/2}

P — усилие вдавливания индентора, Н;

l_T — длина радиальной трещины, м.

Формула 64 справедлива при условии, что длина радиальной трещины более чем в 2,5 раза больше диагонали отпечатка.

4.2 Определение эксплуатационных свойств покрытий

4.2.1 Испытания покрытий на адгезионную прочность с основой

Адгезионная прочность влияет на возможность применения гальванических покрытий. Сцепление основы и покрытия обусловлены межатомными силами. На адгезионную прочность влияют такие параметры как: предварительная подготовка поверхности детали перед нанесением покрытия, а так же структурные характеристики контактирующих материалов.

Для определения и оценки данного свойства используют два вида методов: количественный и качественный.

Согласно ГОСТ 9.302-88 [24], метод контроля выбирается в зависимости от вида покрытия с учетом свойств основного металла и металла покрытия, типа и назначения детали.

Выбор метода контроля в зависимости от вида покрытия представлен в таблице 17. [23]

Таблица 17 – Выбор метода контроля в зависимости от вида покрытия

Метод контроля	Покрытие								
	медное, сплавы медь-олово, медь-цинк	никелевое	никелевое, полученное химическим способом	хромовое	цинковое, кадмиевое, оловянное, сплавы олово-висмут, олово-цинк	сплав олово-никель	свинцовое, сплав олово-свинец	серебряное, сплав серебро-сурьма, золото, сплавы на	палладиевое, родиевое
Полирование	+	+	+	+	–	+	–	–	–

Продолжение таблицы 17– Выбор метода контроля в зависимости от вида покрытия

Метод контроля	Покрытие								
	медное, сплавы медь-олово, медь-цинк	никелевое	никелевое, полученное химическим способом	хромовое	цинковое, кадмиевое, оловянное, сплавы олово-висмут, олово-цинк	сплав олово-никель	свинцовое, сплав олово-свинец	серебряное, сплав серебро-сурьма, золотое, сплавы на основе золота	палладиевое, родиевое
Крацевание	+	–	–	–	+	+	+	+	+
Изгиб	+	+	+	+	–	–	–	–	–
Навивка	+	+	+	+	+	–	+	+	+
Растяжение	–	+	+	–	+	–	+	+	+
Нанесение сетки царапин	+	+	–	–	+	+	+	+	+
Нагрев	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Изменение температур	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Опиловка	–	+	+	+	–	+	–	–	–
Выдавливание	+	+	+	+	+	–	–	–	–

В данной работе нас интересуют последние два столбца. Методы контроля, которые применяются для покрытий, таких как, серебряное, золотое, палладиевое, родиевое, используются: крацевание, навивка, растяжение, нанесение сетки царапин, нагрев, изменение температур.

Процесс и результаты данных методов представлены в таблицах 18 – 23.

Таблица 18 – Метод крацевания и результат

Метод	Рекомендации	Инструменты	Длительность процесса и условия	Результат
Крацевания	Рекомендуется для покрытий толщиной не более 20 мкм.	Стальные или латунные щетки с диаметром проволоки 0,1-0,03 мм	Частота вращения щеток 1500—1800 об/мин, время крацевания 15с	После испытаний на поверхности не должно быть вздутий или отслаивания покрытий.

Таблица 19 – Метод навивки и результат

Метод	Рекомендации	Инструменты	Процесс	Результат
Навивки	Рекомендуется для покрытий на проволоке.	Стержень утроенного диаметра для проволоки 1 мм; Стержень того же диаметра для проволоки более 1 мм	Проволоку навивают на стержень так, чтобы образовалось не менее трех витков с сохранением расстояния между витками, равного диаметру проволоки.	После испытаний не должно быть отслаивания покрытия, растрескивание покрытия не учитывается.

Таблица 20 – Метод растяжения

Метод	Рекомендации	Отслеживание	Процесс	Результат
Растяжения	Рекомендуется для покрытий на пружинах.	Пружины диаметром проволоки до 1 мм контролируют выпрямлением, более 1 мм — растяжением пружины на двойную длину.	Пружины растягивают.	После испытаний не должно быть отслаивания покрытий, растрескивание покрытия не учитывается.

Таблица 21 – Метод нанесения сетки царапин

Метод	Рекомендации	Процесс	Результат
Нанесения сетки царапин (рисок)	Рекомендуется для покрытий толщиной не более 10 мкм.	На поверхность покрытия острием наносят не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними 2—3 мм и перпендикулярно к ним также не менее трех рисок. Риски наносят в одном направлении глубиной до основного металла.	После испытаний не должно быть отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов.

Таблица 22 – Метод нагрева

Метод	Рекомендации	Процесс	Результат
Нагрева	Рекомендуется для покрытий на любых деталях, кроме паяных низкотемпературными припоями.	Деталь с покрытием нагревают до необходимой температуры, выдерживают 1 ч и охлаждают на воздухе.	После испытаний не должно быть вздутий или отслаивания покрытия.

Таблица 23 – Метод изменения температур

Метод	Рекомендации	Процесс	Результат
Метод изменения температур	Рекомендуется для покрытий на любых деталях, кроме паяных низкотемпературными припоями.	После нагрева до нужных температур образец выдерживают 15 мин и охлаждают в воде.	После испытаний не должно быть вздутий или отслаивания покрытия.

Методы качественной оценки прочности сцепления дают приблизительные значения адгезии покрытия. С помощью данных методов можно проанализировать только: хорошая адгезия или плохая. С помощью данных методов нельзя оценить величину прочности сцепления, можно только отследить отслаивается покрытие от основы или нет.

Количественные методы определения прочности сцепления. С помощью количественных методов можно получить точные данные, которые характеризуют адгезию. В них прочность сцепления определяется как отношение усилия к площади отделяемого покрытия.

Количественные методы определения прочности сцепления покрытий с основой подразделяются на методы отрыва, сдвига, отслаивания. [23]

4.3 Сравнительная характеристика покрытий благородных металлов

В данном разделе будут сравниваться такие процессы, как родирование, золочение, серебрение, палладирование.

Все эти процессы осуществляются с помощью метода электролитического (гальванического) осаждения.

Процесс осуществляется в ваннах с электролитом из положительно заряженных ионов металла, согласно рисунку 3. В качестве электролита обычно используют соли осаждаемого металла. Катодом является изделие, а анодом — пластины из осаждаемого металла. На изделие может быть нанесено покрытие как из чистого металла (никеля, хрома, золота, серебра и т.д.), так и из сплавов. [22]

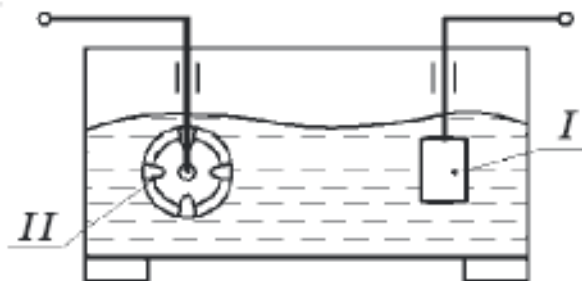


Рисунок 3 – Схема нанесения неорганических покрытий: электролитическое осаждение (I – материал покрытия; II – изделие)

Это процесс обработки с применением благородных металлов, таких как золото, серебро, родий и других, характеризующий воздействием электрического тока на растворы солей и осаждения этих металлов на обрабатываемую поверхность. [25]

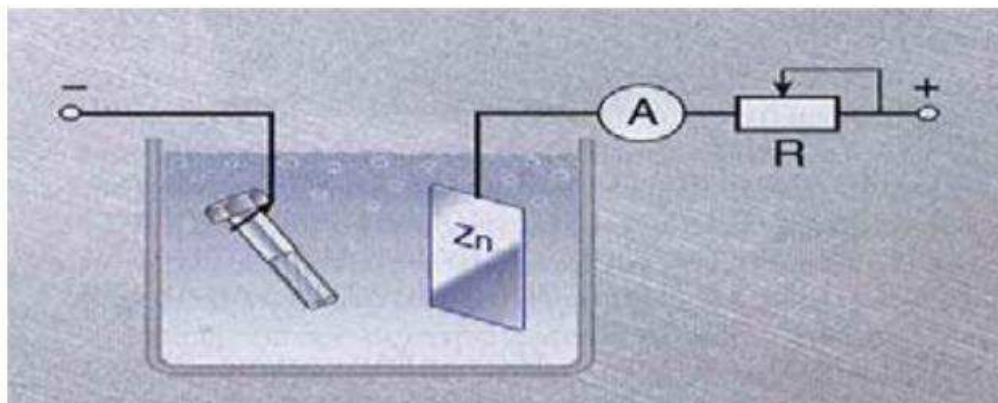


Рисунок 4 – Схема гальванического процесса

Далее будем проводить сравнительную характеристику покрытий благородных металлов.

Функции, которые выполняют данные виды покрытий, представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Функции покрытий благородных металлов

Покрытие	Функции
Серебрение	Повышает защиту от коррозии в агрессивных средах, повышает отражательную способность
Золочение	Уменьшает стоимость ювелирных изделий, повышает прочность, позволяет сохранить блеск, увеличивает отражательную способность
Родирование	Предотвращает тускнение, повышает отражательную способность, коррозионную стойкость, жаростойкость
Палладирование	Придает изделиям высокую коррозионную стойкость, электропроводность, термостойкость, износостойкость.

Все покрытия предназначены для того, чтобы увеличить декоративные свойства, и повысить защитные свойства изделий.

Все рассматриваемые покрытия несут в себе в первую очередь защитные функции, а именно повышение коррозионной стойкости, жаростойкости и химической устойчивости ювелирных изделий к агрессивным средам, что видно из таблицы выше. [25]

Согласно [26] допустимая максимальная толщина металлических покрытий в зависимости от минимальной толщины представлено в таблице 25.

Таблица 25 – Допустимая максимальная толщина покрытий в зависимости от минимальной

Металл покрытия	Минимальная толщина, мкм	Максимальная толщина, мкм
Золото, палладий, родий и их сплавы	0,1	0,25
	0,25	0,5
	0,5	1
	1	2
	2	3
	3	4
	4	5
	5	6
Серебро	0,5	1
	1	3
	2	4
	3	5
	4	6
	5	7
	6	8
	7	9
	8	10
	9	11
	10	12
	11	13
	12	14

Согласно таблице, минимальная толщина покрытий из золота, палладия и родия составляет 0,1 мкм, для покрытия из серебра – 0,5 мкм.

Проведем сравнение физико-механических свойств интересующих нас благородных металлов.

Таблица 26 – Физико-механические свойства благородных металлов

Металл	Атомная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температур а плавления, °С	Температур а кипения, °С	Твердость по Бринеллю, МПА	Твердость по Моосу
Серебро	107,88	10,5	960,5	1955	250	2,7
Золото	196,96	19,3	1063	2877	200	2,5
Родий	102,94	12,4	1960	3627	1010	5,5 – 6
Платина	195,23	21,45	1769	3827	500	4,3
Палладий	106,70	12,0	1554,5	2877	520	4,8

Проведем сравнительный анализ, на рисунке 5 показаны данные по плотности металлов, на рисунке 6 – по твердости.

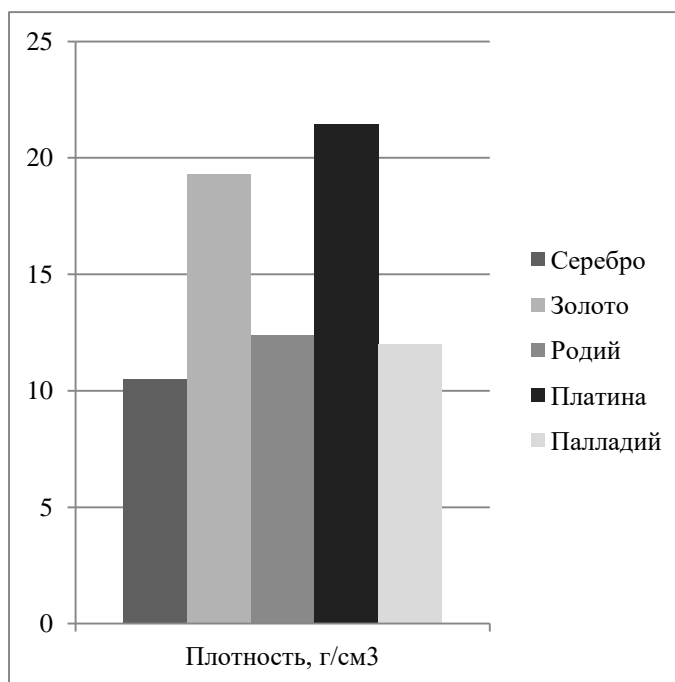


Рисунок 5 – Диаграмма значений плотности благородных металлов

Согласно данной диаграмме самым тяжелым металлом является платина, а самым легким – серебро.

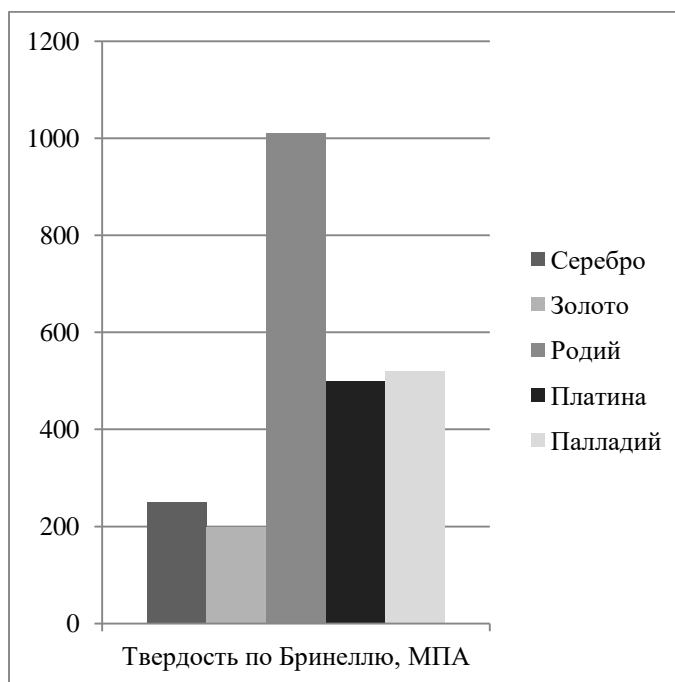


Рисунок 6 – Значения твердости благородных металлов

Рисунок 6 показывает, что самый твердый металл – родий, а самый мягкий – золото.

Выводы: Серебро – самый дешевый металл из тех, что используются в ювелирном производстве. Он тверже золота, но мягче других изучаемых металлов. В ювелирном производстве серебро используется как защитно-декоративное покрытие изделий из недорогих металлов. Так же используется в качестве компонента золотых и серебряных припоев. В чистом виде серебро мягкий является мягким металлом, поэтому в ювелирном производстве для изготовления изделий используют его сплавы.

Золото – очень пластичный и мягкий металл, именно это его свойство позволяет прокатывать его в листы толщиной до 0,0001 мм (сусальное золото). Его пластичность и мягкость позволяет вытянуть из 1 грамма вытянуть проволоку длиной до 3,5 км. В связи с тем, что золото тяжелый металл и из благородных уступает только платине очень часто изделия, не изготавливают целиком из данного металла, а лишь покрывают им.

Родий является самым твердым из изучаемых металлов, по плотности тяжелее палладия и серебра. Благодаря высокой твердости данный металл медленнее изнашивается, именно поэтому, его чаще всего используют в ювелирной промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия.

Палладий по твердости уступает только родию, а по плотности превосходит только серебро. Благодаря его твердости на поверхности не образуются царапины и трещины.

Платина является самым тяжелым из данных металлов. По твердости платина уступает родию, и совсем чуть-чуть палладию. Изделия из платиновых сплавов долго сохраняют свой цвет и зеркальный блеск и не изнашиваются.

Следующую сравнительную характеристику проведем по такому параметру, как отражательная способность. Данные отражательной способности приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Отражательная способность благородных металлов

Металл	Отражательная способность, до %
Серебро	95
Золото	88
Родий	80
Платина	75
Палладий	70

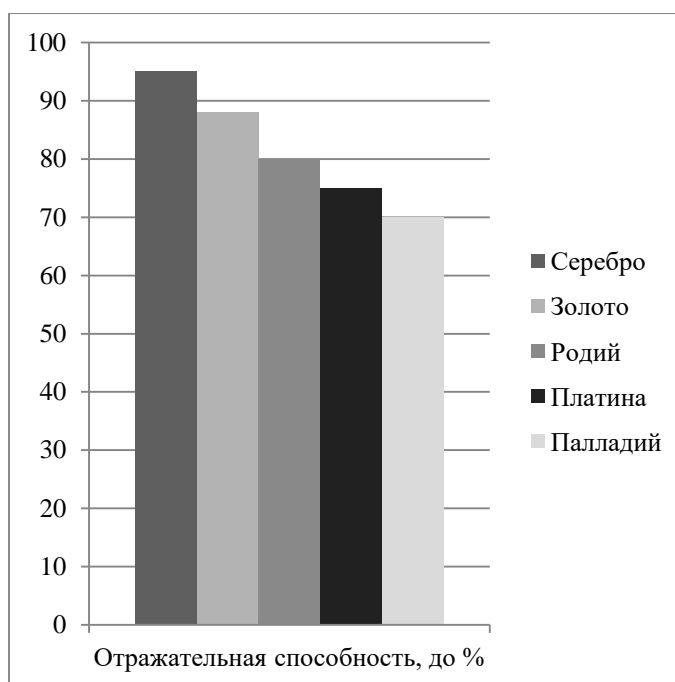


Рисунок 7 – Значения отражательной способности благородных металлов

Выводы: Все рассматриваемые металлы непрозрачны, благодаря этому их гладкая поверхность отражает падающие на нее световые лучи. Согласно данной диаграмме, отражательная способность металлов в порядке убывания: серебро, золото, родий, платина, палладий. Отражательная способность металлов выражается в характерном металлическом блеске. Интенсивность блеска зависит от доли поглощаемого металлом света. Чем меньше доля поглощаемого света, тем ярче блеск.

Рассмотрим особенности колористики в дизайне. Цвет в промышленном дизайне играет весомую роль. Цвет может: улучшить восприятие на 40%, увеличить шансы изделия быть увиденным на 38%, повысить позитивное отношение к изделию на 22%. [27]

Характеристики цвета выявляются на основании восприятия цвета человеческим глазом. Модель HSB работает с характеристиками, представленными на рисунке 8. [27]

Hue – цветовой тон, оттенок – цвет, отраженный от объекта или прошедший сквозь объект, определяется как точка на стандартном цветовом круге и выражается в градусах от 0° до 360°. Обычно цветовой тон определяют по названиям цвета: красный, оранжевый, зеленый и т.д. [27]

Saturation – насыщенность – интенсивность или чистота цвета (иногда называется цветностью). Насыщенность представляет степень содержания серого пропорционально цветовому тону и измеряется в процентах от 0% (серый) и до 100 (полная насыщенность). [27]

Brightness – яркость – относительная величина светлого и темного обычно выражается в процентах от 0% (черный) до 100% (белый). [27]



Рисунок 8 – Характеристика цвета в системе

В работе [28] говорится о том, что восприятие цвета зависит от множества факторов: размера изделия, фактуры поверхности, освещения, цвета и освещенности фона и окружения. В работе проводилось исследование полированной и матовой поверхности: серебра 925 пробы, мельхиора, меди, томпака Л90, латуни Л63, красного золота 585 пробы (русского), белого золота 585 пробы с лигатурой никелей, белого золота 585 пробы с лигатурой палладием, желтого золота 585 пробы (европейского) при освещении лампой дневного света белого и желтого цвета. Диаграммы среднего значения длины волны отраженного света (нм) представлены на рисунках 9 и 10.

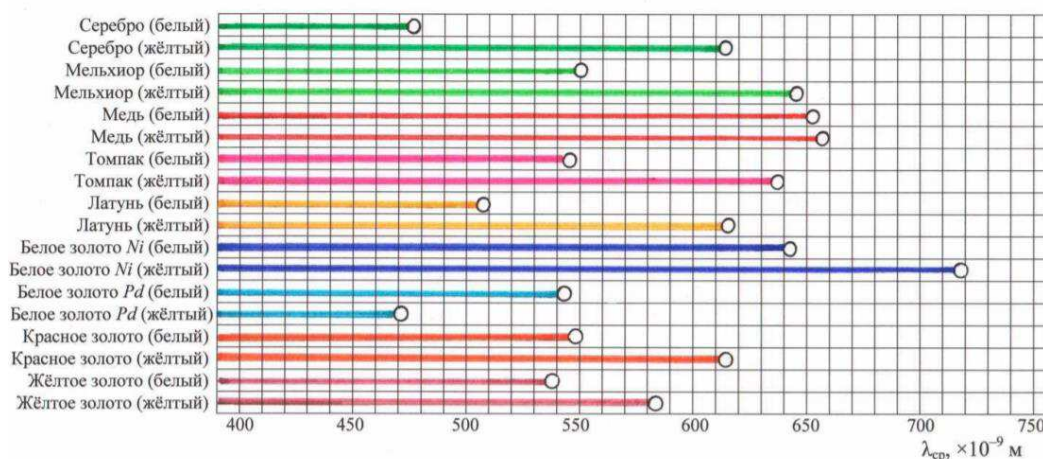


Рисунок 9 – Диаграмма среднего значения длины волны отраженного света для поверхностей различных металлов при белом и желтом дневном освещении (матовая поверхность)

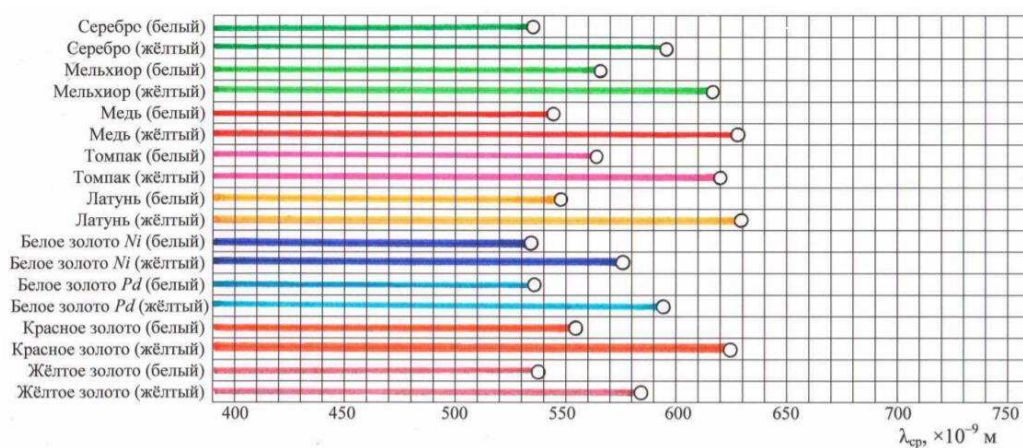


Рисунок 10 – Диаграмма среднего значения длины волны отраженного света для поверхностей различных металлов при белом и желтом дневном освещении (полированная поверхность)

В работе [28] использовался следующий метод исследования цветовых характеристик: происходило определение цвета поверхности образца в виде средней длины отражённой световой волны $\lambda_{ср}$, представленной в цифровом виде. Далее полученную величину необходимо сравнивать с характеристиками эталонных образцов. Именно таким способом измеряется относительная величина цвета. Для получения абсолютных значений необходимо наличие источника света, обладающего строго фиксированной спектральной характеристикой.

В работе [29] проводилось исследование цветовых характеристик гальванических золотых покрытий желтого и розового цветов, а также поверхности серебра 925 пробы при различном освещении. Зависимость цвета покрытия от легирующего компонента на основе золота приведена в таблице 28.

Таблица 28 – Свойства осаждаемых сплавов на основе золота

Легирующий металл	Содержание легирующего металла в покрытии, массовая доля, %	Цвет покрытия	Микротвердость
<i>Co</i>	0,3 – 0,5	Желто-оранжевый	170 – 180
<i>Ni</i>	0,1 – 0,25	Светло-желтый	140 – 150
	3 – 5	Серо-желтый	210 – 240
	> 10	Белый	220 – 250
	0,1	Желтый	140 – 160
<i>Sb</i>	2,0	Желтый	200 – 210
<i>Ag</i>	10 – 25	Желто-зеленый	150 – 170
<i>Cu</i>	10	Желто-розовый	210 – 220
	15		350 – 300
<i>In</i>	3 – 4	Светло-желтый	210 – 240

Для того, чтобы сравнить данные виды покрытий в каждом изображении выбиралось по пять произвольных точек. Для каждой точки необходимо рассчитать значения средней длины волны и равновесные координаты цвета.

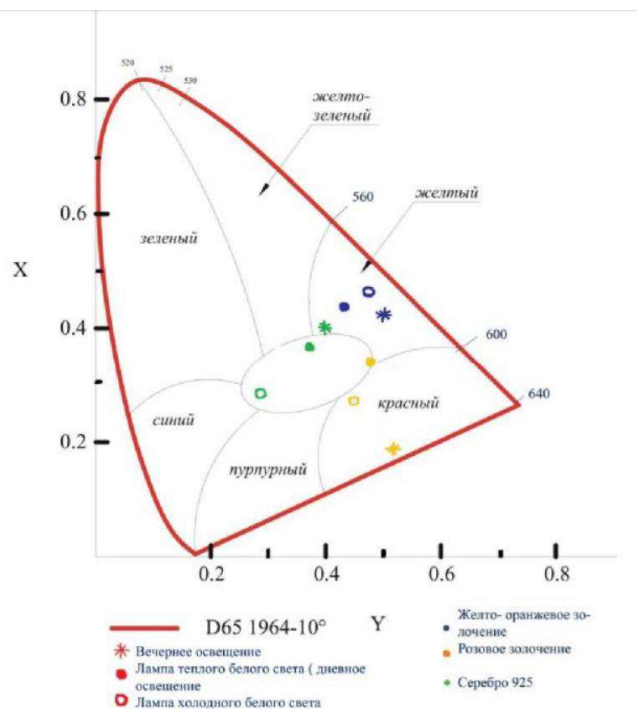


Рисунок 11 – Средние значения координат цвета поверхности

Согласно рисунку 11 можно сделать выводы:

Освещение влияет на восприятие покрытия.

Белая поверхность серебра при вечернем освещении переходит в желтую часть спектра. Розовое золочение даёт цвет, находящийся в оранжевой части спектра, при вечернем освещении цвет становится насыщенным.

Желто-оранжевое золочение не сильно меняет цвет от освещения. Существует множество составов электролитов, из которых можно получать разнообразные оттенки розового, желтого, красного, зеленого и других цветов золота.

Виды покрытий благородными металлами представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Цвет покрытий благородными металлами

Металл	Цвет покрытия
Серебро	Белый
Золото	Золотой, зеленый, розовый, бледно-желтый, желтый
Родий	Ярко-белый, черный, розовый, желтый
Платина	Белый
Палладий	Белый

Рассмотрим следующий параметр для сравнения данных металлов – химическая стойкость. В таблице 30 приведены данные по растворению металлов.

Таблица 30 – Химическая стойкость благородных металлов

Металл	Воздействие реагентов
Серебро	Растворяется в крепкой азотной кислоте, в слабых растворах цианистого калия; в серной кислоте растворяется при подогревании
Золото	Растворяется только в «царской водке», в хлорной или бромной воде, растворе цианистого калия
Родий	Растворяется в концентрированной серной кислоте
Платина	«Царская водка» действует только при подогревании
Палладий	Растворяется в азотной кислоте, «царской водке», подогретой до 80 – 90°С серной кислоте

4.4 Выводы

Ювелирные изделия – это изделия, которые изготовлены при использовании драгоценных (благородных) металлов и камней (драгоценных, полудрагоценных, поделочных, цветных, природных или искусственных). Одной из определяющих характеристик в работах – является их создание ювелиром, т.е. использование различных видов художественной обработки.

В ювелирной промышленности широкое распространение получила гальваника. Это связано с тем, что с помощью электролитического осаждения металла на поверхность, последней можно придать необходимые свойства, например, такие как: защитные, декоративные.

В основном в ювелирной промышленности используется три металла: серебро, золото, платина. Однако, нами были изучены покрытия следующими металлами: серебро, золото, платина, палладий, родий.

Химическая стойкость покрытий. По мере возрастания химической стойкости изучаемые металлы: серебро, золото, палладий, платина и родий, можно расположить таким образом:

- А) наименее устойчивые: серебро и палладий.
- Б) Устойчивые: платина и золото.
- В) Весьма устойчивые: родий.

Все рассматриваемые покрытия повышает защитные свойства изделий в той, или иной степени. Данные покрытия повышают коррозионную стойкость, жаростойкость. При использовании покрытий увеличивается химическая устойчивость ювелирных изделий в условиях агрессивной среды.

Согласно изученным материалам о защитно-декоративных покрытиях, самым долговечным, износостойким является – родирование. Благодаря его физическим, механическим и химическим свойствам он занимает лидирующую позицию. Покрытие родием позволяет увеличить прочность и износостойкость, а также позволяет улучшить эстетические свойства изделий – придать блеск.

Цветовые характеристики покрытий. Покрытия благородными металлами используют и для придания декоративных свойств изделиям. Цвета покрытий можно получить разные: белый, ярко-белый, золотой, зеленый, розовый, желтый, черный. Благодаря широкому цветовому спектру изделия можно дополнять новыми акцентами.

Отражательная способность декоративных покрытий благородными металлами. Согласно изученному материалу, отражательная способность увеличивается в следующем порядке: палладий, платина, родий, золото, серебро. Данный параметр влияет на блеск покрытий, металлический блеск тем больше, чем меньше доля поглощаемого света. Серебро поглощает всего 5% падающего света, в то время как палладий до 30%.

Все эти свойства в совокупности влияют на потребительские свойства ювелирных изделий. Главная их особенность – это продолжительный срок службы, а также эстетический вид.

Нами были изучены декоративные характеристики родиевых покрытий, в результате чего установлено, что наибольшую декоративность им передают отражательная способность и цветовые характеристики.

5 Сравнительная характеристика сплавов на основе благородных металлов

5.1 Сплавы золота 585 пробы

Физико-механические свойства некоторых сплавов на основе золота приведены в таблице 31. [12]

Таблица 31 – Физико-механические свойства сплавов на основе золота 585 пробы

Цвет	Компоненты сплава в частях					Интервал плавления, °С	Твердость по Бринеллю, НВ	σ_b на растяжение, МПа	δ , %	Плотность, г/см ³
	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni					
Бледно-желтый	832,5	32,5	–	–	–	990 – 970	65	280	34	13,7
Зелено-желтый	310	35	–	70	–	810 – 800	105	450	46	13,7
Желтый	280	135	–	–	–	870 – 830	130	510	32	16,6
Средне-желтый	188	227	–	–	–	850 – 810	130	540	36	15,5
Средне-желтый	110	184	71	–	50	880 – 830	120	470	35	13,5
Оранжевый	90	325	–	–	–	890 – 850	110	480	44	13,4
Красный	–	415	–	–	–	970 – 930	80	430	53	13,2
Бледно-желтый-зеленый	250	–	–	–	–	1038 – 1030	32	186	36	15,9
Светлый	214	36	–	–	–	1025 – 990	65	275	39	15,8
Зеленовато-желтый	167	83	–	–	–	970 – 940	97	363	42	15,6
Светло-желтый	125	125	–	–	–	895 – 885	120	471	45	15,4
Красновато-желтый	83	167	–	–	–	895 – 880	125	481	47	15,2
Оранжевый	–	250	–	–	–	900 – 890	135	520	52	14,8
Зеленый	167	–	–	83	–	1025 – 1000	58	412	45	15,5

Химический состав золото-медных сплавов указан в таблице 32. [13]

Таблица 32 – Свойства сплавов золота 585 пробы

Цвет сплава	Содержание, %			Область 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

Сплавы золота 585 пробы обладают хорошими технологическими свойствами, имеют красивый внешний вид, высокие антикоррозионные и механические свойства.

Режим термообработки сплавов золота 585 пробы приведены в таблице 33. [12]

Таблица 33 – Режимы термообработки сплавов золота 585 пробы

Сплав	Температура нагрева под закалку, °С	Цвет каления	Температура старения	Выдержка, мин	Твердость, НВ	
					исходная	после термообработки
Желто-зеленый ЗЛСРМ 585 – 380	750	Темно-вишневый	400	10	70	165
Желтоватый ЗлСрМ 585 – 280	750	Темно-вишневый	300	10	70	145
Желтый ЗлСрМ 585 – 110 (7,15% Zn, 5% Ni)	700	Светло-красный	300	20	120	200
Желтый ЗлСрМ 585 – 188	750	Темно-вишневый	450	10	130	200
Оранжевый ЗлСРМ 585 – 90	750	Темно-вишневый	300	10	120	160
Красный ЗлСрМ 585	750	Темно-вишневый	300	15	95	175

5.1.1 Сплав на основе золота 585 пробы «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»

Изобретение может быть использовано при производстве ювелирных украшений. Сплав на основе золота белого цвета 585 пробы содержит компоненты, представленные в таблице 34.

Таблица 34 – Состав сплава

Компоненты сплава	Золото	Палладий	Никель	Цинк	Медь
Сплав	58,5 – 59,0	15,0 – 20,0	10,0 – 14,0	1,5 – 3,0	Ост.

Самым близким аналогом к заявляемому изобретению является золотой сплав белого цвета 585 пробы: ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4 [18]. Известный сплав содержит, мас, %: 58,5 – 59,0 золота, 12,0 – 13,0 никеля, 3,6 – 4,4 цинка и остальное – медь.

Данный сплав обладает низкими коррозионными свойствами, это связано с его неоптимальной структурой. Сплав ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4

квалифицируется как белый, однако, имеет достаточно тусклый цвет со стальным оттенком. [17]

Содержание в заявляемом и известном сплаве такого компонента как золото, находится в одном пределе 58,5 – 59,0, что гарантирует одинаковую пробность.

Различия между известным и заявляемым сплавами в их химическом составе, в заявляемом сплаве присутствует такой компонент, как палладий. Так же сплавы отличаются количественными выражениями остальных металлов.

Введение палладия позволяет повысить коррозионную стойкость сплава белого золота. Именно сочетание в заявляемом сплаве никеля и палладия формирует оптимальную неокисляющуюся коррозионностойкую структуру. Формируется мелкодисперсная структура. Коррозионная стойкость повышается у всей композиции за счет сокращения размера частиц фазы на основе никеля, легированного палладием.

Так же благодаря измельчению структуры происходит увеличение твердости сплава, повышение его износостойкости. Повышение данных свойств позволяет воссоздать при изготовлении яркую блестящую поверхность, которая будет сохранять высокое качество, даже при частой носке ювелирных изделий. Данный сплав не реагирует и не изменяет внешний вид при взаимодействии с выделениями на коже, такими, как испарины. Из данного сплава можно изготавливать: кольца, серьги, кулоны, колъе и другие изделия.

При повышении содержания палладия более 20 мас.% фаза палладия с никелем становится неустойчивой, коррозионные свойства ухудшаются. Однако при введении в сплав палладия менее 15 мас.%, не происходит образования устойчивой к окислению фазы, что также снижает коррозионную стойкость сплава. Кроме того, при понижении процента палладия в сплаве ухудшается цвет сплава, он становится темным.

Влияние никеля на сплав: если количество никеля в сплаве более 14 мас.%, сплав темнеет, приобретает стальной оттенок. Если же содержание никеля менее 10 мас.%, то в сплаве происходит укрупнение структуры сплава, происходит увеличение фазы никеля, легированной палладием. Это приводит к тому, что происходит ускорение коррозионных процессов на участках границ более протяженного размера.

Для того, чтобы получить устойчивую фазу никеля и палладия, необходимо придерживаться концентрации компонентов.

Способ получения заявляемого сплава, согласно [17]: шихтовые материалы в виде золота 99,99, палладия 99,9, никеля, цинка и меди М-00 оплавливали на установке для центробежного литья V77SSV фирмы "Галлони" (Италия) в оксидном тигле путем нагрева и производили отливку ювелирных изделий литьем по выплавляемым моделям. Далее производили очистку поверхности изделия и ее полировку. Затем производилась визуальная оценка

цвета и блеска сплавов, измерялась твердость сплава на твердомере Виккерса при нагрузке 5 кг.

Для того, чтобы провести испытания на коррозионную стойкость, образцы помещали в частично имитирующую пот кожи человека, разбавленную серную кислоту при ее концентрации 1:5, и выдерживали их в течение 1,5 часа. Через данный промежуток времени на поверхности изделий известного сплава появлялись темные коррозионные пятна, площадь которых ($S_{\text{корр.пятна}}$) составляла 9 – 10% от общей площади ($S_{\text{общ.изд}}$) изделия. Изделия же из предлагаемого сплава полностью сохраняли целостную поверхность белого цвета.

Сравнительная характеристика заявляемого сплава и аналогов представлена в таблице 35.

Таблица 35 – Составы и свойства заявляемого и известных сплавов

№ п/п	Сплав	Химический состав сплава, массовая доля компонентов, %					Физические и потребительские свойства сплавов					
		Зл	Пд	М	Н	Ц	Коррозионная стойкость, ($S_{\text{корр.пятна}} / S_{\text{общ.изд}}$) %	Износостойкость, НУ, кгс/мм ²	Состояние поверхности			
									Цвет	Устойчивость	Блеск	
1	Заявляемый	ЗлПдМНЦ	58,5	17,0	11,0	10,5	3,0	0	205	Белый, близкий к платине	есть	есть
2		ЗлПдМНЦ	58,5	18,0	12,0	10,0	1,05	0	208	Белый, близкий к платине	есть	есть
3	Известный	ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4	58,5	–	25,5	12,0	4	10	170	Белый, стальной оттенок	нет	нет
4		ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4	58,5	–	24,9	13,0	3,6	9	170	Белый, стальной оттенок	нет	нет

Согласно результатам таблицы 35, заявленный сплав демонстрирует отсутствие коррозии в достаточно жестких условиях, когда в то же время известный сплав такие свойства не показывает. Еще одним преимуществом отсутствия коррозии является то, что сплав не будет тускнет при носке, это

связано с тем, что палладий и никель образуют неокисляющуюся фазу с высокой коррозионной стойкостью.

Если сравнивать такой показатель, как твердость, то у заявляемого сплава, она в 1,2 раза выше, чем у известного аналога. Это свойство сплава определяет износостойкость изделий. Это значит, что достаточно дорогостоящие украшения с использованием бриллиантов смогут служить достаточно долго, демонстрируя свои неизменные достоинства, первично привнесенные сплавом.

В результате полученный сплав обладает всем комплексом технологических свойств для изготовления изделий. При нагреве изделия под пайку и последующим его охлаждением не происходит растрескивания сплава, что в свою очередь позволяет снизить количество бракованных изделий.

Сплав, разработанный [17] позволяет изготавливать высокохудожественные ювелирные изделия, которые имеют высокую коммерческую ценность.

5.1.2 Сплав на основе золота 585 пробы «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова»

Задача, которую поставили перед собой разработчики сплава [19] – это создание нового белого сплава на основе золота 585 пробы, который имеет повышенный уровень механических и потребительских свойств.

Сплав, согласно [19] содержит следующие компоненты: золото, палладий, медь и цинк, рутений и серебро. Химический состав сплава показан в таблице 36.

Таблица 36 – Химический состав заявленного сплава

Компоненты сплава	Золото	Палладий	Медь	Цинк	Рутений	Серебро
Сплав	58,5 – 59,0	10,0 – 11,0	8,4 – 9,0	1,5 – 1,6	0,001 – 0,01	Ост.

В данном сплаве происходит замена никеля на палладий, при содержании палладия в пределах 10,0 – 11,0 мас.% повышается коррозионная стойкость сплава, и палладий обеспечивает необходимую цветовую гамму. Большее содержание палладия (более 11%) в сплаве является не рентабельным, ввиду увеличения стоимости сплава.

Медь в пределах 8,4 – 9,0 % обеспечивает необходимую пластичность сплава, понижает его температуру плавления, и позволяет достичь высокое сопротивление разрыву.

Содержание цинка в пределах 1,5 – 1,6 мас.% снижает температуру плавления, а при повышении содержания цинка происходит снижение пластичности сплава.

Рутений в пределах 0,001 – 0,010 мас.%, является модифицирующей добавкой. Благодаря ему возможно получить мелкозернистую структуру, с размерами зерен в пределах 5 – 10 мкм. Рутений так же повышает пластичность сплава, и позволяет выравнить свойства сплава по длине литой заготовки. Увеличение содержания рутения свыше 0,010 нецелесообразно, так как таким образом увеличивается стоимость сплава, а модифицирующий эффект не наблюдается.

Остальной добавкой в сплаве является серебро. Оно повышает такой показатель как пластичность, придает сплаву мягкость, ковкость, а также снижает температуру плавления.

Заявляемый сплав характеризуется комплексом повышенных механических свойств и мелкозернистой структурой, а также обладает более высокими технологичными свойствами. Данный сплав можно использовать при производстве ювелирных изделий такими методами, как обработка давлением и литьем.

Способ изготовления заявляемого сплава заключается в нижеизложенном. Первоначально происходит прямое сплавление следующих компонентов в индукционной печи: золото, серебро, палладий, медь и цинка. Сплавление производится при температуре 1100°C под слоем флюса в защитной атмосфере.

Далее сплав выливают в печь-миксер установки непрерывного литья, в фильеру которой вставлялась затравка из того же сплава.

Добавление модифицирующих добавок происходит в расплав перед литьем. Заготовка получается в виде прутка диаметром 8 мм. Она поступает на приемный барабан. Состав сплава контролируют с помощью количественного химического анализа.

Для того, чтобы изучить деформируемость полученных слитков, их обрабатывают с помощью сортовой прокатки с применением промежуточных отжигов. После процесса отжига заготовку подвергают волочению на стане барабанного типа. Диаметр проволоки после волочения составляет 0,25 – 0,3 мм. Полученную проволоку далее отжигают в проходной печи и направляют на цековязание.

Для того, чтобы определить временное сопротивление разрыву использовалась разрывная машина типа *H5KS*. Структуру образцов сплава на всех этапах термической и механической обработки анализировали с помощью металлографических методов исследования, а твердость измеряли посредством цифрового микротвердомера *DM8* по Виккерсу.

В таблице 37 приведены химический состав заявляемого и известных сплавов.

Таблица 37 – Составы заявляемого и известных сплавов

№	Сплав	Химический состав сплава, массовая доля компонента, %						
		Золото	Палладий	Медь	Цинк	Рутений	Никель	Серебро
1	Заявляемый	58,5	10,0	8,4	1,5	0,001	–	Ост.
2	Заявляемый	59,5	11,0	9	1,6	0,01	–	Ост.
3	Известный [17]	58,5	17,0	11,0	3,0	–	10,5	–
4	Известный	58,5	–	ост	4,4	–	12,5	–

В таблице 38 приведены свойства заявляемого и известных сплавов.

Таблица 38 – Свойства заявляемого и известных сплавов

№	Сплав	Микротвердость HV, кг/мм ²	Временное сопротивление разрыву, σ_b , МПа	Относительное удлинение, δ , %	Размер зерна, мкм
1	Заявляемый	241,6	532,9	35,0	5 – 10
2	Заявляемый	248,2	525,0	32,0	5 – 10
3	Известный [17]	205	–	–	100 – 200
4	Известный	172	513,3	28,2	100 – 200

Микроструктура заявляемого сплава, и сплава аналога представлена на рисунке 12. Из рисунка видно, что в сплаве 1 с рутением однородная мелкая структура мелкая с дендритными кристаллами компактной формы. Данная структура прослеживается по всей длине и сечению слитка.

Сплав 4, являющийся аналогом к данному изобретению крупнодендритное строение. Строение зерен обладает значительной химической неоднородностью (дендритной ликвацией), разделяющей твердый раствор на области, обогащенные компонентами, в разной степени понижающими температуру плавления сплава.

Сравнивая эти сплавы, можно утверждать, что введение в сплав такого компонента, как рутений, оказывает положительное влияние на структуру, изменяя размеры и форму дендритных ячеек.

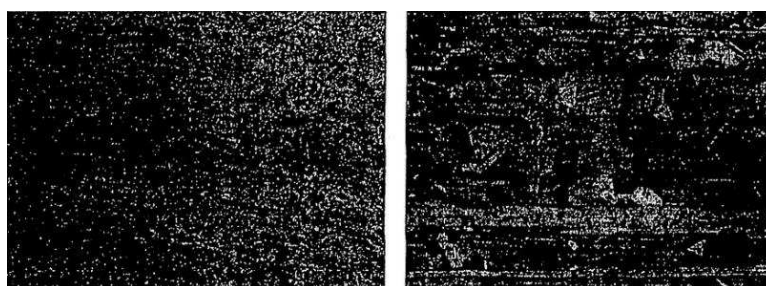


Рисунок 12 – Характерная структура деформирования полуфабрикатов после отжига при увеличении (x320) для сплава 1 (а) и сплава 4 (б)

Заявляемый сплав [19] имеет улучшенные потребительные и технологические свойства, а также усовершенствованные механические свойства. [19]

5.2 Сравнительный анализ сплавов на основе золота

В ювелирном производстве чаще всего используется желтое золото. Для изменения цвета сплава в него добавляют различные компоненты.

Таблица 39 – Влияние компонентов сплава на цвет золота

Компонент	Получаемый цвет, оттенок
Серебро	Зеленовато-желтый, белый
Медь	Красный
Никель	Белый
Цинк	Желтый
Палладий	Белый
Платина	Белый
Железо	Синий
Кадмий	Зеленый
Алюминий, кобальт, палладий	Лиловый

Белое золото используется в изделиях с бриллиантами. Красное золото используют для создания контраста с белым золотом. Зеленый цвет золота придает изделию эффект старины.

Сплавы на основе благородных металлов классифицируют по пробам, т.е. по процентному содержанию в них основного металла. Различают сплавы золота, согласно [30] следующих проб: 958, 917, 750, 585, 375, 333.

Будем проводить сравнение сплавов белого золота, чтобы в дальнейшем провести сравнение со сплавами платины. Для того, чтобы получить сплав необходимого цвета в него необходимо добавить компоненты, например, такие как: палладий, никель, платина, серебро.

Согласно [13] сплавы белого золота вынесены в таблицу, так же сюда добавлены разработанные сплавы [17] и [19].

Таблица 40 – Химический состав сплавов белого цвета на основе золота

Марка белого золота	Золото	Серебро	Медь	Палладий	Цинк	Кадмий	Никель	Рутений
ЗлСрПд 585 – 225 – 160	58,5 – 59	25,0 – 26,0	–	Ост.	–	–	–	
ЗлСрПдЦ 585 – 287 – 100	58,5 – 59	28,2 – 29,2	–	9,5 – 10,5	Ост.	–	–	
ЗлСрПдКд 585 – 280 – 100	58,5 – 59	27,5 – 28,5	–	9,5 – 10,5	–	Ост.	–	

Продолжение таблицы 40 – Химический состав сплавов белого цвета на основе золота

Марка белого золота	Золото	Серебро	Медь	Палладий	Цинк	Кадмий	Никель	Рутений
ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4	58,5 – 59	–	Ост.	–	4	–	12,5	
ЗлНЦМ 750 – 7,5 – 2,5	75,0 – 75,5	–	Ост.	–	2,1 – 2,9	–	7,0 – 8,0	
ЗлСрПдНКд 750 – 90 – 85 – 4	75,0 – 75,5	8,5 – 9,5	–	8,5 – 9,5	–	Ост.	3,5 – 4,5	
ЗлСрПдН 750 – 70 – 140	75,0 – 75,5	6,5 – 7,5	–	13,5 – 14,5	–	–	Ост.	
ЗлСрПдН 750 – 90 – 140	75,0 – 75,5	8,5 – 9,5	–	13,5 – 14,5	–	–	Ост.	
ЗлСрПд 750 – 100 – 150	75,0 – 75,5	9,5 – 10,5	–	Ост.	–	–	–	
ЗлСрНЦ 750 – 150 – 7,5	75,0 – 75,5	14,5 – 15,5	–	–	Ост.	–	7,0 – 8,0	
Сплав [17] №1	58,5	–	11,0	17,0	3,0	–	10,5	
Сплав [17] №2	58,5	–	12	18,0	1,05	–	10,0	
Сплав [19] №1	58,5	Ост.	8,4	10,0	1,5			0,001
Сплав [19] №2	59,5	Ост.	9,0	11,0	1,6			0,01

Рассмотрим влияние компонентов на сплавы золота.

Таблица 41 – Влияние легирующих компонентов на сплавы золота

Легирующий компонент	Положительное влияние	Отрицательное влияние
Серебро	Придает сплаву мягкость, ковкость, понижает температуру плавления, повышает пластичность	
Медь	Повышает твердость, сохраняя ковкость и тягучесть, понижает температуру плавления	Понижает антикоррозионные свойства, при большом содержании поверхность темнеет, понижается пластичность
Палладий	Повышает пластичность, улучшает блеск, улучшает технологические свойства, придает высокую ковкость, повышает коррозионную стойкость	Повышает температуру плавления

Продолжение таблицы 41 – Влияние легирующих компонентов на сплавы золота

Легирующий компонент	Положительное влияние	Отрицательное влияние
Цинк	Улучшает технологические свойства, снижает температуру плавления, повышает жидкотекучесть	При повышенном содержании снижает пластичность
Кадмий	Понижает температуру плавления	
Никель	Повышает твердость	Ухудшается возможность обработки
Рутений	Обеспечивает мелкозернистую структуру, повышает пластичность	

На рисунке 13 представлена диаграмма влияния различных компонентов на прочность золотых сплавов. Отсюда видно, что при добавлении в сплав кобальта, никеля, платины больше всего повышается прочность. Легирование сплавов серебром оказывает наименьшее влияние на прочностные свойства золотых сплавов.

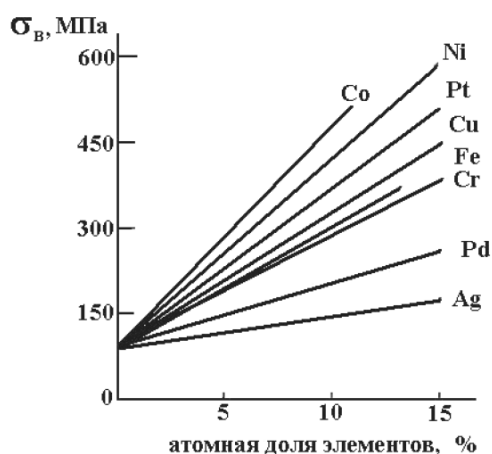


Рисунок 13 – Влияние различных металлов на прочность золотых сплавов

Далее перейдем к рассмотрению диаграмм состояния различных систем. Первая – диаграмма состояния серебро – золото продемонстрирована на рисунке 14.

Данные сплавы представляют собой непрерывный ряд твердых растворов этих металлов друг в друге. [31] Между серебром и золотом образуется неорганическая растворимость в твердом состоянии.

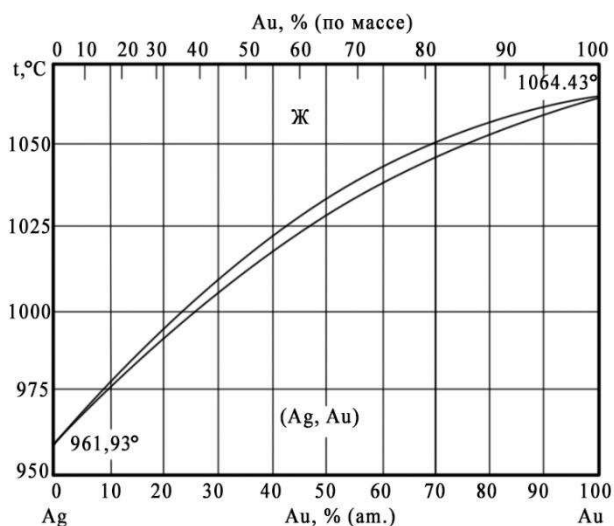


Рисунок 14 – Диаграмма состояния системы серебро – золото

Следующая система золото-медь, рисунок 15. Данные сплавы представляют 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 $AuCu$. [31] Это обуславливает уменьшение пластичности сплавов, что приводит к образованию трещин при процессе прокатки. Чтобы улучшить обрабатываемость таких сплавов необходимо их подвергнуть закалке в воде.

Компоненты данной системы золото-медь неограниченно растворимы в жидком состоянии.

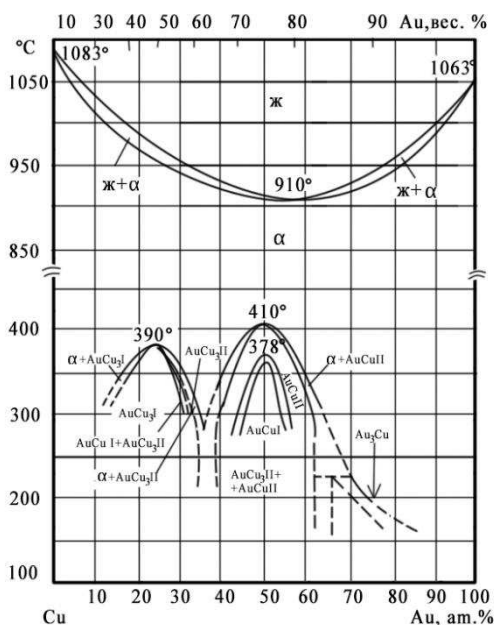


Рисунок 15 – Диаграмма состояния системы медь – золото

Система золото – палладий, рисунок 16. Данные металлы неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии.

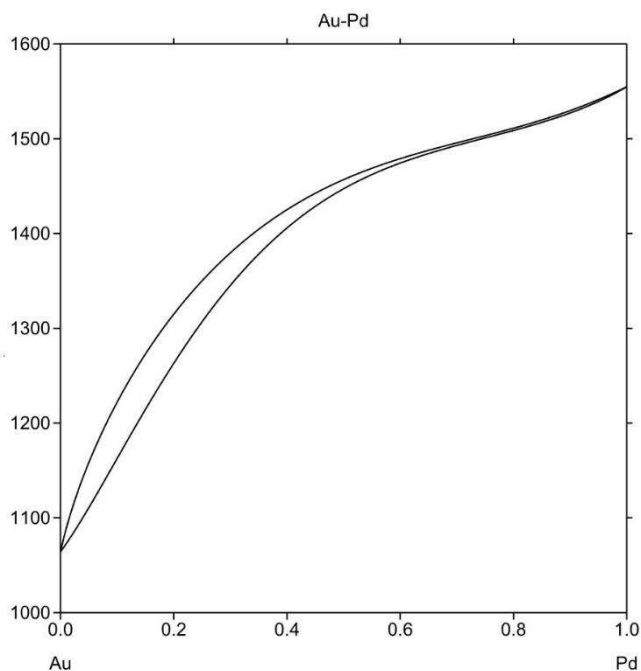


Рисунок 16 – Диаграмма состояния системы золото – палладий

Система золото – цинк, рисунок 17. При кристаллизации системы образуются твердые растворы на основе исходных компонентов и несколько промежуточных фаз.

При добавлении 5% цинка чистое золото образует хрупкое соединение Au_3Zn . При добавлении цинка золото приобретает желтоватый оттенок. Однако, при введении цинка в сплавы белого золота тройной системы $Ag - Cu - Ni$, сплав становится технологичнее, снижается его температура плавления, уменьшается твердость. [31]

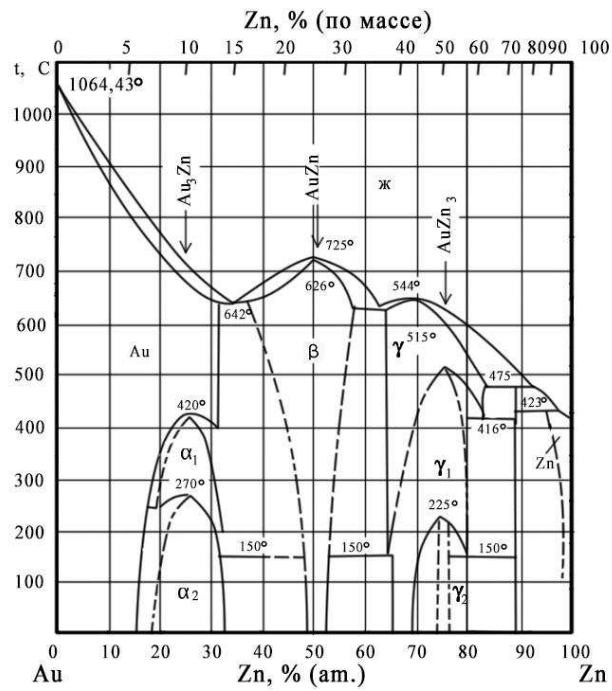


Рисунок 17 – Диаграмма состояния системы золото – цинк

Система золото – кадмий, рисунок 18. В твердом состоянии золото может растворить до 20% кадмия. При введении в сплав цинка и кадмия у сплава значительно изменяется температура плавления, она становится ниже. При добавлении в сплав 4% Zn и 20% Cd происходит образование окислов (при открытой плавке и разливке на воздухе). Данные окислы прочной пленкой покрывают слиток и при деформации приводят к шиферному излому. [31]

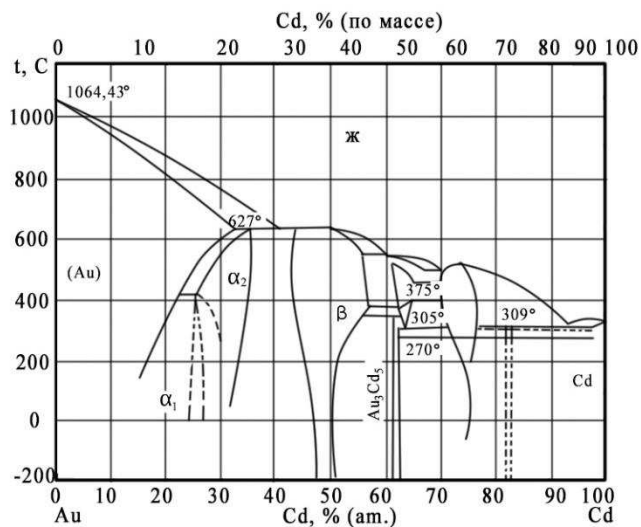


Рисунок 18 – Диаграмма состояния системы золото – кадмий

Система золото – никель, рисунок 19. Сплавы рассматриваемой системы при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Никель и золото обладают неограниченной растворимостью в твердом состоянии при высоких температурах, а также неограниченной растворимостью в жидком состоянии. [31]

Диаграмма состояния золото – никель характеризуется расслоением с образованием одной из фаз, богатой никелем. [17]

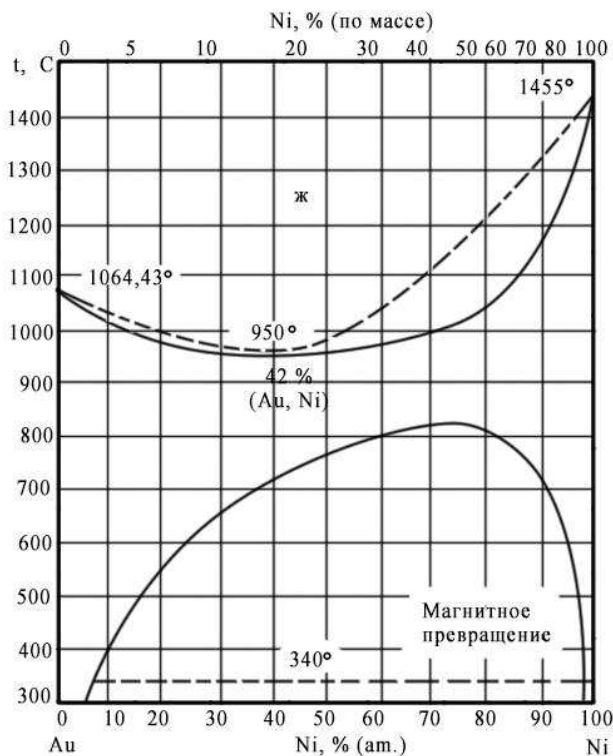


Рисунок 19 – Диаграмма состояния системы золото – никель

Таблица 42 – Сравнение свойств сплавов белого цвета на основе золота 585 пробы

Сплав	Характеристика		
	Износостойкость	Твердость HV, кгс/мм ²	Цвет
[17] №1	205	204	Белый, близкий к платине
[17] №2	208	204	Белый, близкий к платине
ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4	170	170	Белый, стальной оттенок
[19] №1		241,6	Белый, близкий к платине
[19] №2		248,2	Белый, близкий к платине

Сплав ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4 является самым близким к изучаемым сплавам. Цвет этого сплава белый с серым, стальным оттенком. Данный сплав

не обладает высокой коррозионной стойкостью из-за неоптимальной структуры – в его составе присутствуют свободные фазы никеля, который обладает высокой окислительной способностью.

Сплав [17] обладает более высокой коррозионной стойкостью, это вызвано формированием неокисляющейся дисперсной структуры при введении никеля и палладия. Измельчение структуры сопровождается увеличением твердости сплавов [17], что в свою очередь увеличивает износостойкость изделий. Это позволяет использовать дорогостоящие украшения достаточно долго, так как они будут меньше всего подвергаться механическим повреждениям. Данный сплав имеет качественный белый блеск.

Сплав [19] имеет белый свет, улучшенные механические и потребительские свойства. Данный сплав имеет более равномерную структуру, обладает высокими технологическими свойствами.

5.3 Сплавы на основе платины

Свойства некоторых сплавов на основе платины приведены в таблице 43 и 44. [12]

Таблица 43 – Свойства сплавов на основе платины

Марка	Расчетная плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °С	Твердость, кг/мм ²	
			Твердый	Мягкий
ПлИ 900 – 100	21,54	1790 – 1800	145	80
ПлМ 900	18,2	1650 – 1700	335	155
ПлИ 950 – 50	21,50	1790 – 1800	145	75
ПлПд 950 – 50	20,66	1700 – 1750	150	65
ПлВд 950 – 50	20,70	1800 – 1825	195	80
ПлМ 950	20,05	1700 – 1730	275	122

Таблица 44 – Физико-механические свойства сплавов на основе платины

Обозначение	Состав, % массы		Плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °С	Твердость по Бринеллю, НВ	σ_b на растяжение, МПа	δ , %
	Pt	Прочие металлы					
Pt/Cu960	96	4 (Cu)	20,3	1745 – 1730	110	363	25
Pt/Co950	96	5 (Co)	20,2	1740 – 1730	130	–	–
Pt/Ir800	80	20 (Ir)	21,7	1830 – 1815	190	–	–
Pt/Pd960	96	4 (Pd)	20,8	1760 – 1750	55	314	69
Pt/Au950	95	5 (Au)	21,0	1740 – 1670	95	334	18
Pt/Rh950	95	5 (Rh)	20,7	1830 – 1810	70	235	44
Pt/Ir950	95	5 (Ir)	21,5	1800 – 1780	80	226	40

5.3.1 Сплав платины 585 пробы «Алмаз-Холдинг»

В 2016 году ювелирная компания «Алмаз-холдинг» запатентовала изготовление ювелирных изделий из 585-й пробы: платина и палладий.

«Это – ювелирные металлы XXI века, я уверен. В той же Японии ювелирные изделия сделаны в основном из платины. Это мода к нам тоже придет. И я горжусь, что компания начала выпускать легкие красивые, изящные ювелирные изделия 585-й пробы платины», – так говорит президент компании Флун Гумеров.

Согласно данным проба была внесена в перечень ювелирных проб Постановлением Правительства РФ №394 от 06 мая 2016 года.

«Алмаз холдинг» запатентовали свое изобретение, состав и способ изготовления сплава платины 585 пробы, который можно использовать в ювелирной промышленности. Согласно их разработке, состав сплава указан в таблице 45.

Таблица 45 – Состав сплава платины 585 пробы

Металлы	Платина	Медь	Кобальт	Родий	Палладий	Иридий
Сплав	58,0 – 59,0	36,0 – 35,5	5,0 – 4,8	0,7 – 0,5	0,29 – 0,1	0,01 – 0,1

Коснемся способа изготовления сплава, который был разработан ювелирной компанией «Алмаз-холдинг». Он заключается в том, что сначала готовят первый расплав чистых металлов заявленного состава в первой плавильной камере. Одновременно с этим процессом во второй плавильной камере готовят – второй расплав указанного состава из отработанных оборотных металлов с добавлением в расплав, мас. % родий 0,7 – 0,5, палладий 0,29 – 0,1 и иридий 0,01 – 0,1.

Расплавы металлов готовят путем размещения соответствующих компонентов в холодные тигли, помещения их в плавильную камеру. В камере создается вакуум, далее происходит разогрев компонентов обоих сплавов до их плавления в течение интервала времени от 40 до 120 сек при температуре 1700–1900°C.

Далее расплав, который был получен во второй камере необходимо очистить от примесей. Затем очищенный расплав смешивают с первым расплавом. Получившуюся жидкую консистенцию вливают в формы опоки (температура опок составляет 800 – 900°C), выдерживают в течение 180 – 600 сек до момента получения отвержденного сплава. Затем сплав охлаждают до полного остывания, не вынимая из опок, при температуре окружающего воздуха 15 – 30°C.

Влияние компонентов на сплав. Родий используется в сплаве для получения идеального белого оттенка, он уменьшает желтый оттенок, который дает медь. Это позволяет достичь требуемой чистоты сплава.

Палладий оказывает влияние так же на цвет сплава, добавляя ему белизны, а также придает пластичность, что влияет при штамповке заготовок

ювелирных изделий из сплава. Повышая пластичность сплава облегчается процесс деформации заготовок. Легче производить: волочение, вязку, штамповку изделий.

Иридий, как и другие два компонента, добавляет сплаву блеска и белизны. Однако иридий оказывает еще одно немаловажное влияние: он уплотняет сплав. Уплотнение сплава позволяет добиться исключительной чистоты полировки поверхностей, создать заданную степень блеска изделию, повысить потребительские качества изделия с точки зрения привлекательности.

Кобальт оказывает следующее влияние на сплав: повышает твердость и упругость сплава. Так же кобальт придает сплаву лучшую текучесть при температурах выше 1200°C.

Введение меди в платиновый сплав, позволяет улучшить текучесть при литье, твердость и облегчить удельный вес сплава.

В результате сплав [14] обладает повышенными качественными характеристиками, легко обрабатывается.

Сплав можно использовать при изготовлении таких изделий, как: часы, сувениры, посуда, столовые приборы, церковные украшения. [14]

5.3.2 Сплав платины «Карат-платинум»

Сплав, согласно [15] может быть использован для изготовления таких изделий, как: кольца, цепочки, серьги, браслеты для часов, часовые корпуса и другие ювелирные изделия. Было разработано два платиновых сплава, химический состав отображен в таблице 46.

Таблица 46 – Химический состав сплавов

Металлы	Платина	Кобальт	Медь
Сплав 1	55 – 63	2 – 10	27 – 43
Сплав 2	70 – 79,5	2 – 10	10,5 – 28

Разработанные сплавы имеют превосходные механические и оптические свойства. В таблице 47 представлены значения механических свойств сплавов.

Таблица 47 – Механические свойства сплавов

Твердость по Виккерсу при нагрузке 10 кгс в отожженном состоянии, HV	σ_b на растяжение, Н/мм ²	δ , %
130 – 210	450 – 800	20

Согласно [15] разработанный сплав может дополнительно включать в себя от 0,001 до 2 мас.% такие металлы, как рутений, иридий, палладий. Палладий оказывает положительное влияние на цвет сплава, иридий и рутений добавляют для повышения твердости сплава.

Так же заявляемый сплав может дополнительно содержать от 0,001 до 2 мас.% индий и галлий. Эти металлы улучшают дисперсионное твердение сплава.

Для получения сплава [15] используют высокотемпературное плавление, при применении индукционного плавильного оборудования. Плавку необходимо производить в вакууме, либо в атмосфере инертного газа, это связано с тем, что платина легко насыщается элементами.

Для того, чтобы получить мелкозернистую структуру сплав выливают в воду, затем высушивают.

Плавку разработанного сплава [15], необходимо проводить в тиглях. Для малых быстрых плавов используются тигли из оксида кремния, для больших медленных плавов необходимо применять тигли из диоксида циркония.

Для улучшения механических свойств сплава его можно подвергнуть холодной прокатке или отжигу.

Отжиг производится в печи (насыщенной защитным газом), либо на горелке. Температура отжига определяют исходя из содержания платины, а также точки плавления сплава.

Защитным газом являются: любой инертный газ (аргон, азот, их смеси); газы-антиоксиданты (водород, монооксид углерода, или «формир-газ» или газ «расщепленного аммония» (азот с небольшим содержанием водорода).

Разработанный сплав можно повторно подвергать отжигу, тепловой обработке или старению. [15]

5.4 Сравнительный анализ сплавов на основе платины

В данной подглаве будет проведено сравнение ювелирных сплавов на основе платины [30], [14], [15].

Таблица 48 – Химический состав сплавов на основе платины

Марка сплава	Платина	Медь	Кобальт	Родий	Палладий	Иридий
ПлМ900	90,0 – 95,0	Ост.	–	–	–	–
ПлМ950	95,0 – 95,5	Ост.	–	–	–	–
ПлПд950 – 50	95,0 – 95,5	–	–	–	Ост.	–
ПлИ 950 – 50	95,0 – 95,5	–	–	–	–	Ост.
Сплав [14]	58,0 – 59,0	35,5 – 36,0	4,8 – 5,0	0,5 – 0,7	0,1 – 0,29	0,01 – 0,1
Сплав [15] №1	55 – 63	24 – 43	2 – 10	–	–	–
Сплав [15] №2	70 – 79,5	10,5 – 28	2 – 10	–	–	–
Сплав [15] №3	58,6	37,3	4,1	–	–	–

Разберемся с влиянием компонентов на данные сплавы

Таблица 49 – Влияние компонентов на сплавы платины

Компонент	Положительное влияние	Отрицательное влияние
Медь	Улучшение текучести, облегчение удельного веса, понижает температуру плавления, сохраняет мягкость и пластичность, повышает износостойкость	Придает оттенок желтизны
Кобальт	Повышает упругость, при температурах свыше 1200°C придает лучшую текучесть	Повышает твердость
Родий	Придает белизну, блеск	
Палладий	Придает эффект белизны, повышает пластичность	
Иридий	Придает эффект блеска, белизны, уплотняет сплав	Содержание иридия 5% повышает температуру плавления, твердость

Далее перейдем к рассмотрению диаграмм состояний платины и компонентов. Первая диаграмма медь – платина, рисунок 20. Сплавы медь – платина при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов. В твердом состоянии данной системы образуются упорядоченные структуры в широком интервале концентраций при температурах ниже 645 и 812°C.

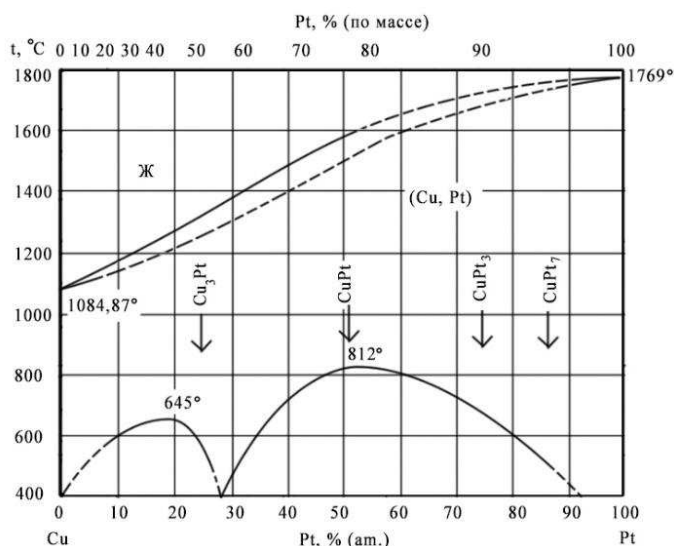


Рисунок 20 – Диаграмма состояния системы медь – платина

Следующая диаграмма состояния платина – кобальт, рисунок 21. В данной системе существует непрерывная растворимость исходных компонентов.

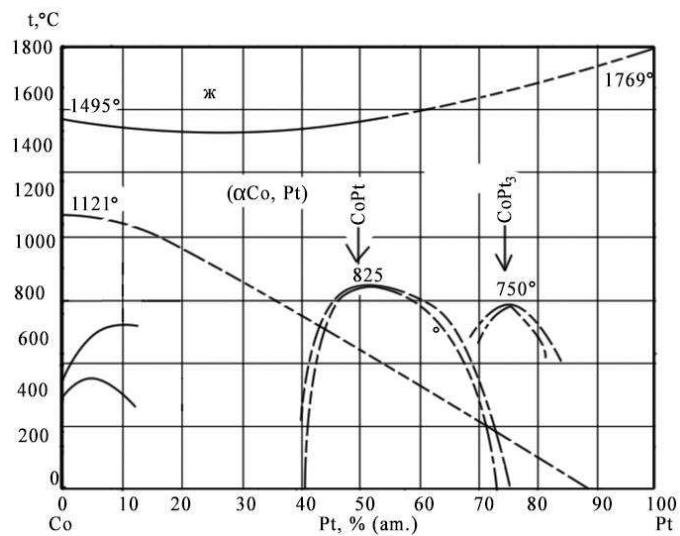


Рисунок 21 – Диаграмма состояния кобальт – платина

Далее рассмотрим систему платина – родий. Данные компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов. Также, как и в других системах платиноидов происходит распад твердых растворов при температуре 780°C.

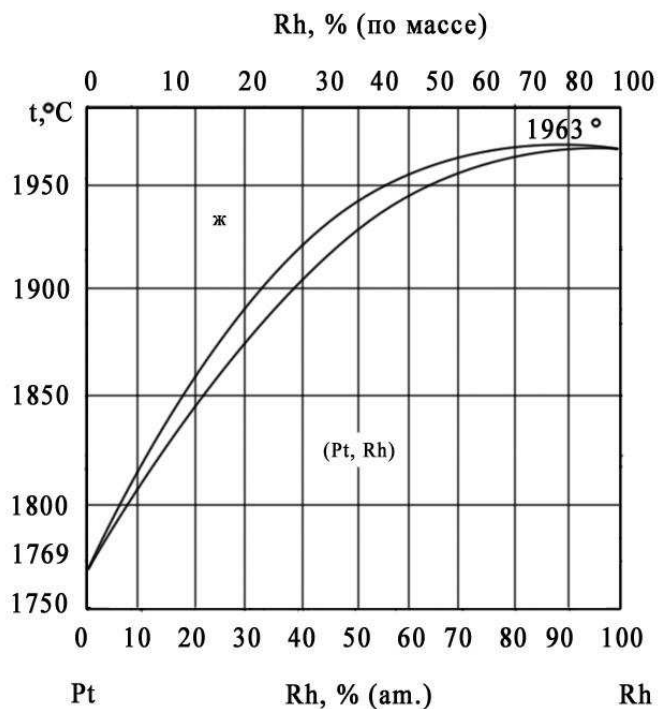


Рисунок 22 – Диаграмма состояния платина – родий

В следующей системе платина – палладий образуются непрерывные твердые растворы, рисунок 23. Так же присутствует несмешиваемость в твердой фазе при температуре 770°С.

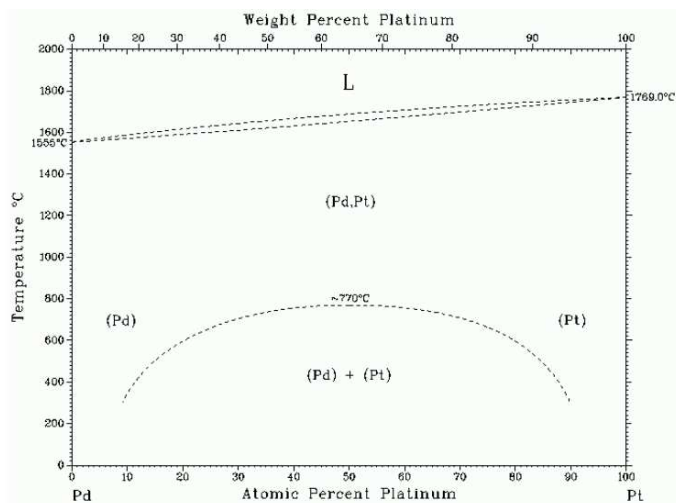


Рисунок 23 – Диаграмма состояния палладий – платина

Заключительная диаграмма состояния платина – иридий рисунок 24. Данные сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. При понижении температуры происходит распад твердых растворов с образованием двухфазной области большой протяженности.

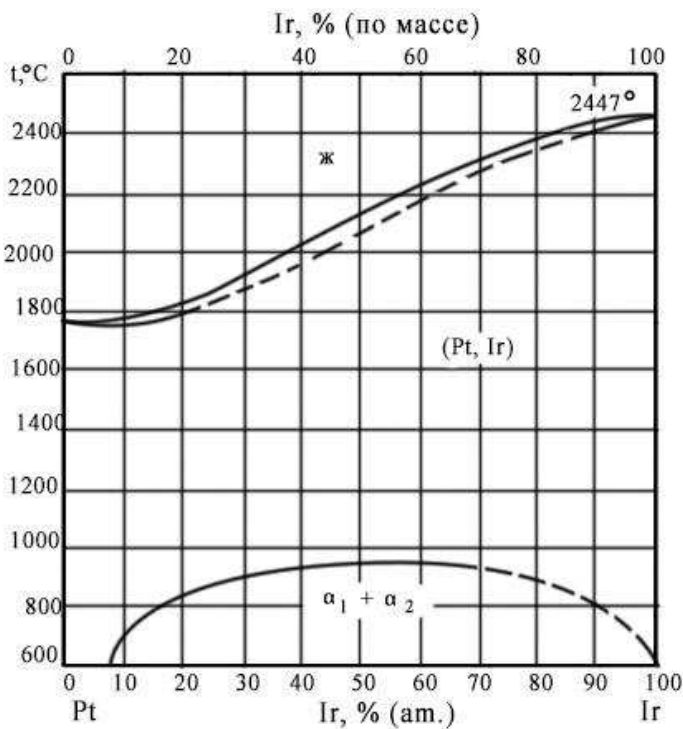


Рисунок 24 – Диаграмма состояния иридий – платина

Далее сравним показатели механических свойств сплавов на основе платины.

Таблица 50 – Сравнение свойств сплавов на основе платины

Сплав	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Твердость по Виккерсу, НV		σ_B на растяжение, Н/мм ²	δ , %
			твердый	мягкий		
ПлМ900	1650 – 1700	18,82	335	155	363	25
ПлМ950	1700 – 1730	20,15	275	122	320 – 800	>30
ПлПд950 – 50	1700 – 1750	20,66	150	65	216	23
ПлРд 950 – 50	1800 – 1825	20,70	195	80	235	44
ПлИ 950 – 50	1790 – 1800	21,50	145	75	226	40
Сплав [15] №3	1360 – 1410	13,6	300	170	650 – 1000	>30

Согласно данной таблице составим наглядные диаграммы. Диаграмма на рисунке 25 – показывает плотность изучаемых сплавов, на рисунке 26 – твердость, на рисунке 27 – прочность при растяжении, диаграмма 7 – относительное удлинение, на рисунке 28 – температура плавления.

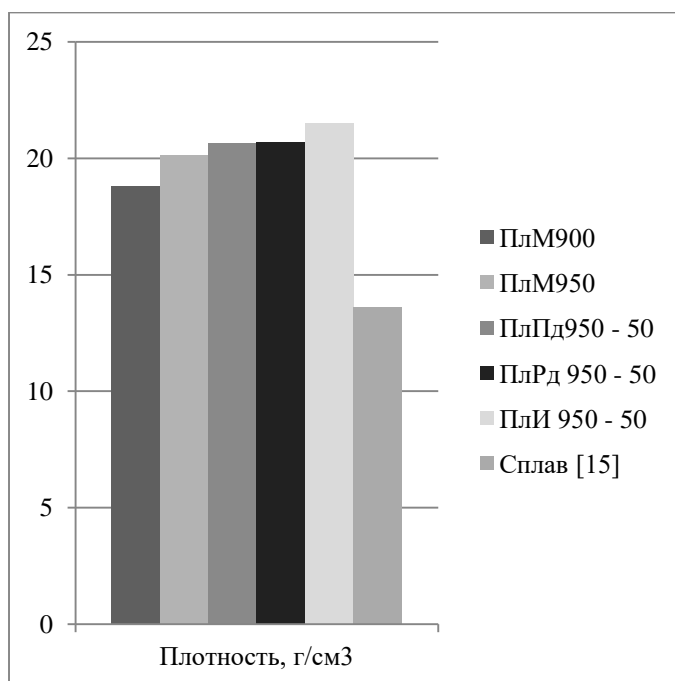


Рисунок 25 – Значения показателей плотности изучаемых сплавов

Согласно данной диаграмме, можно сделать вывод, что самым легким из сплавов является сплав [15], это связано с самым с тем, что содержание платины в нем самое минимальное. В сравнении с ювелирными изделиями,

выполненными из платины высокой пробы с содержанием платины 95,0%, платиновый сплав [15] с содержанием платины меньше в 1,62 раза позволяет использовать данный сплав при производстве легких, тонких, ажурных изделий. Удельный вес изделий из такого сплава ниже, соответственно и стоимость снижается, а доступность увеличивается.

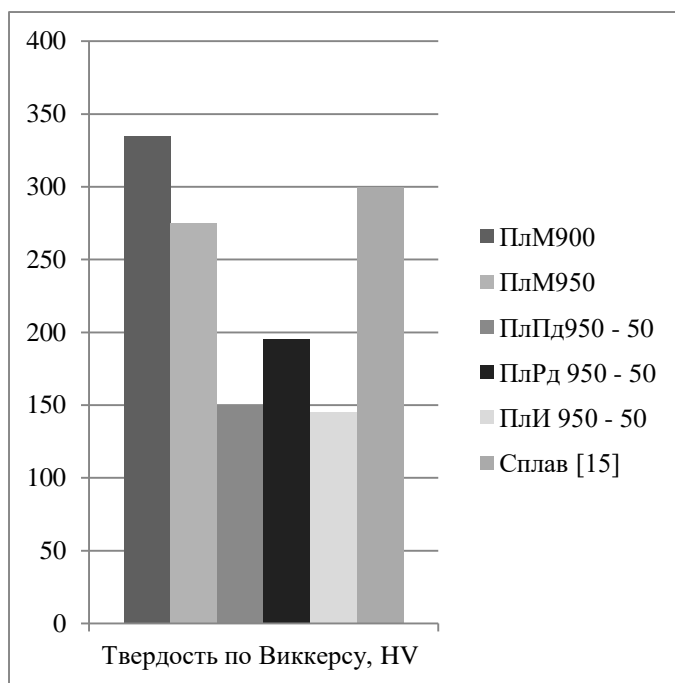


Рисунок 26 – Значения показателей твердости изучаемых сплавов

Согласно рисунку 26, видим, что сплав [15] обладает не самым максимальным значением твердости. Однако, он является достаточно твердым, чтобы не вызывать затруднений при полировке и закрепке камней. Благодаря достигнутому оптимальному показателю твердости изделия из сплава [15] изделию проще придать окончательный внешний вид.

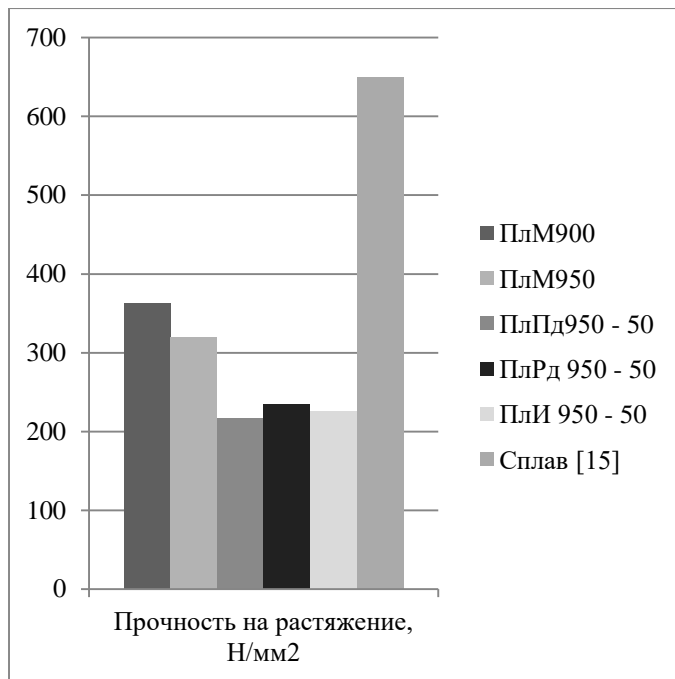


Рисунок 27 – Значения показателей прочности изучаемых сплавов

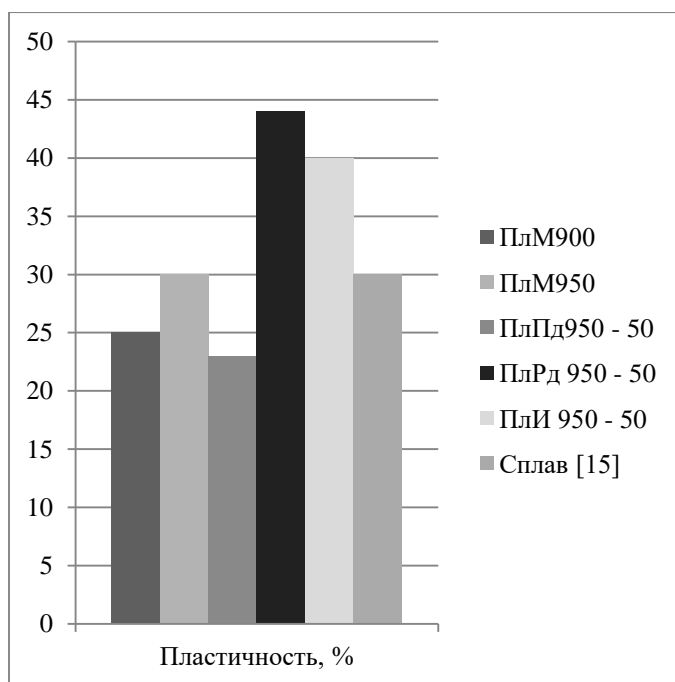


Рисунок 28 – Значения показателей пластичности изучаемых сплавов

Прочность и пластичность сплава являются одними из основных механических свойств. Согласно диаграммам, на рисунках 27 и 28, прочность на растяжение сплава [15] значительно превосходит известные сплавы, пластичность сплава достигает оптимального значения. Данное свойство позволяет легко обрабатывать изделия из полученного материала.

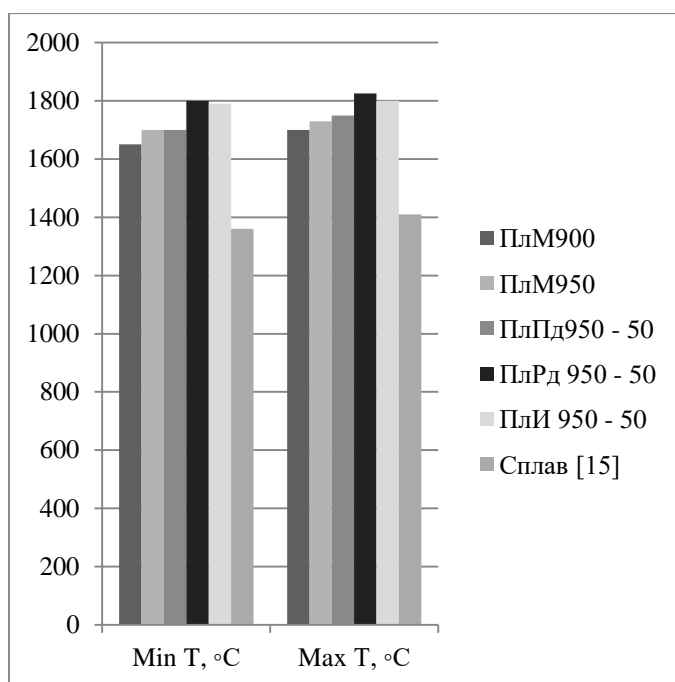


Рисунок 29 – Значения показателей температуры плавления изучаемых сплавов

Согласно диаграмме, на рисунке 29, видим, что сплав согласно изобретению [15] имеет самую низкую температуру плавления из исследуемых сплавов. Из-за относительно низкой температуры, изделия из данного материала проще отливать. Применяя сплав такой температуры, используются более низкие температуры формы, это в свою очередь снижает степень дефектности из-за усадочной пористости, растрескивания огнеупорной смеси для изготовления форм, примесей и включений, которые возникают более часто при более высоких температурах.

Вывод: ювелирный сплав [15] с низким содержанием платины не уступает сплавам более высокой пробы. Он сочетает в себе хорошую механическую прочность и технологичность, а также высокие оптические свойства. Цвет данного сплава так же является таким, что из него можно изготавливать высококачественные ювелирные изделия, он не имеет желтизны и не отличается от типичного «платинового цвета» сплава Пт950. Данный сплав не содержит другие драгоценные металлы, такие, как палладий и иридий, нежели сплав [14], и является более экономически выгодным, т.к. данные металлы относительно дорогостоящие. Сплав [15] имеет улучшенную твердость, технологичность, литейные качества, деформируемость, износостойкость, абразивные свойства и устойчивость к коррозии. Композиция платинового сплава выглядит так же, как 95%-ная платина, однако является более легкой, имеет меньшую плотность и поэтому является менее дорогостоящей при производстве.

5.5 Сравнительная характеристика сплавов белого золота и платины

Для того, чтобы провести сравнение сплавов белого цвета на основе золота и платины обратимся к главам 5.2 и 5.4. Сравнительная характеристика белого золота и платины [15] приведены в таблице 51.

Таблица 51 – Сравнительная характеристика белого золота разных сплавов и сплава платины

Сплав	Химический состав, %	Расчетная плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °С	Твердость HV, кгс/мм ²		Цвет
				Твердый	Мягкий	
ЗлСрПд 585 – 225 – 160	Au 58,5 – 59 Ag 25,0 – 26 Pd ост	14,76	1175 – 1220	175	75	Белый
ЗлСрПдЦ 585 – 287 – 100	Au 58,5 – 59 Ag 28,2 – 29,2 Pd 9,5 – 10,5 Zn ост.	14,31	1150 – 1180	160	70	Белый
ЗлСрПдКд 585 – 280 – 100	Au 58,5 – 59 Ag 27,5 – 28,5 Pd 9,5 – 10,5 Cd ост.	14,60	1160 – 1190	140	110	Белый
ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4	Au 58,5 – 59 Zn 4 Ni 12,5 Cu ост.	12,85	870 – 950	300	170	Белый, стальной оттенок
Сплав, согласно [17] №1	Au 58,5 Cu 11,0 Pd 17,0 Zn 3,0 Ni 10,5				204	Белый, близкий к платине
Сплав, согласно [17] №2	Au 58,5 Cu 12,0 Pd 18,0 Zn 1,05 Ni 10,0				204	Белый, близкий к платине
Сплав, согласно [19] №1	Au 58,5 Cu 8,4 Pd 10,0 Zn 1,5 Ru 0,001 Ag Ост.				241,6	Белый, близкий к платине

Продолжение таблиц 51 – Сравнительная характеристика белого золота разных сплавов и сплава платины

Сплав	Химический состав, %	Расчетная плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °С	Твердость НV, кгс/мм ²		Цвет
				Твердый	Мягкий	
Сплав, согласно [19] №2	Au 59,5 Cu 9,0 Pd 11,0 Zn 1,6 Ru 0,01 Ag ост.				248,2	Белый, близкий к платине
ПлМ900	Pt 90,0 – 95,0 Cu ост.	18,82	1650 – 1700	335	155	Белый платиновый
ПлМ950	Pt 95,0 – 95,5 Cu ост.	20,15	1700 – 1730	275	122	Белый платиновый
Сплав [14]	Pt 58,0 – 59,0 Cu 35,5 – 36,0 Co 4,8 – 5,0 Rh 0,5 – 0,7 Pd 0,1 – 0,29 Ir 0,01 – 0,1					
Сплав, согласно [15]	Pt 58,6 Cu 37,3 Co 4,1	13,6	1360 – 1410	300	170	Белый платиновый

Согласно таблице 51 значение плотности сплава [15] является близким к сплавам золота, таким как: ЗлСрПд 585 – 225 – 160, ЗлСрПдЦ 585 – 287 – 100, ЗлСрПдКд 585 – 280 – 100, ЗлНЦМ 585 – 12,5 – 4.

Именно показатель плотности оказывает непосредственное влияние на вес ювелирного изделия. Это говорит о том, что изделия, выполненные из сплава платины и сплавов золота по весу будут примерно одинаковыми.

Сравнение ключевых показателей изделий из платины и белого золота представлено в таблице 52.

Таблица 52 – Сравнительная характеристика белого золота платины

Параметр сравнения	Белое золото	Платина
Внешний вид изделий	Со временем желтеет	Всегда остается серебристой
Блеск	Длительное сохраняет блеск время	Со временем тускнеет
Вес	Легче платины	Тяжелее золота

Продолжение таблицы 52 – Сравнительная характеристика белого золота платины		
Параметр сравнения	Белое золото	Платина
Механическое воздействие	Легко деформируется и царапается	Сложно деформируется, обладает высокой износостойкостью, долговечна
Покрытие	Нуждается в дополнительном покрытии	Не нуждается в дополнительном покрытии
Пластичность	Высокопластичный металл, 1 грамм золота можно растянуть на 3 км	Высокопластичный металл, 1 грамм платины можно растянуть на 2 км
Химическое воздействие	Является инертным металлом	Обладает высокой химической устойчивостью, не подвергается коррозии, не окисляется при нагревании
Температура плавления	Температура плавления ниже платины	Обладает высокой температурой плавления
Воздействие на организм	Если в сплав входит никель, он может вызывать аллергию и раздражать кожу	Гипоаллергенна

Платиновые изделия очень ценятся на западе и в Японии, однако в России ювелирные украшения из платины до не давнего времени были не распространены. Платина набирает популярность из-за моды на изделия белого благородного цвета. Неброская элегантность, изысканность, мягкий блеск, прочность и долговечность присущи изделиям из платины.

Платина становится незаменимым металлом при обрамлении драгоценных камней, особенно бриллиантов. Данный металл раскрывает красоту и великолепие, делает его визуально крупнее и изящнее, усиливает игру блеска.

Глубину и прозрачность бриллианта можно подчеркнуть, используя только белый цвет оправы из сплавов платины или белого золота.

5.6 Выводы

В ювелирной промышленности для изготовления изделий используются в основном такие металлы, как серебро, золото, платина.

Химические свойства металлов.

Золото обладает высокой химической стойкостью. Изделия, выполненные из золота высоких проб не подвержены коррозионному воздействию.

Серебро обладает коррозионной стойкостью, которая определяется высокой термодинамической устойчивостью. Серебряные изделия при длительной носке тускнеют.

Сплавы платины являются химически устойчивыми, не окисляются на воздухе, сохраняют свой цвет, не тускнеют.

Физико-механические свойства сплавов.

Сплавы на основе золота имеют высокую отражательную способность, легко подвергаются полировке, имеют высокую пластичность.

Сплавы на основе серебра мягкие, пластичные, хорошо поддаются обработке давлением. Серебро имеет наивысшую отражательную способность, хорошо полируется.

Сплавы платины пластичны, хорошо полируются, обладают высокой отражательной способностью. Сплавы платины имеют высокую прочность.

Цветовые характеристики сплавов.

Сплавы на основе золота. Данные сплавы имеют насыщенный желтый цвет, однако насыщенность быстро падает при легировании. Так же известны сплавы золота, которые обладают следующими цветами: голубой, черный, фиолетовый, розовый, красный, белый.

Интерметаллические соединения золота с рублием имеют темно-зеленый цвет, золота с индием – голубой, а золота с алюминием – пурпурно-фиолетовый. Различные типы черного золота имеют черную пленку, состоящую в основном из окислов меди и никеля. [31] Пленка является непрочной, и поэтому ее использование допустимо только там, где металл будет защищен от любого касания. Оливково-зеленый оттенок золоту придает серебро, для более насыщенно цвета возможно добавление кадмия. Для придания шоколадного оттенка золоту в него добавляют медь.

Сплавы на основе серебра имеют белый цвет и высокий металлический блеск.

Сплавы платины широко распространены в ювелирной промышленности, благодаря своему приятному и благородному белому цвету.

Пробы сплавов.

Сплавы золота, согласно [32] имеет следующие пробы: 375, 500, 585, 750, 958, 999, 999,9.

Сплавы 958-й пробы являются трехкомпонентными. Сплав имеет цвет близкий к цвету чистого золота, обладает приятным ярко-желтым цветом. Данные сплавы являются достаточно мягкими, что сказывается на их полировке, полированная поверхность держится недолго. Данные сплавы имеют высокую химическую стойкость. Сплавы данной пробы используются только при изготовлении обручальных колец, ввиду низких механических свойств.

Сплавы 750-й пробы могут иметь три компонента и более (например, серебро, медь, палладий, цинк). Сплавы этой пробы химически стойки в

условиях воздействия сильных кислот. Данные сплавы являются высокопрочными.

Сплавы 585-й пробы – трехкомпонентные и более. Данные сплавы являются самыми широко распространёнными при изготовлении ювелирных изделий. Они обладают хорошими технологическими свойствами, легко паяются, имеют привлекательный внешний вид, так же обладают высокими механическими и антикоррозионными свойствами.

Сплавы серебра. Данные сплавы имеют следующие пробы: 800, 830, 875, 925, 960. [32]

Сплавы 960-й пробы используют при эмалировании и для чернения, они хорошо поддаются обработке давлением. Недостатком этих сплавов являются невысокие механические свойства.

Сплавы 925-й пробы обладают высокими механическими свойствами. Данные сплавы используются при изготовлении ювелирных изделий и столовых приборов.

Сплавы платины. Согласно [32] сплавы платины имеют следующие пробы: 850, 900, 950, 990, однако так же в данной работе был рассмотрен сплав на основе платины 585-й пробы [14]. Из платины изготавливают оправы для бриллиантов, а также дорогостоящие изделия.

Влияние цвета сплава на использование камней. На рисунке 30 представлены кольца, выполненные из различных металлов и сплавов.



Рисунок 30 – Кольца, выполненные из различных металлов

Цвет изделия влияет на то, с каким камнем лучше его сочетать, не все сочетания бывают удачными.

Некоторые камни могут зрительно сделать металл блеклым, другие же наоборот: подчеркнут блеск и благородство.

Платину сочетают в основном с драгоценными камнями, например, бриллиантами. Так же платину сочетают с сапфирами и аметистами. Эти камни подходят к обрамлению из платины, они отлично смотрятся на холодном фоне благородного металла. Так же в изделия из платины можно украсить аква Марином, этот «морской» камень прекрасно играет в платине, не затмевает ее. Такое сочетание подчеркивает изящество металла.

Теплое покрытие металлов, такое, как золотое инкрустируют следующими камнями: бриллиантами, шпинелями, рубинами, бирюзой, желтыми сапфирами, янтарем, гиацинтом, хризолитом. Золото обладает очень активным желтым цветом, лучше всего его сочетать с прозрачными или полупрозрачными камнями теплых оттенков или совершенно бесцветные.

Сочетанию серебряных изделий с камнями тоже необходимо уделять должное внимание. Лучше всего с серебром сочетаются: иолит, раухтопазы, изумруды, морион, оникс, агат, нефрит, хризопраз. Мягкий блеск этого металла можно подчеркнуть с помощью камней непрозрачных, или полупрозрачных. Слишком светлые камни будут терять свою красоту на фоне металла.

К металлам холодных оттенков подходят камни таких же холодных оттенков, и наоборот: к металлам теплого, солнечного оттенка подойдут камни теплого оттенка. Металл, в который оправлен камень, должен гармонично сочетаться с ним.

Влияние цвета сплава на внешний вид.

В Россию все больше приходит тенденция использования металлов белого цвета, здесь можно сравнить изделие из платины и из белого золота, пример изделий представлен на рисунке 31.



Рисунок 31 – Изделие из белого золота (слева), изделие из платины (справа)

Изделия из платины обладают более эстетическим внешним видом, однако, это можно наблюдать, только при сравнении двух изделий. Платиновые изделия обладают красивым цветом и со временем не изменяют

его. Однако платина не обладает достаточным природным блеском, что можно скорректировать путем нанесения на верхние покрытия из родия.

Белое золото обладает не настолько холодным оттенком, для корректировки природного желтовато-серого оттенка на изделия можно нанести слой родия, который визуально сделает белое золото не отличимым от платины.

Все эти металлы широко распространены при производстве ювелирных украшений, однако наибольшее предпочтение в России все-таки отдается сплавам золота. Все большую популярность набирают изделия белых цветов, их ценят за изысканный вид, мягкий блеск. Золотые украшения существенно дешевле платиновых. Визуально и платина, и золото практически одинаковые, основные отличия проявляются только по истечении некоторого времени носки.

Российские бренды отстают от зарубежных, как например, в Японии уже давно стали популярными изделия из платины, именно этот металл является основным для изготовления ювелирных украшений.

Для того, чтобы внедрить в производство изготовление изделий из платины, необходимо разрабатывать и совершенствовать сплавы 585-й пробы, это сплавы [14] и [15]. Платина и палладий – сплавы 21 века, и чтобы идти в ногу со временем, необходимо приложить усилия для их разработки и внедрения. Сплавы 585-й пробы из платины не так дорогостояще, как сплавы 850-й пробы из этого же металла, благодаря более низкому содержанию в нем основного компонента.

Экономическая ситуация в Российской Федерации и в мире такова, что наибольшим спросом пользуются изделия с наименьшей ценой. Для того, чтобы снизить себестоимость продукции, не ухудшая ее потребительских свойств, разрабатываются новые сплавы с уменьшенным количеством благородных металлов. Наиболее ярким примером является платина 585 пробы, о которой рассказывалось ранее.

Проведенный анализ дает право утверждать, что данные сплавы обладают всеми потребительскими свойствами для изготовления ювелирных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения научно-технической литературы по защитно-декоративным покрытиям, были сделаны следующие выводы:

Все покрытия в ювелирной промышленности необходимы для улучшения потребительских свойств изделий (свойства: социальные, функциональные, эргономические, гигиенические, надежность, безопасность, эстетические) украшения с покрытиями должны удовлетворять определенные потребности в процессе эксплуатации.

Все изученные покрытия применяются для улучшения защитных свойств изделий, таких как: повышение коррозионной стойкости, жаростойкости и химической устойчивости ювелирных изделий к агрессивным средам.

Согласно изученным материалам о защитно-декоративных покрытиях, самым долговечным, износостойким является – родирование. Благодаря его физическим, механическим и химическим свойствам он занимает лидирующую позицию. Покрытие родием позволяет увеличить прочность и износостойкость, а также позволяет улучшить эстетические свойства изделий – придать блеск.

Благодаря разнообразию гальванических покрытий: серебрение, золочение, родирование, и широкому спектру цветов покрытий, изделия можно дополнять различными новыми акцентами, с помощью цвета можно изменить символику того или иного украшения.

Из обзора литературы видно, что платиновые металлы обладают высокими потребительскими свойствами: высокой декоративностью, повышенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью, что делает их востребованными в ювелирной промышленности.

Наиболее часто их применяют для гальванических покрытий, сравнение которых было изложено. В результате чего сделан вывод, что предпочтительнее является родирование.

Такие свойства, как отражательная способность и цветовые характеристики, в совокупности влияют на потребительские свойства ювелирных изделий. Главная их особенность – это продолжительный срок службы, а также эстетический вид.

Нами были изучены декоративные характеристики родиевых покрытий, в результате чего установлено, что наибольшую декоративность им передают отражательная способность и цветовые характеристики.

В ходе изучения современных сплавов на основе благородных металлов, применяемых в ювелирной промышленности, были рассмотрены сплавы на основе белого золота и платины. Сплавы белого золота сейчас находятся на пике популярности, его используют в ювелирных украшениях в чистом виде и в сочетании со сплавами красного золота.

При визуальном сравнении изделий из этих двух сплавов наиболее привлекательным является изделие из платины, в случае если изделия не покрыты родием. Платина обладает красивым белым цветом, в то время как белое золото имеет не настолько холодный оттенок, однако визуально это можно исправить с помощью покрытия родием.

Однако, стоимость изделий из платины существенно выше, нежели из белого золота. Даже изученные современные сплавы на основе платины 585 пробы в стоимости будут превышать изделия из сплавов другого благородного металла.

Теоретические исследования, направленные на изучение декоративных покрытий благородными металлами, а также направленные на изучение современных сплавов из благородных металлов, позволили сделать следующие выводы:

1. Закономерный увеличенный спрос на серебро, а также на легковесные золотые изделия обусловлен нестабильным экономическим состоянием граждан. Увеличивается ассортимент и разнообразие серебряных украшений, что связано со снижением покупательской способности. По данным Пробирной палаты России динамика производства золотых украшений отрицательная: в 2015 году было использовано 57,03 тонны золота в ювелирных изделиях, в лигатуре, в 2016 году этот показатель снизился до 50,51 тонны. Использование серебра в промышленности так же демонстрирует снижение показателей: в 2015 году – 163,75 тонны, в 2016 году – 148,07. Однако очевидно, что спрос на серебряные украшения намного превышает спрос на изделия из золота.

2. Западные веяния доходят и до Российского рынка, ювелирные изделия белого цвета (сплавы белого золота и сплавы платины), которые так востребованы и популярны на Европейском и Японском рынке, становятся все больше интересны российским потребителям. Однако, их высокая стоимость не позволяет вырастить к ним высокого спроса.

3. Рынок драгоценных металлов нуждается в совершенствовании механизма использования драгоценных металлов. Внедрение новых технологий, создание новых перспективных сплавов, таких как, платина 585 пробы позволит увеличить интерес к украшениям из данных металлов, благодаря снижению их стоимости.

4. Увеличение спроса к украшениям с гальваническими покрытиями так же обусловлен невысокой покупательной способностью. Защитно-декоративные покрытия позволяют снизить стоимость изделия, при этом сохраняя их красивый внешний вид.

Экономическая ситуация в Российской Федерации и в мире такова, что наибольшим спросом пользуются изделия с наименьшей ценой. Для того, чтобы снизить себестоимость продукции, не ухудшая ее потребительских свойств, разрабатываются новые сплавы с уменьшенным количеством

благородных металлов. Наиболее ярким примером является платина 585 пробы, о которой рассказывалось ранее.

Проведенный анализ дает право утверждать, что данные сплавы обладают всеми потребительскими свойствами для изготовления ювелирных изделий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Борбарт, В. Ф. Химия и химическая технология металлов платиновой группы: учебное пособие / В. Ф. Борбарт, А. А. Шиндлер. – Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2008. – 176 с.
2. Макдональд, Д. История платины и ее металлов – спутников / Д. Макдональд, Л. Б. Хант / Великобритания, 1982. – 30 с.
3. Петренко, Д. Б. К вопросу о классификации металлов группы платины и ее роли в создании периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева / Д. Б. Петренко, О. Г. Радугина, Ю. М. Дедков // Вестник Московского государственного областного университета. Сер. Естественные науки. – 2009. – №4. – С. 11 – 15.
4. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – М.: Мир, 1978, – 366 с.
5. Савицкий, Е. М. Металловедение платиновых металлов / Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина, Н. Р. Рошан. – М.: Металлургия, 1975, – 424 с.
6. Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский. – М.: Наука, 1972. – 614 с.
7. Кудрявцев, В. Н. Заметки об истории гальванотехники в России в XIX веке / В. Н. Кудрявцев / Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – №1. – С. 9 – 15.
8. Покрытия металлами платиновой группы [Электронный ресурс] / Все новое и проверенное временем в строительстве и машиностроении // Защитные покрытия металлов. – Режим доступа <http://www.stroitelstvo-new.ru>
9. Буркат, Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование / Г. К. Буркат. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение. – 1984. – 86 с.
10. Вансовская, К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К. М. Вансовская. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение. – 1985. – 103 с.
11. Халилов, И. Х. Гальванотехника для ювелиров: Практик. пособие / И. Х. Халилов. – Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та. – 2003. – 60 с.
12. Бошин, С. Н. Технология сплавов благородных металлов / С. Н. Бошин, В. А. Гусев, В. М. Журавков, В. П. Калашник, А. В. Муромцева. – Костром. гос. технолог. Ун-та. – 2002. – 221 с.
13. ГОСТ 6835–2002 Золото и золотые сплавы. Марки. – Взамен ГОСТ 6835–80; Введ. 01.07.2003. – Москва : Стандартинформ, 2003. – 6 с.
14. Пат. 5261562 Российская Федерация. Платиновый сплав для ювелирных изделий и способ изготовления сплава / Ф. Ф. Гумеров ; заявитель и патенто-обладатель Закрытое акционерное общество «Ювелирный дом «Алмаз-холдинг». – № 2014119124 ; опубл. 03.08.2015.

15. Пат. 2356971 Российская Федерация. Сплавы на основе металлов группы платины / Тевз Петер ; заявитель и патенто-обладатель Карат Платинум ЛЛС. – № 2006127551/02 ; опубл. 04.02.2004.

16. Бушневская, Е. В. Применение декоративных покрытий для создания образности ювелирных украшений / Е. В. Бушневская, Л. А. Колодий-Тяжов / Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции и смотра-конкурса творческих работ студентов, аспирантов и преподавателей по направлению технология художественной обработки материалов. – Костромской государственной университет. – 2015. 218 – 221 с.

17. Пат. 2156854 Российская Федерация. Ювелирный сплав на основе золота 585 пробы / А. В. Ермаков, Н. И. Тимофеев, В. И. Сюткина, Н. Н. Голикова, Т. С. Бояршинова, Т. С. Горских ; заявитель и патенто-обладатель Открытое акционерное общество «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов». – № 99116702/02 ; опубл. 27.09.2000.

18. ГОСТ Р 51152 – 98 Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. – Введ. 01.01.99. – Москва : Стандартинформ, 1999. – 14 с.

19. Пат. 2430982 Российская Федерация. Сплав на основе золота белого цвета 585 пробы / С. Б. Сидельников, Э. В. Мальцев, Н. Н. Довженко, Д. Р. Шульгин, В. С. Биронт, А. В. Столяров, А. А. Шубаков, И. В. Усков, С. В. Беляев, Е. С. Лопатина, О. С. Лебедева, О. В. Бабушкин ; заявитель и патенто-обладатель ОАО «Красцветмет». – № 2010121640/02 ; опубл. 10.01.2012.

20. Смирнов, К. Н. Влияние компонентов электролита родирования на его цветовых характеристики / К. Н. Смирнов / Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – № 3. – С. 16 – 20.

21. Елистратова, К. Н. Разработка процессов электроосаждения коррозионностойких и защитно-декоративных покрытий сплавом золото-кобальт и родием : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.13 / Елистратова Ксения Николаевна. – Москва, 2008. – 112 с.

22. Луговой, В. П. Технология ювелирного производства : учеб. пособие / В. П. Луговой. – Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2012. – 526 с.

23. Ковенский, И. М. Металловедение покрытий : учебник для вузов / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 296 с.

24. ГОСТ 9.302–88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Взамен ГОСТ 9.302–79; Введ. 01.01.1990. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 38 с.

25. Киселёва, Е. В. Защитно-декоративные покрытия ювелирных изделий / Е. В. Киселёва / Современная техника и технологии / Сборник докладов XX Международной научно-практической конференции студентов,

аспирантов, молодых ученых. Изд-во: Национальный исследовательский Томский политехнический институт, 2014. – 231 – 232 с.

26. ГОСТ 9.303 – 84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. – Взамен ГОСТ 14623 – 69 , ГОСТ 14007 – 68; Введ. 01.01.1985. – СТАНДАРТИНФОРМ, 2008. – 44 с.

27. Кухта М. С. Дизайн и технологии : учебник / М. С. Кухта. – Томск : SST, 2016. – 170 с.

28. Галанин С. И. Создание ювелирных изделий-трансформеров из металлов различных цветов со сложной фактурой поверхности / С. И. Галанин, Л. Е. Барина, К. Н. Колупаев / Дизайн. Теория и практика. – 2014, 22 – 35 с.

29. Галанин С. И. Исследование декоративных свойств цветных гальванических покрытий на поверхности серебра / С. И. Галанин, Е. Д. Собельман, К. Н. Колупаев / Дизайн. Теория и практика. – 2010, 16 – 30 с.

30. ГОСТ 30649 – 99 Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. – Введ. 01.07.2000. – ИПК Издательство стандартов, 2001. – 10 с.

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

32. ГОСТ Р 53197 – 2008 Ювелирные изделия. Пробы сплавов на основе драгоценных металлов. – Введ. 01.01.2010. – Стандартиформ, 2009. – 4 с.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
институт
Материаловедение и технологии обработки материалов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В.И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Определение цветовых характеристик декоративных покрытий на основе
металлов платиновой группы

тема

22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.01 – Синтез и литье новых металлических материалов

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель И.А. Капошко доцент, к.т.н.
подпись, дата должность, ученая степень

И.А. Капошко
инициалы, фамилия

Выпускник И.Д. Шаврина
подпись, дата

И.Д. Шаврина
инициалы, фамилия

Рецензент А.Г. Денисевич начальник Восточно-Сибирской ГИПН
подпись, дата должность инициалы, фамилия

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
институт
Материаловедение и технологии обработки материалов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.И. Темных

подпись ← инициалы, фамилия

« » 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации

Магистранту Шавриной Ирине Дмитриевне
Группа МТ 16 – 01 М Направление 22.04.01 Материаловедение и
технологии материалов.

Тема выпускной квалификационной работы: «Определение цветовых
характеристик декоративных покрытий на основе металлов платиновой
группы»

Утверждена приказом по университету № 16290/с от 22.11.2016 г.

Руководитель ВКР к.т.н., доцент И. А. Капошко

Исходные данные для ВКР: информационный обзор, литературный
обзор.

Перечень разделов ВКР:

1. Литературный обзор;
2. Анализ и сравнение полученных данных;
3. Результаты сравнения, выводы.

Перечень графических материалов: в работе представлен 31
графический элемент (рисунок).

Руководитель ВКР

И.А. Капошко
подпись, дата

к.т.н., доцент
должность, ученая степень

И.А. Капошко
инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению

И.Д. Шаврина
подпись, дата

И.Д. Шаврина
инициалы, фамилия