

И. Г. ЕРУСАЛИМЧИК

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО
ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ



И. Г. Ерусалимчик

доктор химических наук, профессор

**КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО
ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

(издание второе, переработанное и дополненное)

*По материалам доклада, прочитанного на совещании в Российской
Государственной Пробирной палате в ноябре 2002 года,
с дополнениями 2012 г.*

© И. Г. Ерусалимчик, текст 2012

© ООО «КБСП», 2012

1. ЧТО ТАКОЕ КОРРОЗИЯ?

То, что металлы и сплавы (особенно железо и его сплавы) подвергаются разрушительному действию коррозии – знает каждый. Существует мнение, что благородные металлы и их сплавы, совершенно не подвержены коррозионным разрушениям. Однако это не соответствует действительности.

Для начала рассмотрим краткую характеристику коррозионных процессов. Все многообразие процессов коррозии, по своему механизму, можно разделить принципиально на две большие группы: химическую и электрохимическую. В отношении ювелирных изделий, нас практически не будут интересовать процессы химической коррозии – это коррозия в газовых средах при высокой температуре, коррозия в органических средах (например, коррозия труб нефтедобычи и нефтепереработки и т.п.)

Гораздо большее значение имеют процессы электрохимической коррозии, связанные с возникновением электрической разности потенциалов на отдельных участках поверхности изделия. Эта разность потенциалов вызывает появление разрушающих токов коррозии на этих участках – своеобразных короткозамкнутых гальванических элементах. К электрохимической коррозии относятся все наиболее многочисленные и часто наблюдаемые виды коррозии: атмосферная, контактная и многие другие.

2. КОРРОЗИОННЫЕ РАЗРУШЕНИЯ

Характерные проявления коррозионных разрушений на ювелирных изделиях являются следствием электрохимической коррозии. Общая коррозия вызывает потерю блеска ювелирных изделий, помутнение, образование локальных матовых пятен (неравномерная или «пятнистая» коррозия). Язвенную коррозию (мелкие серые или черные точки на изделие), часто называемую точечной или «питтинговой», можно заметить на тех частях ювелирных изделий, которые находятся в длительном контакте с кожей человека (выделения кожи – сильная коррозионная среда не только для сплавов, но и, например, для чистого золота). Следы электрохимической коррозии проявляются в механическом разрушении ювелирных изделий – появлении характерных трещин и сколов. Практически для всех ювелирных сплавов характерна так на-

ываемая *избирательная* коррозия, при которой растворяется один или несколько компонентов сплава («неблагородные» металлы) и затем происходит «выкрашивание» основного драгоценного металла (далее рассмотрим подробнее) и разрушение всего сплава. Для того чтобы понять, какие сплавы и почему подвергаются коррозии, остановимся на некоторых характеристиках ювелирных сплавов на примере сплавов золота.

3. КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для чистого золота характерна кубическая гранцентрированная кристаллическая решетка. По углам решетки расположены восемь атомов. Если заменить один из них атомом другого металла (менее тяжелым, с меньшими размерами, например, атомом серебра или меди), то «устойчивость» решетки несколько уменьшится. Если заменять последовательно второй и третий атомы золота в решетке, то коррозионная стойкость упадет еще более. Наконец замена четвертого атома (то есть половины всех атомов) приводит к резкому ухудшению коррозионных свойств сплава, решетка становится неустойчивой. Классической иллюстрацией этого явления является известный еще с 30-х годов прошлого века факт, что скорость растворения золото-медных сплавов в азотной кислоте скачком возрастает в десятки раз, когда половина атомов золота заменена атомами меди.

Иными словами, для оценки коррозионной стойкости сплава для нас важен не только весовой процент драгоценного металла в сплаве (хорошо известная всем проба), но и «атомный» процент, то есть число атомов основного драгоценного металла в 100 атомах сплава. Отметим, что «атомный» процент сплавов одной и той же пробы может заметно отличаться в зависимости от характера и содержания остальных компонентов сплава. Так, в наиболее часто встречающихся золото-серебreno-медных сплавах, при одном и том же весовом содержании золота (при одной и той же пробе) процент атомов золота будет более высоким, если в сплаве преобладает серебро. Поскольку атомы серебра тяжелее, чем атомы меди, их требуется меньшее количество для образования конкретной весовой пробы, и процентное содержание атомов золота в таком сплаве выше, чем в сплаве такой же пробы, но с преобладанием меди. Конечно, чем выше, например, проба золота в сплаве, тем выше и его «атомный» процент, но в сплавах одной и той же пробы, процентное содержание атомов золота может различаться, что приводит к заметным различиям в коррозионной стойкости сплавов.

В качестве примера в таблице 1 приведены значения «атомных» процентов содержания золота в некоторых распространенных сплавах. При известных весовых процентах компонентов сплава, расчеты выполняются достаточно просто, так как вес одного атома равен частному от деления грамм атома на число Авогадро ($\approx 6,022 \times 10^{23}$).

Таблица 1

<i>Обозначение сплава</i>	<i>Атомный % золота в сплаве</i> <i>(количество атомов золота по отношению к общему количеству атомов сплава, в процентах)</i>
ЗлСрМ 958-20	90,3
ЗлСр 7 50-250	59,0
ЗлСрМ 750-125	54,9
ЗлСр 585-415	43,5
ЗлСрМ 585-300	39,3
ЗлСрМ 585-200	36,2
ЗлСрМ 585-80	33,1
ЗлСрМ 585-17	31,4
ЗлСрНЦМ (белый) 585-80-8,2-2,5	32,5
ЗлСрПд (белый) 585-255-160	43,4
ЗлСрМ 375-250	18,8
ЗлСрПдМ 375-100-38	17,5

Рассмотрим, как влияют процентное содержание атомов золота в сплаве на коррозионные характеристики сплава. Классическими считаются исследования коррозионных характеристик золото-серебро-медных сплавов, выполненные Г. Тамманом в начале XX века. По Тамману все сплавы условно разделяются на:

- **стойкие** (100 – 50 % атомов золота) – эти сплавы растворяются в «царской водке»;
- **слаборастворимые** (50 – 37,5 % атомов золота) – в этом случае не только «царская водка», но и сильные кислоты растворяют с поверхности серебро и медь до тех пор, пока в поверхностном слое содержание золота не достигнет 50 % и сплав станет «стойким»;
- **растворимые** (37,8 – 25 % атомов золота) – металлы лигатуры в таких сплавах полностью разрушаются, золото выкрашивается и выпадает в осадок;

- **тускнеющие** (менее 25 % атомов золота) – сплавы подвергаются коррозии в обычной атмосфере промышленных городов.

Применение приведенной классификации к данным из таблицы 1 показывает, что к «стойким» сплавам можно отнести сплавы 750-й и более высоких проб. Отметим, что это наиболее распространенные пробы ювелирных сплавов на Западе, Ближнем Востоке и в странах с тропическим и субтропическим климатом. Что же касается наиболее распространенных в России сплавов 585 пробы, то большинство из них находится в пограничной области между «слаборастворимыми» и «растворимыми» (сплав ЗлСрМ 585-80 попадает в категорию «растворимых»).

Если в сплавах 585 пробы содержится серебра менее 8 % (целый ряд импортных сплавов 585 пробы, большей частью турецкого производства), то все они попадают в разряд «растворимых», то есть характеризуются значительно меньшей коррозионной стойкостью, чем даже сплав ЗлСрМ 585-80, отвечающий Российскому стандарту. Кстати, о том, что импортное («турецкое») золото гораздо хуже отечественного знают продавцы практически всех ювелирных магазинов, но объяснить этого либо не могут, либо дают простор своей фантазии.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Выше мы отмечали, что для развития электрохимических коррозионных процессов в сплавах достаточно, чтобы между отдельными микроучастками в сплаве создавалась некоторая электрохимическая разность потенциалов, способствующая появлению тока коррозии. Такая разность потенциалов может возникнуть:

- во-первых, если имеется неоднородность микроструктуры сплава, то есть сплав состоит из отдельных микрозерен с различным содержанием компонентов, хотя в среднем (подчеркиваем, в среднем) состав сплава полностью соответствует и пробе и гарантируемому содержанию остальных компонентов;
- во-вторых, микропримеси многих элементов, часто не контролируемых, как и в исходном сырье, так и в готовых сплавах, локализуясь на границах сплава зерен и в других так называемых “активных точках” структуры, могут явиться причиной локальных коррозионных разрушений. Это локальные пятна, потемнения, точечная (“питтинговая”) коррозия, межкристаллитная коррозия.

Рассмотрим подробнее эти факторы. Известно, что если чистый металл плавиться и кристаллизуется при некоторой **одной** температуре (и эта температура не меняется, пока не закончится процесс плавления или, наоборот, затвердевания (кристаллизации)), то сплавы, в подавляющем большинстве затвердевают (или плавятся) в некотором **интервале** температур, то есть процесс кристаллизации начинается при одной температуре, а заканчивается при другой температуре. При этом различаются по составу и кристаллы: те, что затвердевают в начальный момент кристаллизации, более богаты металлом, имеющим более высокую температуру плавления, а затвердевающие в конце процесса – более богаты легкоплавким металлом. При этом в среднем (опять подчеркиваем, в среднем) состав затвердевшего сплава точно соответствует составу расплава.* Об этом явлении хорошо осведомлены производители, и они принимают меры для удаления верхних, так называемых «обогащенных» слоев.

Следовало бы обращать особое внимание на то, чтобы после отливки изделия обязательно подвергались бы дополнительной (и часто достаточно длительной) термообработке, так называемому «гомогенизационному» и «рекристаллизационному» отжигу. В этом случае из-за процессов диффузии выравнивается содержание компонентов сплава в отдельных микрокристаллах, уменьшаются дефекты кристаллической решетки, а электрохимические потенциалы отдельных участков сплава выравниваются и устраняется сама причина возникновения токов коррозии, и, следовательно, устраняется в значительной степени возможность коррозионных разрушений.

К сожалению, вероятно из-за того, что процесс отжига удорожает и усложняет процесс производства, многие изготовители, по нашему мнению, практически им пренебрегают, что можно заключить из того, как ведут себя их изделия при эксплуатации. Если к этому добавить, что контроль готовой продукции на многих, особенно небольших, ювелирных предприятиях, находится не на должной высоте, то становятся понятными многие неприятные особенности поведения современных ювелирных изделий при их эксплуатации.

Вторым фактором, определяющим коррозионные свойства сплавов, является наличие микропримесей в исходном сырье и в лигатуре. Часто составы импортных лигатур, не говоря уже о содержании в них микро-

* Этот процесс исследуется с помощью, так называемых, диаграмм состояния или диаграмм плавкости.

примесей, изготовителями не приводятся, и об их контроле ничего не известно. По существующим стандартам даже в слитках золота, с содержанием основного металла 99,99 % контролируется только определенное число примесей (обычно 12–16), причем процент основного металла (99,99 %) определяется путем вычитания суммарного содержания этих примесей из 100 %. Иными словами, марка металла 99,99 % свидетельствует лишь о том, что сумма этих 12–16 примесей не более 0,01 % (с помощью аналитических методов можно установить, что реально содержание золота в особо чистом золоте не менее 99,95 %). Основную роль здесь играет локализация примесей, которую суммарный аналитический контроль (например, методом “купелирования”) не определяет. Если примеси локализуются на границах зерен в каких-то определенных точках, то именно эти места могут явиться центром локальных коррозионных разрушений. Приведем несколько примеров. В состав многих ювелирных сплавов золота входит цинк. Известно, что цинк образует с золотом так называемые интерметаллические химические соединения. Если технология изготовления ювелирных изделий (отливка и отжиг) такова, что она не исключает локализации цинка на каких-то участках, то из-за образующихся там хрупких интерметаллидов цинк-золото возможна межкристаллитная коррозия, приводящая к растрескиванию готового изделия.

Другой пример связан с наблюдающимися изменениями цвета, потемнением или даже почернением серебряных изделий. Автору приходилось видеть серебряные слитки (99,99 %) покрывшиеся темными пятнами (серыми, черными и даже зеленоватыми). Наблюдались характерные темные пятна и на выпускаемых сейчас в России некоторых серебряных монетах. Причин здесь несколько. Во всех учебниках написано, что серебро темнеет из-за присутствия в воздухе серосодержащих соединений. Но изготовленные в последние годы серебряные ювелирные изделия темнеют за недели или даже дни, если ранее для этого требовались многие годы. Проведенные с участием автора специальные исследования показали, что в подавляющем большинстве случаев серые пятна поверхности серебряных изделий 925-й пробы состоят из микрокристаллов окиси меди (напомним, что в составе сплава CuM 925–7,5 % меди). Оказалось, что при перегреве жидкого сплава серебро-медь даже на 10–20 °С, приблизительно в 10–15 раз увеличивается растворение в нем кислорода, а при отливке кислород только частично удаляется из сплава, вызывая появление характерных «язвочек» на поверхности отливки. Оставшийся кислород, диффундируя в объеме и к поверхности,

образует достаточно прочные соединения с медью, проявляющиеся в виде описанных выше темных пятен. По техническим условиям в слитках серебра 99,99 % обязательно контролируется из элементов VI группы только содержание теллура (а не серы, селена и кислорода). Поэтому не исключено локальное образование в серебряных слитках и изделиях в микроколичествах сульфидов меди, никеля и железа, которые, несмотря на немногочисленность, являются активными центрами коррозии.

Как известно, до 25–30 % используемого в ювелирной промышленности золота, производится из так называемого «электронного лома» – деталей вышедших из употребления электронных приборов. В какой степени они очищаются от примесей – вопрос, на который нельзя дать однозначного ответа, тем более для того, чтобы очистить полученный металл от примесей необходимы достаточно сложное оборудование и современные технологические процессы, которыми практически подавляющее большинство ювелирных предприятий не располагают. Если к этому добавить стремление изготовителей к сокращению затрат на производство (этим, в частности объясняют необходимость перегрева серебряных сплавов при литье – повышается текучесть сплава, снижается процент отходов) и очень проблематичный контроль соблюдения технологических процессов, становится понятной причина резкого снижения качества изделий у отдельных производителей.

Особо следует остановиться на используемых в технологии гальванических покрытиях, в частности на получивших широкое распространение покрытиях родием. Родий в прошлом веке широко использовался для покрытия серебряных зеркал прожекторов, так как он обладает высокой термостойкостью и серебряные отражатели не тускнеют. Однако, родиевые покрытия, помимо твердости, характеризуются высокими внутренними механическими напряжениями, что делает практически невозможным нанесение достаточно толстых слоев родия (обычно они не превышают одного – двух микрон) из-за их растрескивания. Родиевые покрытия успешно используются в технологии недорогой бижутерии, изготавливаемой из сплавов недорогих металлов. В России и в других странах родием покрывают изделия из сплавов серебра и «белого золота». На этих последних следует остановиться особо. Существует практически две большие группы сплавов «белого золота»: одни содержат палладий и платину, другие цинк и никель. Конечно, сплавы, содержащие цинк и никель, в значительно большей степени подвержены коррозии (из-за большой разности электрохимических потенциалов отдельных компонентов сплава). Такие сплавы со временем тускнеют,

приобретают сероватый оттенок. По мнению автора, сплавы белого золота, содержащие платину и палладий, например 585-й пробы, более коррозионно устойчивы, чем сплавы, содержащие цинк и никель 750-й пробы (хотя последние стоят заметно дороже).

Неоднократно приходилось наблюдать, как изделия из серебряных сплавов, с гальваническим слоем золота, покрываются темными пятнами. Причина в том, что в технологии нанесения покрытий на такие изделия отсутствует процесс нанесения так называемых «барьерных» слоев, препятствующих диффузии отдельных компонентов сплава в покрытие. Такие процессы давно используются в электронной промышленности, но практически не известны в ювелирной.

В заключение следует отметить, что любые тонкие гальванические покрытия, которые сейчас используются в ювелирном производстве, являются только временной защитой от коррозии, так что вряд ли такие изделия смогут стать фамильными драгоценностями, которые без изменений внешнего вида будут радовать многие поколения.

5. КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Поскольку коррозия достаточно длительный процесс, все коррозионные испытания производятся в специальных средах, где процесс коррозии ускоряется в сотни раз. Причем, обязательно состав этих сред должен соответствовать среде, в которой эти изделия эксплуатируются. Между тем, как приходилось наблюдать автору, на некоторых ювелирных предприятиях для быстрых коррозионных испытаний (в тех редких случаях, когда они проводятся), выбирают среду непонятно из каких соображений, например, серебряные изделия испытывают в уксусной кислоте. Немногим известно, что выделения человеческого тела, включающие серосодержащие, и азотсодержащие соединения – очень агрессивная коррозионная среда для золотых и серебряных ювелирных сплавов. Автор принимал участие в разработке специальных методов и сред для коррозионных испытаний золотых ювелирных сплавов. При этих испытаниях была четко выявлена зависимость скорости коррозии сплава от описанного выше атомного процента золота в сплаве. Так, цепочки из «турецкого» золота 585 пробы за неделю испытаний (в парах) практически рассыпались в порошок, в то время как изделия из сплава 3лСрМ 585-80 сохраняли свои свойства в несколько раз дольше. Очень хорошую коррозионную стойкость показали, как это и следует из при-

веденной выше теории, изделия 750-й пробы. Таким образом, зная состав сплава, рассчитав атомный процент драгметалла в сплаве и имея сведения о локальной неоднородности и микропримесях, можно прогнозировать коррозионное поведение такого сплава и, следовательно, предсказать изменение во времени свойств изделия, изготовленного из такого сплава.

Прямые коррозионные испытания – это разрушающий метод, который может быть применен только к минимальному проценту изделий в процессе контроля технологических процессов в производстве. Поэтому были разработаны специальные электрохимические приборы для локального контроля электрохимических потенциалов, которые подробнее будут рассмотрены в последующих разделах настоящей работы.

6. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Как и в любом металлургическом производстве, для контроля ювелирных сплавов в первую очередь применяются аналитические методы контроля. Аналитический контроль это испытание, по результатам которого оценивают содержание определенных компонентов в данном сплаве. Классический пример аналитического контроля – широко используемый в пробирных инспекциях метод «купелирования», хорошо известен, и поэтому мы не будем на нем подробно останавливаться. Этот метод с довольно большой точностью (не менее 0,5 единиц пробы) дает содержание золота в испытуемом изделии. Но он является разрушающим и, поэтому, конечно может быть применен только к весьма ограниченной выборке изделий. Другой метод аналитического контроля – рентгеновский, который получает все большее распространение, как в России, так и за рубежом, не является разрушающим, он также дает сведения об элементном составе сплава. Но точность его тока значительно ниже точности метода «купелирования» (около 10 единиц пробы), а стоимость оборудования, превышающая \$20000 отнюдь не способствует тому, чтобы такие методы очень широко использовались производителями ювелирных предприятий.

Значительно чаще в промышленности и в других отраслях хозяйства используют так называемые тестовые методы. Тестеры не могут определить в сплавах содержание какого-либо компонента с какой-либо точностью. Тестеры лишь сравнивают исследуемый образец с эталоном и отвечают на вопрос «исследуемый образец такой как этот эталон или

не такой». Классический пример: если в квартире погас свет, то пришедший электрик, вставив в розетку концы проводов от контрольной лампы, отвечает на вопрос «есть напряжение или нет». Причем ответ на этот вопрос дается с очень высокой достоверностью, близкой (но не равной!) к 100 %. Но если лампочка горит вполне адекватно или еле светится, то электрик не может сказать, какое напряжение в сети вместо положенных 220 В. Он скажет: «примерно 90 – 120 В». Если же вместо электрика придет специалист с аттестованным вольтметром определенного класса точности, то он ответит, что вместо 220 В в сети, например, 110,2 В, по измерениям прибора такого-то класса, аттестованного как средство измерения, поверенного тогда-то, и работающего с точностью, скажем, $\pm 0,05$ В. Так все весы, на которых взвешиваются ювелирные изделия, должны быть аттестованы как средства измерения и подлежать регулярной поверке.

По предварительным подсчетам около 80 – 90 % всех видов контроля производится с помощью тестовых методов, более простых и требующих несравненно более простого и дешевого оборудования (ведь прецизионный вольтметр стоит в тысячи раз больше простой лампочки).

Тестовым методом является и широко используемый в течение многих десятилетий метод контроля ювелирных изделий на пробирном камне. При «натире» изделия о пробирный камень происходит идеальное усреднение сплава и по составу и по фазовым неоднородностям (то есть именно то, что требуется при исследовании только элементного состава сплава). Одновременно делается штрих на камне соответствующими эталонными сплавами – пробирными иглами. При воздействии специальными реактивами (в их составе обычно концентрированная азотная кислота, вода и для высоких проб, еще и соляная кислота) продукты растворения сплава (а как сказано было выше – растворяются, в первую очередь, «неблагородные» металлы) осаждаются на поверхности, вызывая потемнение, тем более интенсивное, чем больше в сплаве содержится растворившихся в кислотах компонентов. Иначе говоря, чем ниже проба, тем более интенсивное потемнение имеет место. Играет важную роль наличие «натира» эталонным образцом, так как сравнение степени потемнения позволяет определять соответствие данного сплава эталону данной пробы с высокой достоверностью, даже если содержание драгметалла в испытуемом образце отличается от содержания в эталоне не более чем на 3 – 5 единиц пробы.

В отличие от этого, безэталонный или «капельный» метод, широко используемый в ломбардах, где отсутствует усреднение на пробирном

камне и не используются эталоны, может дать заключение о соответствии образца данной пробе с гораздо меньшей достоверностью.

Следует особо отметить, что изменения в элементном составе сплава (кроме содержания основного драгоценного металла) по сравнению с эталоном, а также наличие ряда примесей, могут существенно осложнить процессы опробования изделий на пробирном камне. Помочь в быстром определении соответствия состава испытуемого сплава составу эталона могут рентгеновские методы, которые в последнее время начинают использоваться в инспекциях пробирного надзора.

7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕСТЕРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Появление электрохимических тестеров и их использование для исследования ювелирных сплавов произошло в последнее десятилетие XX века. Автор принимал непосредственное участие в исследовании электрохимических и коррозионных свойств ювелирных сплавов и создании приборов для электрохимического контроля, и поэтому в настоящем сообщении более подробно проводятся данные об их использовании.

Все электрохимические детекторы основаны на пропускании постоянного тока между исследуемым образцом и вспомогательным электродом в среде специального электролита и измерении электрохимических потенциалов на границе образца с электролитом. Исследование первых образцов американских приборов «Gold Tester», попавших автору, привело его к выводу, что невозможно создание новых приборов без детальных электрохимических исследований, а эмпирический подход, основанный только на факте, что электрохимические потенциалы случайно выбранных образцов тех или иных проб различаются, неизбежно должен приводить к печальным результатам. Так собственно и получилось с упомянутой выше американской фирмой, которая сейчас просто сошла со сцены.

Выполненные и опубликованные в 1995–1996 гг. исследования по изучению электрохимических и коррозионных свойств ювелирных сплавов, позволили создать электрохимические тестеры первого поколения «Gold Detector», построенные, как и импортные, по двухэлектродной схеме (ток подается между образцом и электродом, расположенным внутри специального зонда с электролитом). После выключения тока через доли секунды измеряется электрохимический потенциал на границе

исследуемого образца с электролитом относительно того же электрода внутри зонда. Понятно, что такие измерения в принципе не могли быть выполнены в процессе подачи импульса, так как получаемые значения во многом бы определились поведением «второго» электрода под током.

Однако, первые приборы, получившие широкое распространение обладали более высокой (во всяком случае, не худшей) достоверностью по сравнению с примитивным «капельным» методом (но не методом контроля на пробирном камне!). Они и сейчас (в разных вариациях) производятся в небольших количествах отдельными фирмами, которые (как это принято в России) даже не поставили об этом в известность автора, обладателя Российского патента на такие изделия. Эксплуатация электрохимических детекторов первого поколения позволила выявить ряд их принципиальных недостатков:

- во-первых, практически невозможно было идентифицировать сплавы золота высоких (выше 750) проб, так как во время подачи электрического импульса все содержащиеся в поверхностном слое образца компоненты сплава (кроме основного – золота) успевали переходить в раствор и потенциалы измерялись, по сути дела, на поверхности чистого золота.
- во-вторых, поскольку потенциал на границе образца с электролитом после выключения тока, является, по сути дела, функцией атомного процента золота в сплаве, то сплавы соседних проб, но с близким атомным процентом золота давали очень близкие результаты (например, сплав ЗлСр 500-500 и ЗлМ 585). Особенно это проявлялось при исследовании сплавов белого золота.
- в-третьих, выделения водорода на втором электроде приводило к образованию пузырей внутри зонда, их приходилось периодически удалять. При этом происходили неизбежные потери электролита, и ресурс одной ампулы электролита составлял около 300 измерений. Для сравнения в тестерах второго поколения выделение водорода уменьшено в сотни раз, и одной ампулы достаточно для 1000 – 1200 измерений. Кроме того, введение новой шкалы проб в 1998 году и включение в нее золота 999 и 958 проб делает электрохимические детекторы первого поколения ограниченно годными, и автор в настоящее время не рекомендует их применение.

С учетом всех недостатков приборов первого поколения, были разработаны приборы второго и третьего поколений. Это широко используемые в настоящее время приборы «ДеМон» и «ДеМон-Ю». Они принципиально отличаются от других приборов тем, что в них впервые была

использована трехэлектродная схема: один электрод – исследуемый образец, а внутри зонда «вспомогательный электрод» для подачи тока и «электрод сравнения», относительно которого измеряется потенциал. Это позволило совершить принципиальный шаг – осуществить измерение не одного, а двух значений потенциалов на границе исследуемого образца с электролитом: одного (U_1) в процессе подачи импульса тока, а другого (U_2) после его выключения. Наличие двух измеряемых параметров резко повысило информативность измерения и дало возможность в значительной степени приблизиться к задаче предсказания свойств и коррозионной стойкости данного сплава. В настоящее время прибор защищен патентом Российской Федерации и не имеет аналогов в мире. В последнее время выпускались две модификации прибора – экспертный вариант (банковский вариант для контроля монет даже из недргоценных металлов) и вариант для предприятий торговли и ломбардов. Новый прибор DMe-03 – прибор третьего поколения полностью заменяет предшественников и обладает многими новыми возможностями.

Следует еще раз подчеркнуть, что никакой электрохимический прибор, как и любой тестер или тестовый метод (в том числе метод пробирного камня), не может непосредственно измерять пробу. Он лишь может, с весьма высокой достоверностью, показывать степень соответствия данного изделия эталонному образцу сплава данной пробы и данного состава. В случае исследования на пробирном камне такими эталонами служат пробирные иглы, а в случае электрохимического прибора – экспериментальные значения потенциалов, полученные на эталонных сплавах известного состава, предварительно проанализированных с использованием классических аналитических методов.*

У приборов третьего поколения (DMe-03) интервалы значений потенциалов сплавов эталонных образцов заложены в память прибора. В инструкции по использованию «ювелирной» программы прибора сказано, что критерием отсутствия подделки служит совпадение показаний прибора и значений пробы, указанной на оттиске государственного пробирного клейма. В случае несоответствия этих значений или, если на табло прибора появляется надпись «нет в программе», то такое сомнительное изделие для окончательного заключения должно быть проанализировано разрушающими методами, используемыми в Государственных пробирных инспекциях.

* Исследования проводились в лаборатории ЦГИПН, руководителю которой кандидату химических наук В.И. Лысяковой, а также работникам Государственной Пробирной палаты РФ автор выражает искреннюю благодарность за помощь в работе.

При использовании прибора ДМе-03 в режиме «экспертный» на дисплей прибора выводятся непосредственно значения потенциалов U_1 , U_2 и их разности ΔU , а для расшифровки этих значений используется специальный «Справочник» или разработанная программа для персонального компьютера, которая предлагается пользователям фирмой-изготовителем приборов. Прибор ДМе-03 может использоваться и для идентификации недргоценных металлов и их сплавов (для выявления подделок находящейся в обращении разменной металлической монеты). База данных по недргоценным металлам (потенциалы U_1 и U_2) в настоящее время также полностью разработана.

Методика контроля ювелирных сплавов с использованием электрохимических детекторов к настоящему времени прошла метрологическую аттестацию и показала очень высокую достоверность тестирования (на золотых слитках 99 % – не ниже 98 %). К этому следует добавить, что по сравнению с детекторами второго поколения, усовершенствована электронная часть прибора ДМе-03, увеличена ее надежность, введены сервисные функции, повышающие удобство работы, предусмотрена возможность подключения к компьютеру для расширения функциональных возможностей.

В отличие от других методов неразрушающего контроля, в том числе метода «купелирования», применение электрохимических экспертных детекторов позволяет:

- выявить локальную фазовую неоднородность сплава;
- выявить локальную неоднородность сплава по содержанию компонентов;
- в значительной степени выявить механические нарушенные участки изделия, где есть вероятность катастрофического разрушения (особенно для сплавов недргоценных металлов);
- выявить участки сплава с повышенной концентрацией примесей и прогнозировать коррозионные процессы на этих участках;
- дать предварительную оценку характера состава сплава, наличия гальванических покрытий на образце и даже оценить их толщину;

Если к этому добавить, что электрохимические детекторы позволяют практически полностью отбраковывать подделки, изготовленные из недргоценных металлов и их сплавов, а при этом стоимость приборов не превышает \$900 (до 30 раз меньше стоимости рентгеновских приборов), то становится понятным область их использования. Это быстрый предварительный контроль и отбраковка явных подделок. Это исследование антикварных и имеющих историческую ценность изделий, техно-

логический контроль в производстве. Это, по большому счету, контроль качества ювелирных сплавов и ювелирных изделий. Конечно, в первую очередь, цена и качество ювелирных изделий определяются их художественной ценностью (особенно для уникальных изделий). Но поскольку сейчас в России из продаваемых ювелирных изделий художественными достоинствами отличается очень небольшая часть, то ценность их, в основном, заключается лишь в цене драгоценного металла и качестве сплава, из которого они изготовлены.

Поэтому задачи пробирного надзора и задачи контроля качества изделий, хотя и частично пересекаются, но и полностью не совпадают. На этом подробно остановимся в следующем разделе.

8. ПРОБИРНЫЙ НАДЗОР И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящем разделе автор попытается разделить понятия «пробирный надзор» и «контроль качества изделия». Во многих ювелирных магазинах на вопрос о качестве изделия отвечают, что раз на изделие стоит пробирное клеймо, то качество изделия гарантируется. Правда, вопрос о том почему золотые изделия российского производства лучше турецких, хотя клеймо на них (и совершенно справедливо) одинаковое, скажем 585 проба, застаёт продавцов в тупик. Рассмотрим каковы, с точки зрения автора различия в задачах пробирного надзора и задачах контроля качества.

В своем Указе № 1752 от 13.02.1700 г. «Об организации пробирного надзора» Петр I писал, что пробирный надзор учреждается «... для истребления в тех делах (золотых и серебряных) воровских вымыслов...». Более современную формулировку мы находим в ныне действующем законе «О драгоценных металлах и драгоценных камнях» № 41-ФЗ от 26.03.1998 г. «Федеральный пробирный надзор осуществляется в целях защиты прав потребителей ювелирных и других бытовых изделий из драгоценных металлов и драгоценных камней, прав изготовителей этих изделий от недобросовестной конкуренции, а также в целях защиты интересов государства». Иными словами, государственное пробирное клеймо, поставленное пробирными инспекциями – гарантия государства, что драгоценного металла в этом изделии – не меньше доли, обозначенной в пробах на клейме. Таким образом, одна из задач государственного пробирного надзора – точное определение весовой доли драгметалла в изделии и гарантия от имени государства, что его там

никак не меньше. Поэтому для пробирного надзора используются методы контроля, на которые не влияют, или влияют в незначительной степени, локальные неоднородности сплава, неконтролируемые примеси, механические дефекты, фазовый состав и т.д. Как уже отмечалось, это классические аналитические методы, рентгеновские и методы тестирования на пробирном камне.

Задача контроля качества – несколько иная. Необходимо, чтобы ювелирное изделие не теряло привлекательный внешний вид, полировку, не покрывалось темными пятнами, чтобы не растрескивалось и т.д., короче говоря, чтобы не было условий для развития коррозионных процессов. А поэтому для обеспечения качества, кроме содержания драгоценного металла, в среднем, очень важна локальная однородность сплава по содержанию компонентов, фазовая однородность, содержание микропримесей и их локализация.

Конечно, в каких-то областях задача пробирного надзора и контроля качества совпадают. Совершенно ясно, что чем выше содержание, например, золота в сплаве, т.е. выше «атомный» процент, тем выше и качество сплава с точки зрения его коррозионной стойкости. Иначе, говоря содержание основного драгоценного металла в сплаве в тем большей степени определяет его качество, чем оно выше, т.е. чем выше проба (реально, начиная с 750-й пробы для золотых сплавов). И наконец, для слитков и изделий 999-й пробы – проба практически нацело определяет качество, хотя, как было показано выше, наличие отдельных микропримесей может существенно осложнить ситуацию.

Еще раз повторяем, что качество ювелирного сплава еще ни в коем случае не определяет (не должно определять) качество ювелирного изделия, главное здесь – дизайн, художественная ценность.

Приведенные выше положения позволяют автору остановиться подробнее на традиционном смешении понятий «проба» и «качество», с чем часто приходится сталкиваться. Нередко на вопрос, какого качества изделия они добиваются, производители отвечают: «...чтобы оно прошло пробирную инспекцию». Как будет вести себя изделие у покупателя, что с ним произойдет – это очень часто, к сожалению, производителя не интересует, ведь изделие уже продано! И мало кто будет трепать себе нервы, связываясь с рекламациями. Кстати, и изготовителям всевозможной парфюмерии (и многочисленных подделок!) тоже нет никакого дела, как влияют их кремы и лосьоны не только на ювелирные изделия, но часто и на самого потребителя.

В этих условиях государственная система пробирного надзора, яв-

ляется (по мнению автора), единственной плотиной, как-то сдерживающей потоки той «продукции», которая готова захлестнуть рынок. К сожалению, в настоящее время подделывают практически всё!

В последнее время в специальных периодических изданиях для ювелиров звучат предложения, что до завершения становления ювелирного рынка было бы целесообразно отменить в России систему Государственного пробирного надзора, дать наиболее крупным предприятиям (а каждый автор подобных предложений мысленно подразумевает, что таким является именно его предприятие) право самим пробировать изделия. Ссылаются на пример Украины. Пишут, что в Италии, которая производит сотни тонн ювелирных изделий, вообще нет государственного пробирного надзора. При этом умалчивается, что, например, в Италии существуют профессиональные объединения производителей ювелирных изделий, содержащие за свой счет очень хорошо оборудованные лаборатории, контролирующие не только содержание драгметалла, но и качество изделий. И горе тем производителям, которые попадают на некачественной и не пробной продукции. Такие фирмы просто выбрасываются с рынка!

Действительно, на Украине ряду заводов было предоставлено право клеймения своей продукции. Кстати, пробирное клеймо производителей отличается по рисунку от Государственного пробирного клейма. Но к чему это привело? Кто производит контрольные проверки? Каковы их результаты? Возросло ли качество продукции? Увеличился ли их сбыт и производство? Ответы на эти вопросы автору пока не известны.

По субъективному мнению автора, в России в настоящее время нет никаких предпосылок даже для постановки вопроса о полной или даже частичной отмене системы Государственного пробирного надзора. К этому надо добавить, что в отличии, например, от Италии, Россия относится к числу первых по масштабам золотодобывающих стран, так что последствия от непродуманных решений в области пробирного надзора получат и криминальную составляющую.

Кто же в настоящее время контролирует качество ювелирных изделий. Теоретически это должен делать производитель, его служба технического контроля. На больших и старых (еще времен СССР) предприятиях такая служба существует. Существует ли она на многочисленных мелких фирмах – большой вопрос. Кстати, напомним, что служба технического контроля подчиняется руководству предприятия, для которого в современных Российских условиях главная задача – всемерное удешевление производства и получение максимальной прибыли.

В Советском Союзе наиболее качественную и передовую по своим характеристикам продукцию производили предприятия, работавшие на оборону. Автору, практически 40 лет проработавшему в одной из таких отраслей – электронной промышленности, хорошо известна роль представителей заказчика (военпредов), не подчиненных руководству предприятия и строго следивших не только за качеством выпускаемой продукции, но и за соблюдением технологии. Может быть, поэтому изделия наших оборонщиков так популярны? Нашим ювелирным предприятиям пока до этого далеко ... А почему бы нашим ювелирным объединениям не создать независимые лаборатории контроля качества изделия? Вот тут бы пример Италии пригодился! Может быть, в результате введения контроля качества и легче было бы изделиям проходить инспекцию пробирного надзора, и отпал бы вопрос о предоставлении заводам права самостоятельного клеймения? Но это всё субъективные рассуждения автора, который является специалистом по физической химии и электрохимии, и за всю свою жизнь не приобрел ни одного ювелирного изделия, и не собирается этого делать в будущем ..., по многим причинам.

Автор хочет в заключении напомнить об очень строгих мерах, которые были приняты Петром I к тем, кто «... государевы клейма на плохую продукцию будет ставить ...» Таких контролеров велено было бить плетью и (страшнейшее наказание в России!) лишать ежедневной чарки водки. И велено было делать так по велению Великого Государя и Императора, чтобы эти люди «... не позорили державу Российскую негодным товаром ...».