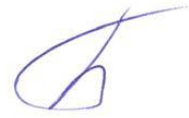


На правах рукописи



УСКОВ Данил Игоревич

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
В ЮВЕЛИРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, **Беляев Сергей Владимирович**

Официальные оппоненты:

Афанасьев Владимир Константинович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет», кафедра материаловедения, литейного и сварочного производства, профессор-консультант

Оборин Лев Александрович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», НИИ «Ракетно-космическая техника и технологии», директор

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», (г. Самара)

Защита состоится 16 мая 2018 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.10 на базе ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по адресу 660025, г. Красноярск, пр. «Красноярский рабочий», д. 95, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.099.10



Гильманшина Татьяна Ренатовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. До недавнего времени палладий в ювелирной промышленности применялся только в качестве осветляющей добавки для получения «белого золота», так как даже в незначительном количестве (1 %) палладий способен резко изменить цвет золота в серебристо-белый. Такое узкое использование ювелирной промышленностью палладия неоправданно; благодаря своим высоким эстетическим свойствам (серебристо-белый цвет, интенсивный блеск) его возможно применять в качестве альтернативного материала широко используемым в настоящее время «белому золоту» и платине. По физико-химическим и механическим свойствам изделия из палладиевых сплавов практически не уступают изделиям из платины и золота, а некоторые характеристики даже их превышают. Так, например, повышенная твердость палладиевых сплавов повышает износостойкость ювелирных изделий.

Однако использование палладия в ювелирной промышленности до сих пор является проблематичным в связи с тем, что чистый палладий характеризуется плохой обрабатываемостью резанием, полируемостью, низкими литейными свойствами, трудностью обработки давлением. Кроме того, отсутствие специализированного оборудования для изготовления конечных изделий и сплавов на основе палладия ведет к нарушению и нестабильности технологического цикла при производстве ювелирных изделий. С другой стороны, применение палладия для изготовления ювелирных изделий очень выгодно, поскольку эти сплавы имеют потребительские качества, практически не уступающие платине и ее сплавам.

Разработка новых ювелирных сплавов на основе драгоценных металлов, в том числе палладия, экспериментальными методами представляет собой длительный и очень дорогостоящий процесс. Кроме того, при создании новых составов ювелирных сплавов необходимо учитывать международные требования, согласно которым ювелирные изделия, предназначенные для повседневной носки и находящиеся в непосредственном контакте с кожей человека, не могут быть изготовлены из сплавов, содержащих в своем составе никель, кобальт, которые, согласно декларации о соответствии директиве 94/27 СЕ, отнесены к аллергенам и канцерогенным веществам, что ограничивает их применение в ювелирной промышленности.

Поэтому разработка научно-обоснованных технических и технологических решений производства ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия, соответствующих требованиям европейских стандартов, несомненно является актуальной научно-технической проблемой.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках Федеральной программы «Стратегия развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года», разработанной в соответствии с поручением Правительства Российской Федерации от 16 июля

2013 г. N ДМ-П9-53пр., а также при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 206-КФ) и в рамках выполнения хоздоговорных работ с ОАО «Красноярский завод цветных металлов» имени В.Н. Гулидова по темам:

- разработка технологии получения ювелирных палладиевых припоев 850-й пробы;

- разработка технологии изготовления ювелирных палладиевых сплавов белого цвета 500-й, 900-й и 950-й пробы, не содержащих никель, для расширения номенклатуры продукции ювелирного производства.

Благодаря исследованиям отечественных и зарубежных ученых, таких как: Г.Ф. Баландин, В.С. Биронт, А.А. Бочвар, А.И. Вейник, Б.Б. Гуляев, Л.Ф. Мондольфо, И.И. Новиков, А.Г. Спасский, Г.И. Эскин, Д.Г. Эскин и др. разработаны научные основы плавки и литья, кристаллизации цветных металлов и сплавов, внесен существенный вклад в дальнейшее развитие теории и практики литейного производства, что явилось научной базой при проведении исследований, обоснования и дальнейшего совершенствования литейных технологий производства ювелирных изделий из сплавов на основе палладия.

Существенный вклад в теорию разработки новых сплавов на основе драгоценных металлов (в том числе и на основе палладия) и развитие практики производства художественного и ювелирного литья внесли такие ученые как: Н.А. Белов, Н.П. Голикова, Ю.П. Денисов, Н.Н. Довженко, Е.В. Пальгуев, В.К. Руденко, И.Н. Саханская, Г.М. Сивков.

Объектом исследований являются новые составы литейных и припойных сплавов на основе палладия и литейные технологии для производства из них ювелирных изделий.

В диссертационной работе получил развитие метод разработки составов сплавов путем априорного планирования температур плавления и кристаллизации сплавов на основе построения политермических разрезов многокомпонентных систем, предложенный профессором Биронтом В.С.

Цель диссертационной работы: разработка комплекса технологических решений, обеспечивающих производство ювелирных изделий из новых сплавов на основе палладия.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

– разработка программного обеспечения для создания многокомпонентных систем на основе палладия, учитывающего влияние легирующих элементов на формирование физических и технологических свойств палладиевых сплавов (далее по тексту ПС);

– создание новых ювелирных литейных и припойных ПС, соответствующих международным потребительским требованиям;

– проведение исследований структуры и потребительских свойств новых ПС;

- разработка технологических режимов литейного производства ювелирных изделий из новых ПС;
- внедрение полученных результатов исследований в ювелирное производство и использование их в учебном процессе при подготовке высококвалифицированных специалистов в области литейного производства.

Научная новизна.

1. Разработан и обоснован химический состав новых литейных и припойных палладиевых сплавов, удовлетворяющих технологическим требованиям и потребительским свойствам ювелирных изделий.

2. Результаты моделирования физических и технологических свойств, полученные с помощью программы Polytermo (Политерм), были использованы для приготовления и литья новых литейных и припойных ПС.

3. Установлены закономерности влияния химического состава на температурные параметры кристаллизации, физико-механические свойства металла и

формирование в процессе литья структуры и потребительских свойств новых палладиевых сплавов:

- кремний, как легирующий элемент, оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно снижая интервал кристаллизации;

- в области содержания легирующих элементов в пределах 5÷10% разработанные ПС имеют дендритную структуру. Твердость ПС линейно зависит от концентрации элементов и повышается с ее увеличением, что обеспечивает качественную финишную обработку ювелирных изделий.

4. Установлено, что предложенный новый припойный сплав системы Pd – Si с содержанием кремния 3,9÷4,1 % обеспечивает высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру нагрева для пайки, не превышающую 950÷1000°С, и хорошую смачиваемость паяемых поверхностей.

5. На основе экспертной оценки эстетических свойств ювелирных изделий после финишной обработки установлено, что ПС на базе системы Pd-Ag-Si имеют более высокую отражательную способность и широкую цветовую гамму, по сравнению ГОСТированными. Улучшение указанных свойств обеспечивается, за счет большей твердости сплавов данной системы, из-за дисперсионного упрочнения интерметаллидом Pd₅Si.

Практическую значимость имеют следующие результаты работы.

1. Разработаны методики выбора составов новых литейных ювелирных и припойных ПС и исследований их структуры и служебных свойств.

2. Создано программное обеспечение Polytermo (Политерм) для расчета физических свойств ПС, на которое получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015660623.

3. Разработан комплекс технологических решений для производства ювелирных изделий из новых ПС, включающий:

- новые составы ювелирных ПС 500-й, 900-й и 950-й пробы, защищенных патентами РФ № 2479655, № 2479656, и евразийскими патентами № 019656, № 021269;

- новые составы припойных ПС 850-й пробы, защищенных патентами РФ № 2568406 и № 2591900;

- технологические режимы литейного производства ювелирных изделий из новых ПС, прошедшие испытания в промышленных условиях ОАО «Красцветмет».

4. Результаты исследований внедрены в учебный процесс в ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (СФУ) и используются при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» магистерской программе 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

Степень достоверности научных положений и полученных результатов обоснована применением научно-обоснованных методов исследований, планирования эксперимента, статистического анализа данных, математического моделирования, соответствием результатов исследований, полученных автором, с результатами других исследователей в этой области, практической реализацией полученных результатов в промышленных условиях ОАО «Красцветмет».

На защиту выносятся следующие основные положения:

– результаты исследования и выбора рациональных составов ПС для изготовления из них литых ювелирных изделий;

– результаты прогнозирования физических и технологических свойств ПС;

– результаты влияния химического состава на температурные параметры кристаллизации и на физико-механические свойства ПС;

– технологические параметры литья ювелирных изделий из новых ПС.

Личный вклад автора заключается в планировании экспериментов, выборе методики исследований, их выполнении в лабораторных условиях СФУ и проведении опытно-промышленных испытаний в производственных условиях на заводе ОАО «Красцветмет», в обобщении и научном обосновании результатов и в формулировке выводов. Настоящая работа является продолжением комплекса научно-исследовательских работ, выполняемых на кафедре «Литейное производство» Института цветных металлов и материаловедения СФУ в рамках научно-исследовательских работ с ОАО «Красцветмет». Включенные в диссертацию и выносимые на защиту результаты настоящей работы представляют собой часть общих результатов научно-исследовательских работ по рассматриваемой проблеме, выполнены автором с соавторами за годы совместной работы и получены или непосредственно автором, или при его ведущем участии.

Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат. РГБ».

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на V, VI и VII Международных конгрессах «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2013-2015 гг.), VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Красноярск, 2012 г.), а также на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный – 2015» (Красноярск, 2015 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 20 печатных трудах и тезисах докладов, в том числе в 7 из перечня журналов, рекомендуемых ВАК, в 4 патентах РФ, 2 евразийских патентах и в 1 свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.16.04 - Литейное производство (технические науки):

- исследование физических, физико-химических, теплофизических, технологических и служебных свойств материалов как объектов и средств реализации литейных технологий;
- исследование литейных технологий для их обоснования и оптимизации;
- исследование проблем качества литья;
- исследование процессов формирования свойств литейных сплавов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, содержащего 126 источников, и четырех приложений. Основной материал изложен на 148 страницах, включая 36 таблиц и 94 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана и обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, представлены научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ современных тенденций развития мирового и отечественного производства палладия и его сплавов и рассмотрены проблемы ювелирного производства изделий из палладиевых сплавов.

В настоящее время Россия является мировым лидером в производстве палладия (70%), а в России безусловным лидером в этой отрасли является ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск). На долю этого завода приходится около 30 % мирового выпуска платины, более 60 % мирового выпуска палладия и около половины выпуска российского золота. Однако доля нашей страны в мировом производстве ювелирных изделий является незначительной - менее

3%, а основными производителями ювелирных изделий, в том числе из платиноидов, являются США, Япония и Китай. Для повышения конкурентоспособности отечественных ювелирных изделий из палладия и его сплавов на мировом рынке необходимо создание новых сплавов, не содержащих такие аллергены, как никель и кобальт и обладающих требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Решение данной проблемы затруднено отсутствием надлежащих методик для выбора рациональных составов ПС для изготовления полуфабрикатов и ювелирных изделий и вызывает определенные трудности в достижении конкурентоспособных эксплуатационными свойствами отечественных ювелирных изделий из ПС, состав которых не содержит такие металлы, как никель и кобальт. Кроме того, использование палладия и его сплавов в ювелирной промышленности ограничено отсутствием надежных и технологичных припоев на основе палладия, соответствующих марочному составу ювелирных ПС.

Расширение ассортимента ювелирных изделий и повышение требований к их качеству требует внедрения новых составов ПС с легирующими элементами, которые заменят никель и кобальт без ухудшения эксплуатационных свойств ювелирных изделий. Перспективу в этом отношении могут иметь комплексно легированные сплавы палладия с золотом, серебром, родием, рутением, а также небольшими добавками неблагородных металлов, включая медь, кремний, олово, цинк и некоторые другие. Создание новых многокомпонентных ПС, характеризующихся оптимальными свойствами и структурой, требует знания диаграмм на основе палладия, в том числе наиболее изученных двухкомпонентных, а также менее изученных трех- и многокомпонентных сплавов. На основании проведенного анализа поставлены цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлена модель прогнозирования физических и механических свойств ПС. Для определения температурных значений ликвидус и солидус многокомпонентных систем на основе палладия усовершенствована методика, учитывающая связь между температурами плавления-кристаллизации сплавов в двухкомпонентных системах. Реализована база данных температур ликвидус – солидус в зависимости от массовой концентрации по данным двойных диаграмм фазового равновесия (Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu, Pd-Cr, Pd-Co, Pd-In, Pd-Pt, Pd-Rh, Pd-Sn, Pd-W, Pd-Zn).

С помощью созданной методики и с применением соответствующего программного обеспечения - программы Polythermo - рассчитаны значения температур ликвидус и солидус для ПС, лежащих в плоскости политермических разрезов тройных диаграмм: Pd-Cu-Ag; Pd-Ag-Sn; Pd-Ag-Si при фиксированном содержании палладия, соответствующем 50, 85, 90 и 95 массовых процентов (рисунок 1).

Однако, необходимо, помнить, что эти подходы можно применять лишь в относительно узких интервалах концентраций для сплавов, которые

заведомо отвечают кристаллизации однофазных граничных твердых растворов в области, примыкающей непосредственно к чистому компоненту.

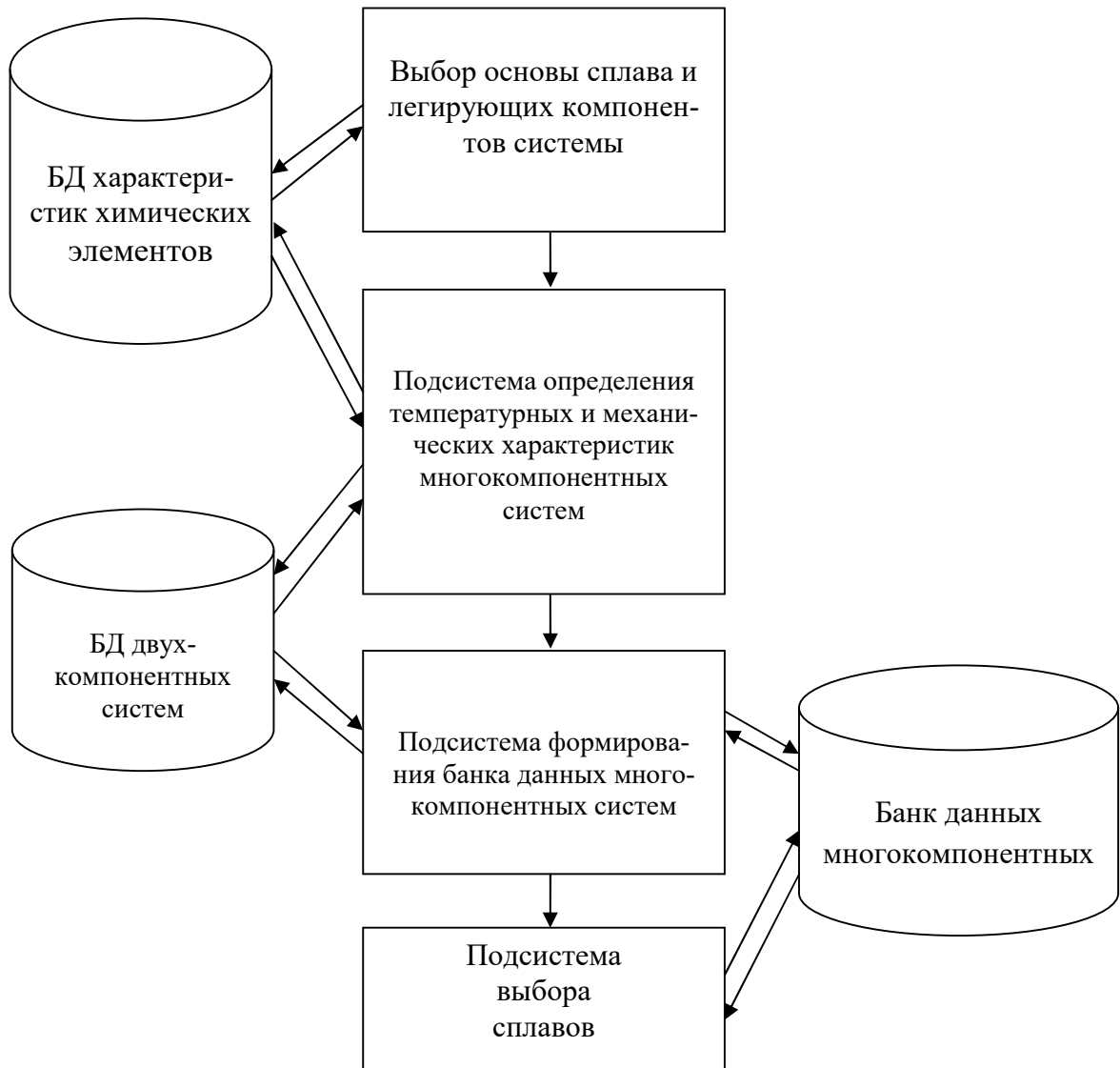


Рисунок 1 – Структурная схема программы Polytermo

Анализ полученных данных показал, что кремний из всех исследуемых легирующих элементов оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно сужая интервал кристаллизации (рисунок 2).

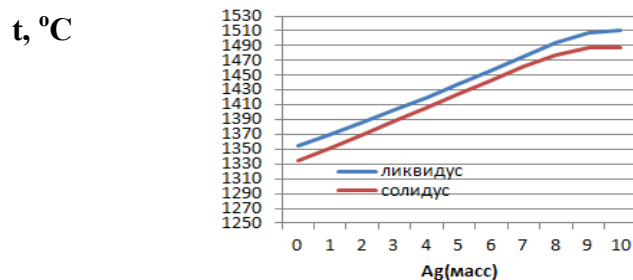


Рисунок 2 - Политермический разрез Pd-Ag- Si с содержанием Pd 90%

Система палладий-кремний характеризуется отсутствием взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, но она представляет практический интерес для получения аморфных ПС быстрой закалкой, поэтому применение кремния в качестве легирующего компонента может быть целесообразным. Однако введение кремния должно быть в небольших количествах, чтобы он не выделился в виде эвтектики Pd+Pd₅Si.

Определение твердости трех- и многокомпонентных ПС проводили на основании анализа изменения твердости двойных систем на основе палладия, с учетом упрощения, что твердость является линейной функцией концентрации в области сравнительно малых концентраций 5÷10%. Указанные зависимости представляют собой начальные участки, прилегающие к чистым компонентам на кривых зависимости твердости от состава в системе с непрерывным рядом твердых растворов. Правило аддитивности в применении к случаю многокомпонентных систем сформулировано следующим образом: численное значение приращения твердости многокомпонентного твердого раствора равно сумме приращений твердости при образовании соответствующих двойных твердых растворов:

$$HV = HV_0 + \Delta HV = HV_0 + \sum_1^{i=n} K_i C_i \quad (1)$$

где HV_0 - твердость палладия; K_i - угловой коэффициент зависимости твердости от состава C_i при образовании двойного раствора компонентом i .

В таблице 1 приведены значения рассчитанных угловых коэффициентов, отвечающих прямолинейным участкам кривых твердость - химический состав в соответствующих двойных системах на основе палладия

Таблица 1 – Угловые коэффициенты K_i , зависимости твердости от состава для двойных систем на основе палладия

Система	K_i
Pd-Si	24,0625
Pd-Cr	11,0
Pd-Cu	0,7709
Pd-Ag	3,8838
Pd-Sn	4,1806
Pd-Au	0,85

На основе разработанных методик и алгоритмов создана программа Polytermo на языке программирования Object Pascal. Для определения адекватности ее работы было проведено сопоставление температур ликвидус и солидус, а также сопоставление твердости ПС с экспериментальными, уже известными из литературы данными и данными, полученными из ГОСТ 30649-99. Данное сопоставление показало полное соответствие полученных данных с ранее известными, что доказывает корректную работу программы. В результате сравнения литературных и расчетных данных была выявлена погрешность, максимальное значение которой не превышало 10%.

После расчетов был создан банк данных свойств ПС с различным содержанием легирующих элементов, из которого были отобраны составы ПС с фиксированными значениями компонента основы и легирующими компонентами, находящимися в интервалах, удовлетворяющих условиям поиска по необходимым критериям для достижения высоких эксплуатационных и технологических свойств. А именно, ПС, имеющие наименьшую разность температур ликвидуса и солидуса; микротвердость, равную 110÷130 HV для высокопробных и 180÷200 HV для 500-й пробы. Окончательное решение, каким должен быть состав ПС, было принято после проведения исследований технологических, механических и органолептических свойств выбранных ПС после промышленной апробации.

В третьей главе представлена методика проведения исследований макро- и микроструктуры, определения физических и технологических свойств литейных и припойных ПС. Объектом исследований были 12 литейных и 4 припойных ПС, отобранных на основании проведенного анализа их свойств (таблица 2).

Таблица 2 – Составы многокомпонентных литейных ПС, их расчетные температуры плавления и кристаллизации и микротвердость

№п/п	Содержание элемента, %					Температура, °С		Твердость, HV
	Pd	Cu	Ag	Sn	Si	Ликвидус	Солидус	
Сплав №1	90	4	3	3	-	1515	1442	115
Сплав №2	95	3	1	1	-	1529	1485	117
Сплав №3	90	-	5	5	-	1517	1430	124
Сплав №4	95	-	2	3	-	1535	1480	116
Сплав №5	95	2	3	-	-	1532	1505	112
Сплав №6	90	4	6	-	-	1512	1458	118
Сплав №7	95	1,5	2,5	1	-	1537	1509	126
Сплав №8	90	3,4	5,6	1	-	1517	1468	118
Сплав №9	95	4,8	-	-	0,2	1517	1451	110
Сплав №10	90	9,6	-	-	0,4	1479	1456	115
Сплав №11	95	-	4,8	-	0,2	1532	1514	111
Сплав №12	90	-	9,7	-	0,3	1512	1488	120
Сплав №13	50	-	30	20	-	1367	1337	186
Сплав №14	50	4,9	45	-	0,1	1363	1284	190
Сплав №15	50	4,2	45	1	0,08	1362	1289	182
Сплав №16	50	9,8	40	-	0,2	1375	1304	189

Макроструктуру образцов ПС изучали с применением стереоскопического микроскопа Stemi 2000-C, Carl Zeiss. По макроструктуре методом секущих определялся размер зерна. При количественном анализе макроструктуры слитков из ПС выявляли внутренние и поверхностные дефекты, наличие пор, неметаллических включений и др., фиксируя их размеры, расположение и т.д. Микроструктурный анализ проводили на микроскопе Axio Observer A1m, Carl Zeiss. Микрошлифы изготавливали по методикам ООО «Митэла» на автоматизированных шлифовально-полировальных станках

Saphir 520, Germany и расходных материалах фирмы Lam Plan, France. Для микроструктурного анализа слитков ПС изготавливались образцы, вырезанные из отливок в зонах с наиболее типичной кристаллической структурой. Исследование термических характеристик разработанных ПС осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter. Механические свойства определяли на испытательной машине Walter+Baing testing machines PCS-200. Твердость образцов измеряли на приготовленных металлографических шлифах прибором DM8.

В отличие от других платиноидов основной отличительной особенностью плавильно-литейного передела ПС является обязательное проведение плавки в вакууме или защитной среде инертного газа (аргона). Также плавку следует проводить только в тиглях из диоксида циркония и избегать взаимодействия расплава с графитом, так как углерод растворяется в ПС, а при остывании выделяется по границам кристаллитов, вызывая охрупчивание. Поэтому в качестве плавильно-литейного агрегата использовалась литейная машина типа NEUTOR DIGITAL (рисунок 3).



Рисунок 3 - Литейная машина NEUTOR DIGITAL

Это центробежная вакуумная литейная машина, предназначенная для литья платиновых и палладиевых сплавов, особенностью которой является ее литниковая система, состоящая из тора прямоугольного сечения, к которому по периметру крепятся восковые модели. При отливке опока вращается в горизонтальной плоскости вокруг своей оси. На рисунке 4 представлены отливки, полученные с помощью литейной машины из экспериментальных ПС.

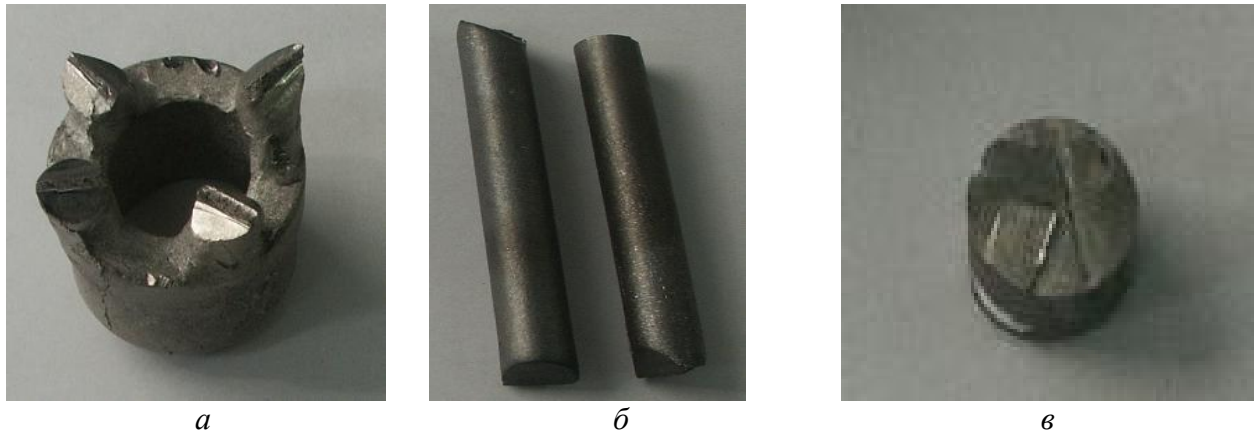


Рисунок 4 - Литниковая система в виде тора и откушенные стержни – пробники: а - общий вид отливки; б - проба на механические свойства; в - проба на микроструктуру и микротвердость

В четвертой главе на основе результатов исследований, полученных в лабораторных и промышленных условиях, разработаны технологии литейного производства ювелирных изделий из новых ПС и изготовления припойных сплавов на основе палладия. При этом предусматривалось применение в производственном процессе «штатного» оборудования, используемого на ОАО «Красцветмет». Оценку технологических, эксплуатационных и органолептических свойств конкретного исследуемого ПС проводили с помощью отливки изделия-представителя «нательный крест» и структуры внутри и на поверхности изделия (рисунки 5 и 6).

Литейные свойства сплава №1 (таблица 2) оказались неудовлетворительными, так как изделие разрушилось, не выдержав напряжений при затрудненной усадке. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру и дендритную микроструктуру, представленную на рисунке 6.



Рисунок 5 - Изделие-представитель нательный крест из ПС (таблица 2, сплав №1)

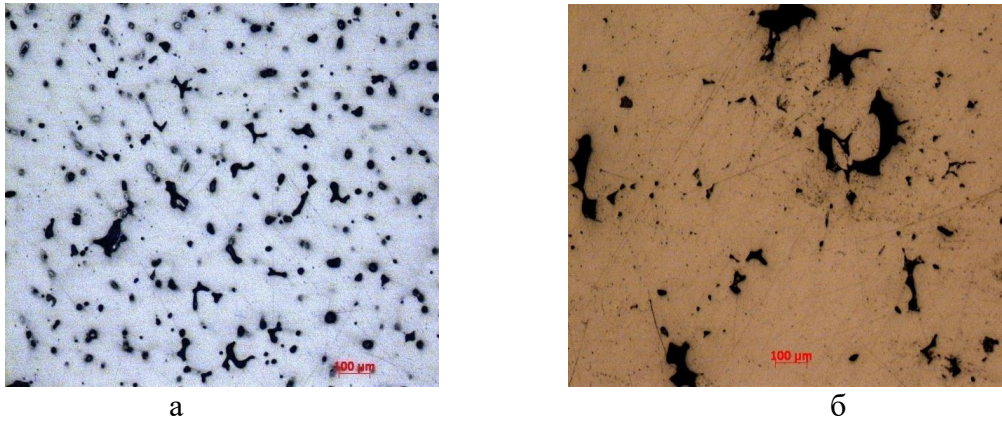


Рисунок 6 - Микроструктура ПС №1: Pd-90%, Cu-4%, Ag-3%, Sn-3%:
а – центр, б – поверхность

Литейные свойства металла другого изделия (рисунок 7) из ПС №12 (таблица 2) более высокие, поверхность неокисленная. ПС имеет мелкокристаллическую макроструктуру, а в микроструктуре ПС выявлен граничный твердый раствор серебра в палладию, что представлено на рисунке 8.



Рисунок 7 – Изделие-представитель нательный крест из ПС (таблица 2, сплав №12)

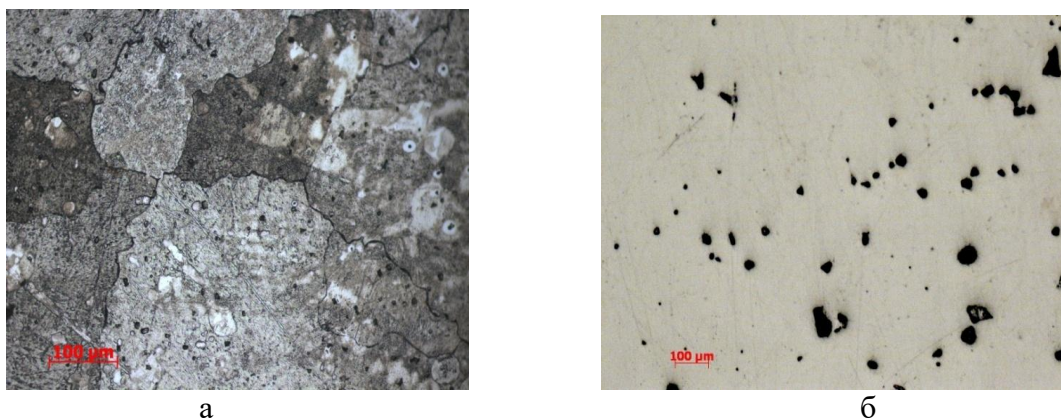


Рисунок 8 – Микроструктура ПС №12 Pd-90%, Ag-9,7%, Si-0,3%:
а – центр, б – поверхность

Исследования литой структуры показали, что ПС имеют структуру дендритного строения. Такая структура формируется с развитием неравновесной кристаллизации при переохлаждении ниже равновесных температур. Дендритная структура является весьма устойчивой. Она лишь искажается при пластической деформации, но не устраняется полностью. Чем больше степень деформации, тем в большей степени происходит искажение дендритного неоднородного по химическому составу твердого раствора. Однородное состояние твердого раствора может быть достигнуто или в равновесных условиях кристаллизации (при очень медленном охлаждении между точками ликвидус и солидус), или после гомогенизационного отжига неоднородного литого сплава.

В результате проведенной экспертной оценки эстетических свойств изделия-представителя «нательный крест», подвергнутого финишной обработке, установлено, что сплавы 1 – 8 (таблица 2) имеют низкую отражательную способность и узкую цветовую гамму. Это объясняется как выделением олова на поверхности изделия, так и низкой твердостью сплава, не позволяющей произвести качественную полировку изделия. Напротив, сплавы 9-12 (таблица 2) имеют высокую отражательную способность и широкую цветовую гамму. Это объясняется значительно большей твердостью сплавов этой группы за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидами Pd_5Si .

Опробование новых составов припойных ПС с различным содержанием кремния (сплав 1 $Pd-9Ag-4,5Au-1,5Si$ и сплав 2 $Pd-6,5Ag-6,5Au-2,2Si$) позволило установить, что с увеличением количества кремния повышается растекаемость ПС по паяемым поверхностям, но более высокое содержание кремния имеет нецелесообразно, поскольку появляется реальная опасность образования интерметаллида состава, соответствующего формуле Pd_5Si .

Испытания полученного ПС в системе $Pd-Si$ в качестве припоя для ручной пайки с содержанием кремния $3,9 \div 4,1$ % показали высокие технологические свойства припоя, в том числе, достаточно низкую температуру нагрева для пайки, не превышающую $950 \div 1000^\circ C$, и хорошую смачиваемость припоём паяемых поверхностей.

Установлено, что дальнейшим направлением в отношении получения припоев марочного состава на основе палладия 850-й пробы является совершенствование технологии и технологической оснастки для получения тонких пленок методами ускоренной кристаллизации, при этом составы ПС должны быть близки к эвтектическим.

Проведенные исследования показали также, что после термической обработки и достижения равновесного состояния ПС, легированные как кремнием, так и бором, потеряли припойные свойства. Для создания припойного состава ПС, легированного бором, необходимо увеличивать его содержание в ПС для достижения эвтектического состава.

На основании результатов исследований были предложены составы новых ювелирных литейных и припойных ПС, представленных в таблице 3, а также технологии их плавки и литья.

Таблица 3 – Составы новых ювелирных сплавов

№	Тип сплава	Проба	Состав	Патент
1	Литейный	900	Pd – 90 Ag – 9,7 Si – 0,3	Рф № 2479655; Евраз. № 019656
2	Литейный	950	Pd – 95 Ag – 4,8 Si – 0,2	
3	Литейный	500	Pd – 50 Ag – 40 Cu – 9,8 Si – 0,2	Рф № 2479656; Евраз. № 021269
4	Припойный	850	Pd – 85 Ag – 6,5 Au – 6,5 Si – 2,2	РФ № 2568406
5	Припойный	850	Pd – 85 Cu – 11,4 В – 3,6	Рф № 2591900

В заключении представлены основные выводы и результаты работы.

В результате проведенных исследований в диссертационной работе решена актуальная научно-техническая проблема по созданию комплекса технологических решений, направленных на повышение качества производства ювелирных изделий из ПС. При этом получены следующие основные результаты:

1. На основе результатов моделирования физических и технологических свойств и применения программы Polythermo определены температуры ликвидуса и солидуса многокомпонентных ПС, значения твердости для тройных и более сложных твердых растворов ПС, которые были использованы для приготовления и литья новых литейных и припойных ПС.

2. Впервые определены физические и технологические свойства следующих многокомпонентных систем ПС:

- литейные: Pd-Ag-Cu, Pd-Ag-Sn, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-Sn, Pd-Cu-Si, Pd-Ag-Cu-Sn, Pd-Ag-Cu-Si;

- припойные: Pd-Ag-Al, Pd-Ag-Si, Pd-Cu-B, Pd-Ag-Au-Si.

3. Научно обоснованы и практически подтверждены рациональные составы многокомпонентных ПС, удовлетворяющих требованиям литейных и припойных ПС по технологическим и потребительским свойствам.

4. При анализе результатов исследований структуры и свойств новых ПС установлены следующие закономерности:

- кремний, как легирующий элемент, оказывает наиболее положительное влияние на литейные свойства ПС, существенно снижая интервал кристаллизации;

- в области содержания легирующих элементов в пределах 5÷10% разработанные ПС имеют дендритную структуру. Твердость ПС линейно зависит от концентрации элементов и повышается с ее увеличением, что обеспечивает качественную финишную обработку ювелирных изделий.

5. Разработан комплекс технологических решений для производства ювелирных изделий из новых ПС, включающий:

- составы новых ювелирных литейных ПС 500-й, 900-й и 950-й пробы, защищенных патентами РФ № 2479655 – 2013, № 2479656 – 2013, и евразийскими патентами № 019656 – 2014, № 021269 – 2015;

- состав нового припойного сплава 850-й пробы, защищенный патентом РФ №2568406 – 2015;

- технологические режимы плавки и литья новых ювелирных ПС 500-й, 850-й, 900-й и 950-й пробы;

6. Результаты исследований прошли испытания в промышленных условиях, внедрены в учебный процесс в СФУ и используются при обучении магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» и магистерской программе 22.04.02.07 «Теория и технология литейного производства цветных металлов и сплавов» и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ

1. **Усков, Д.И.** Синтез ювелирных сплавов на основе палладия / И.В. Усков, В.И. Аникина, С.В. Беляев, А.И. Аникин, Д.И. Усков // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. - Красноярск. - 2011. - №7 (40). - С. 155-162 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

2. **Усков, Д.И.** Разработка припоев для ювелирных сплавов на основе палладия / И.В. Усков, В.И. Аникина, С.В. Беляев, А.В. Столяров, Д.И. Усков // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. - Красноярск. - 2011. - №7 (40). - С. 162-166 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

3. **Усков, Д.И.** Разработка припойного сплава на основе палладия с использованием бора / И.В. Усков, С.Б. Сидельников, С.В. Беляев, Д.И. Усков, А.И. Аникин, В.И. Аникина, А.В. Столяров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Техника и технологии. – 2013. – № 6 (3). – С.294-298 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

4. **Усков, Д.И.** Создание среднетемпературных припойных сплавов, не содержащих кадмий / И.В. Усков, С.В. Беляев, В.И. Аникина, Д.И. Усков, А.И. Аникин // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». - № 4. - 2012. - С.52-54 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

5. **Усков, Д.И.** Высокопробные литейные ювелирные палладиевые сплавы / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, Д.И. Усков // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Техника и технологии. – 2014. – Т. 7. – № 4. – С.449- 455 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

6. **Усков, Д.И.** Разработка составов ювелирных сплавов системы Pd-Cu-Ag / Д.И. Усков, С.В. Беляев, И.В. Усков, Т.Р. Гильманшина, И.Ю. Губанов // Metallurgy машиностроения. - 2017.- № 1.- С. 30-32. (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

7. **Усков, Д.И.** Разработка припоев для ювелирных сплавов / И.В. Усков, С.В. Беляев, С.Б. Сидельников, Д.И. Усков // *Металлургия машиностроения*. - 2017.- № 2.- С. 38-41. (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

8. **Усков, Д.И.** Разработка припойного сплава на основе палладия / И.В. Усков, С.Б. Сидельников, С.В. Беляев, Д.И. Усков, А.И. Аникин // *Цветные металлы* - 2012: сб. докладов четвертого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2012. - С.691-693.

9. **Усков, Д.И.** Синтез ювелирных сплавов на основе палладия [Электронный ресурс] / Д.И. Усков, А.И. Аникин // *Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э.Циолковского № заказа 7880/отв. ред. О.А.Краев* - Красноярск : Сиб. федер. ун-т. - 2012 – Режим доступа <http://elib.krasu.ru/handle/2311/7700?locale-attribute=en>.

10. **Усков, Д.И.** Расчет температур ликвидус и солидус в тройных сплавах приграничных твердых растворов [Электронный ресурс] / А.И. Аникин, Д.И. Усков // *Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э.Циолковского № заказа 7880/отв. ред. О.А.Краев* - Красноярск : Сиб. федер. ун-т. - 2012 – Режим доступа <http://www.elib.krasu.ru/handle/2311/8022?locale-attribute=ru>.

11. **Усков, Д.И.** Разработка технологии изготовления золотого сплава белого цвета 585-й пробы, с использованием палладия / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, А.В. Столяров, Д.И. Усков // *Цветные металлы* - 2013: Сборник докладов пятого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2013. - С.495- 499.

12. **Усков, Д.И.** Разработка технологии изготовления литейного ювелирного палладиевого сплава белого цвета 950-й и 900-й пробы, не содержащего никель, для расширения номенклатуры продукции ювелирного производства [Текст] / И.В. Усков, В.В. Москвичев, С.В. Беляев, В.И. Аникина, Д.И. Усков, А.И. Аникин // *Цветные металлы* - 2013: Сборник докладов пятого международного конгресса. - Красноярск: ООО «Версо». - 2013. - С.500-504.

13. **Усков, Д.И.** Создание припоев на основе палладия [Электронный ресурс] / Д.И. Усков // *Сборник материалов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективныи Свободный - 2015», посвященной 70-летию великой победы*. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2015. – С.43-46.

14. Пат. 2479655 Российская Федерация МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия 500 пробы / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Столяров А.В., Аникина В.И., Усков Д.И., Шубаков А.П., Бабушкин О.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2011145753/02; заяв. 10.11.2011 ; опубл. 20.04.13. Бюл № 11.

15. Пат. 2479656 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Мальцев Э.В., Павлов Е.А., Шубаков А.П., Бабушкин О.В., Рудницкий Э.А., Богданов Д.В., Гущинский А.А., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012109037/02; заяв. 11.03.2012 ; опубл. 20.04.13. Бюл № 11.

16. Пат. 2568406 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав припойный на основе палладия 850 пробы / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Беляев С.В., Усков И.В., Столяров А.В., Рудницкий Э.А., Лопатина Е.С., Дитковская Ю.Д., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2014130541/02; заяв. 23.07.2014 ; опубл. 20.11.15. Бюл № 32.

17. Пат. 2591900 Российская Федерация, МПК С22С 5/04. Сплав припойный на основе палладия 850 пробы / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Беляев С.В., Усков И.В., Столяров А.В., Рудницкий Э.А., Лопатина Е.С., Дитковская Ю.Д., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2014130543/02; заяв. 23.07.2014 ; опубл. 20.07.16. Бюл № 20.

18. Пат. 021269 Евразийское патентное ведомство, МПК С22С 5/04. Сплав на основе палладия 500 пробы / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Столяров А.В., Аникина В.И., Усков Д.И., Шубаков А.П., Бабушкин О.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201200632; заяв. 24.05.2012 ; опубл. 29.05.15. Бюл № 5.

19. Пат. 019656 Евразийское патентное ведомство, МПК С22С 5/04. Литейный ювелирный сплав белого цвета на основе палладия / Усков И.В., Беляев С.В., Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Мальцев Э.В., Павлов Е.А., Шубаков А.П., Бабушкин О.В., Рудницкий Э.А., Богданов Д.В., Гущинский А.А., Усков Д.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201200677; заяв. 30.05.2012; опубл. 30.05.14. Бюл № 5.

20. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015660623, Политерм (Polyterm) / Губанов И.Ю., Усков Д.И., Усков И.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2015617458 заяв. 13.08.2015; опубл. 05.10.2015.

Подписано в печать __. __.2018. Печать плоская. Формат 60x84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тир 100 экз. Заказ _____
Отпечатано полиграфическим центром
Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел./факс: 8(391)206-26-67, 206-26-49
E-mail: print_sfu@mail.ru; <http://lib.sfu-kras.ru>