

**Тетяна АРТЮХ,
Інна ГРИГОРЕНКО**

ПРОБЛЕМИ БЕЗПЕЧНОСТІ ТА ЯКОСТІ ЮВЕЛІРНИХ ВИРОБІВ

Сучасна ювелірна галузь України перебуває на тій стадії розвитку, коли підприємства для досягнення успіху на ринку повинні приділяти увагу не тільки дизайну, а й технологічним процесам.

Найактуальніша проблема ювелірної галузі – якість, безпека та надійність продукції. Це є наслідком насичення ринку ювелірними виробами, в процесі експлуатації яких проявляються значні механічні пошкодження, зміни кольору поверхні, потьмяніння та алергічні реакції у споживачів, що зумовлено використанням імпорتنих лігатур для виготовлення виробів і припаїв, які не пройшли оцінку на відповідність встановленим вимогам щодо механічної та хімічної стійкості, а також на порушення технології.

Аналіз вмісту ювелірних сплавів свідчить – на вітчизняному ринку 20 % сплавів із дорогоцінних металів не стандартизовані, і питання їхньої якості викликають сумніви.

Зважаючи на те, що в Україні видобуток золота незначний, переважна його кількість, яка використовується ювелірами, або вилучена з брухту, відходів та "електронного лому", або готова імпортна лігатура, інколи невідомого повного хімічного складу. Для проведення ретельного афінажу потрібне дороге технологічне обладнання, яким не забезпечена значна частка підприємств. Саме тому в ювелірні прикраси потрапляють такі хімічні елементи як кадмій, свинець, індій, ртуть, залізо, олово, марганець, хром тощо, які негативно впливають на здоров'я людини.

Метою дослідження є вивчення впливу дефектів і недоліків, що виникають під час експлуатації, на надійність та безпечність ювелірних виробів.

Завдяки дослідженням і зусиллям вчених *Richard V. Carrano, Mark B. Mann, Christopher W. Corti, David Federman* та інших¹ безпека ювелірних виробів є головною вимогою світової спільноти та гарантується стандартами ASTM та ISO.

¹ *Carrano Richard V. Improving Your Silver Casting // www.hooverandstrong.com/blog/archives.*

Важкі метали, потрапляючи до організму людини, накопичуються й поступово його руйнують. Найбільш негативний вплив мають легуючі компоненти дорогоцінних сплавів: кадмій, цинк, індій, нікель тощо.

Практика покриття ювелірних виробів родієм відтягує початок його негативного впливу на організм людини. Це найбільший дорогоцінний метал після срібла, платини та паладія, яким часто покращують зовнішній вигляд виробів. Тривалість дії родієвої плівки – від шести місяців до двох років. Після її стирання змінюється колір прикраси й виникає небезпека контакту шкіри з алергенним сплавом.

Нікель є найпоширенішою причиною появи контактної алергії². Алергічні реакції на нього проявляються у 10–20 % жінок і 5–10 % чоловіків. Подразнення викликається поглинанням шкірою іонів нікелю, що виділяються з матеріалів при контакті зі шкірою.

Деякі європейські країни ввели власні обмеження щодо використання нікелю в ювелірній продукції: Велика Британія забороняє виробництво й продаж виробів зі сплавів із нікелем для стрижнів сережок та інших прикрас, що контактують зі шкірою; Швеція, Німеччина з середини 90-х років минулого століття ввели жорсткі обмеження щодо його вмісту у ювелірних сплавах, а з 1993 р. встановлено обов'язкові попереджувальні записи на етикетках для деталей, що контактують зі шкірою; Данія з 1989 р. заборонила продаж коштовностей із вмістом нікелю, міграція якого більше 0.5 мкг/см² за тиждень. В інших країнах Євросоюзу обмеження щодо вмісту нікелю для вушних прикрас вступили в дію з 20 січня 2000 р.

Торгово-промислові нормативи, що спрямовані на обмеження вмісту нікелю у виробах і товарах побутового призначення, діють нині не лише в Європі, а й в Японії, Китаї та інших країнах. У США поки що не розроблені стандарти, які обмежують вміст нікелю у ювелірних виробах, проте в маркувальному ярлику обов'язково зазначається інформація щодо наслідків його негативного впливу на організм.

В Україні у 2005 р. Інститутом гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеєва АМН України проведені наукові дослідження (*in-vitro*) з токсиколого-гігієнічної оцінки впливу цинку, кадмію, індію, нікелю на організм людини. Отримані результати вказують, що при постійному контакті з біологічним середовищем ці метали є хімічно нестабільними й через місяць експозиції виявляються у фізіологічних розчинах. Міністерству охорони здоров'я України рекомендовано заборонити використання цих елементів у ювелірних виробах, що контактують зі шкірою людини.

² Корти К.В. Сплавы белого золота: наиболее актуальные технические проблемы, требующие решения специалистов отрасли // Ювелирный бизнес. – 2004. – №10. – С. 49–54.

На підприємствах Радянського Союзу понад 90 % виробів із золота вироблялися на основі сплаву ЗлСрМ 583-80 (ГОСТ 6835), в менших обсягах використовувалися ЗлСрМ 750-180, ЗлМНЦ 750 тощо. Срібні ювелірні вироби випускалися зі сплавів Ag-Cu переважно 925, 875 та 500 проб і відзначалися високими технологічними та невисокими естетичними характеристиками. Зараз в Україні немає жодного спеціалізованого підприємства, яке б виготовляло такі традиційні сплави для ювелірного виробництва.

Виготовлення ювелірних виробів із різних сплавів дорогоцінних металів, їхній вміст і проба регламентується міждержавним стандартом ГОСТ 30649–99 (40 марок)³ та ТУ У 27.4-00201514-010–2005 "Сплави на основі дорогоцінних металів ювелірні" (20 марок).

В умовах Пробірної контролю на пробірному камені, так і методом пробірної плавки встановлюється лише проба дорогоцінного металу. Вміст шкідливих легуючих компонентів та домішок залишається поза увагою. Рентгенівська спектроскопія, зокрема рентгенофлуоресцентний аналіз, дає змогу підтвердити відповідність дорогоцінного сплаву чинним вимогам і визначити вміст негативних токсичних домішок.

Дорогоцінні камені також можуть бути небезпечними для здоров'я людини у випадках їхнього штучного синтезу, зміни кольору шляхом радіаційного опромінення. Жоден НД із контролю якості ювелірних виробів не передбачає перевірку виробів на токсикологічну безпеку та походження. Сьогодні небагато підприємств-виробників (серед них ВАТ "Київський ювелірний завод") із власної ініціативи наносять відповідне маркування.

Не менш загрозливе становище навколо проблем надійності ювелірних сплавів із дорогоцінних металів. Такі показники якості, як досконалість та вид заключної й декоративної обробки, проба, вміст легуючих компонентів і домішок зумовлюють твердість, міцність, потьмяніння тощо, формують надійність під час експлуатації й гарантуються чинною документацією на ювелірні сплави та вироби.

Проаналізовано значні й незначні дефекти ювелірних виробів, які були в експлуатації, і їм надано певну оцінку з метою подальшої класифікації.

Встановлено, що такі дефекти лиття, як підвищена товщина та нерівність поверхні виробу, викликані засміченістю воску пилом або сторонніми включеннями, не дають металу повністю заповнити пустоти. Цей виробничий дефект не можна виправити ремонтом.

Утворення скошених кутів, пузирів, отворів у металі, шершавості поверхні пов'язане з неповним згоранням воску через низьку температуру печі, її переповненістю, недостатньою тривалістю операції, що

³ ГОСТ 30649 – 99 Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. – К.: Госстандарт, 2002. – 14 с.

залишає вуглецевий осад. Чорні плями на виробках також виникають під впливом вуглецевого осаду та окиснення металу через високу температуру. Шершавість настає при литті за умов високої температури та перегрівання форми. Напливи та нерівномірність металу найчастіше проявляються у верхній частині конструкції, наповненої металом. Розриви утворюються там, де товщина форми занадто мала й моделі перебувають близько одна від одної. Якщо розриви присутні уже у формі, вони можуть виникати за рахунок неправильного відпалу, а металічні напливи – через руйнування форми. Пористість утворюється шляхом потрапляння до металічної маси газових і сторонніх включень. На поверхні виробів можуть зустрічатися краплі або металічні кульки, які відповідають пустотам форми та викликані лишком металу. Через перегрівання формувальної маси виникає зменшення розмірів виробів.

Проаналізовано наступні дефекти: кристалічна будова сплаву, внутрішня пористість, мікропористість, тріщини; ліквіційна неоднорідність у литому стані, а також дефекти, які впливають на зовнішній вигляд виробів, зокрема на відтінок, насиченість, яскравість, тьмяність.

Мікроаналізом поверхні шліфів ювелірних виробів із сплаву ЗлСрЦГМ 585-50-1.5-1.0 у непротравленому стані, виготовлених методом вакуумного лиття при різних температурних режимах, встановлено причини утворення пористості (рис. 1, 2). Такий дефект може виникати також через високу усадкову пористість при неправильній побудові ливарної системи⁴.

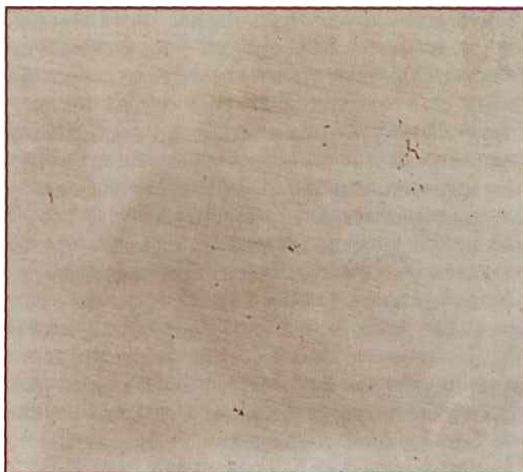


Рис. 1. Оптимальний температурний режим опоки



Рис. 2. Невідповідність температури розплаву та лиття

⁴ Бельський А., Фомин Г. Новые сплавы золота и серебра в отечественной ювелирной промышленности. Аналитический обзор // Вісник ювеліра України. – 2008. – № 1. – С. 20-25.

Сьогодні найпоширенішими є ливарні золоті сплави ЗлСрЦМ 585-55-2.0, ЗлСрЦКМ 585-60-0.7-0.1, їх найчастіше виготовляють із використанням лігатур іноземних виробників, легуючими компонентами яких є цинк і кремній. Якщо введення цинку до сплаву для зниження температури плавлення й підвищення ливарних властивостей загальноприйнята практика, то кремній не широко використовувався у виробництві вітчизняних сплавів. Результати досліджень, проведених італійськими компаніями, свідчать, що вміст кремнію до 0.1 % покращує ливарні властивості сплаву, значно підвищує стійкість металу до окиснення в процесі лиття. Позитивний вплив кремнію на якість пов'язаний з утворенням кремнієвої сполуки з високим ступенем поверхневої напруги. Його захисний шар попереджає випаровування цинку та додатково захищає метал від дії окиснювального середовища.

Литтєвий сплав ЗлСрЦГМ 585-50-1.5-1.0, легований цинком і галієм, відрізняється добрими литтєвими властивостями. Галій впливає на параметри кристалізації металу, суттєво знижує рівень усадкової пористості, локалізує розсіяну усадкову пористість усередині відливки.

Деформувальні сплави ЗлСрЦМ 585-65-10 та ЗлСрЦМ 585-30-1.5, ЗлСрИнМ 585-55-0.3 (їх застосовують переважно для виготовлення ланцюжків і виробів, які отримують методом холодної обробки тиском) не містять у своєму складі кремнію, як розкиснювач використовується цинк, фосфор або індій. Останній освітлює метал, підвищує пластичність сплаву, позитивно впливає на його корозійні властивості в агресивних середовищах.

У ювелірному виробництві практикується мікролегування модифікаторами та активно діючими розкиснювачами (літієм, рубідієм, іридієм, лантаном, церієм тощо) для покращання технологічних характеристик ювелірних сплавів. Іноді виробники лігатур вводять до складу сплаву маскуючі елементи, процес виявлення яких є дуже складним і дорогим.

Дефекти гальванічного покриття виникають внаслідок неякісного попереднього знежирення поверхні ювелірного сплаву. Крім того, при нанесенні родію на поверхню дорогоцінного сплаву електролітичним шляхом утворюються великі механічні напруги покриття, у результаті чого виникають дефекти – розкол, відшаровування, значне стирання тощо. Видимі сліди ремонту ювелірного виробу утворюються при нанесенні дуже тонкого шару родію. Обсипання гальванічного покриття останнього виникає внаслідок руйнування його в місцях закріпки вставок, а контрастний прояв нерівностей поверхні та слідів ремонту – при його нанесенні.

До дефектів монтування ювелірних виробів відносяться: шкаралупоподібний злам паяного з'єднання, утвореного внаслідок механічної дії та неякісної пайки; поруватість паяних з'єднань виробу;

неякісний припай деталей з утворенням рихлого з'єднання й тріщин; неякісне або рихле паяння деталей, яке при вставці ювелірного каменя призвело до тріщини; утворення канавок у місцях з'єднання деталей при використанні більш м'якого припаю порівняно з основним металом; тріщини, які утворюються внаслідок розвантаження внутрішньої напруги конструкції. Під час з'єднання елементів олов'яно-свинцевим припаєм свинець, потрапляючи на ювелірний сплав, призводить до неможливості подальшої обробки виробу, а також викликає роз'їдання гальванічного покриття із золота.

Використання припаю з високим вмістом цинку призводить до роз'їдання поверхні ювелірного виробу, після чого він стає крихким і майже не піддається ремонту.

При виготовленні браслетів, сережок, брошок, медальйонів та інших ювелірних виробів широко застосовують рухливі з'єднання (шарніри) – штифти, закріпки й різьбові пари. Неякісне штифтове з'єднання браслета, а також роз'єднання нарізних сполучних частин виробів – дефект, який зустрічається доволі часто.

При обпилюванні та шабруванні можуть залишатися сліди від інструмента на поверхні, які значно впливають на естетичні властивості ювелірного виробу.

До наступної групи дефектів відносять слабкі закріпки каменів. На досліджених ювелірних виробах виявлено такі дефекти закріпки: відсутність вставки; утворення внутрішніх і зовнішніх тріщин на крапанах внаслідок використання дуже жорсткого матеріалу або пере-закріплення вставки в старому виробі; неякісна корнерова закріпка вставки; нещільне прилягання крапана до ювелірної вставки; приховування відколу кута ювелірної вставки внаслідок деякої зміни конфігурації каста; через неякісне знежирювання, можливе руйнування клейової закріпки при кріпленні вставок із янтарю, перлів тощо.

У процесі механічного клеймування ювелірних виробів також можливі дефекти – різноманітні деформації та тріщини. Проте сліди від натирання при встановленні проби на пробірному камені дефектом не вважаються.

Дефекти електрохімічної корозії проявляються на поверхні ювелірного виробу як сліди райдужної плівки оксидів металів, що утворюються в місцях паяння; червоно-коричневого відтінку оксиду міді на поверхні золотого виробу 333-ї проби; проявлення плівок оксидів металів насиченого темного кольору.

Зменшення вмісту атомного проценту золота (нижче 750-ї проби) призводить до прискорення корозії на мікроділянках міді та срібла, внаслідок чого виникає потемніння чи тьмяність виробу. Це відмічено також у сплавах білого золота з нікелем і цинком на відміну від ідентичних білих сплавів із паладієм і платиною. Підвищення швидкості корозії відбувається на межі цинк – золото і біле – жовте золото.

Наслідком цього процесу є тріщини й зменшення гри дорогоцінних каменів.

У результаті аналізу дефектів, що виникають внаслідок порушення технології виробництва й виявляються під час експлуатації ювелірних виробів, запропоновано класифікацію за ступенем значущості з визначенням категорії "суттєвих недоліків" (таблиця).

Таблиця

Суттєві недоліки (дефекти) ювелірних виробів

Група дефектів	Найменування дефектів
Дефекти сплавів, припай, оздоблення, клеймування виробу	<ul style="list-style-type: none"> • каверни, тріщини виробу, припаяю; • розриви; • нестійке та неоднорідне гальванічне покриття дорогоцінного металу, руйнування емалі; • видимі включення сторонніх домішок; • велика поруватість сплаву й наявність різнокольорової плівки оксидів металу на зовнішній поверхні; • роз'їдання поверхні виробу олов'яно-свинцевими припаями; • видимі сліди ремонту, тріщини від клеймування; • порушення стійкості виробу на поверхні (для інтер'єрних і предметів сервірування); • різний вміст дорогоцінного сплаву в окремих елементах; • токсичні домішки у дорогоцінному сплаві, матеріалі оздоблення
Дефекти вставок	<ul style="list-style-type: none"> • відколи та тріщини дорогоцінного каменю; • використання методів облагороджування, які впливають на здоров'я людини й не зазначені в маркуванні; • відсутність вставок; • невідповідність маркуванню
Дефекти закріпок	<ul style="list-style-type: none"> • крихкість, тріщини матеріалу закріпки, розрив; • нещільне прилягання крапанів закріпки

Дефекти, які зустрічаються під час експертизи товарів, що перебували в експлуатації, можна поділити на три групи:

- видимі виробничі дефекти, що були на момент продажу;
- приховані виробничі дефекти, які проявилися під час експлуатації;
- експлуатаційні дефекти.

Перша група дефектів визначена в стандартах. Спірні питання виникають при встановленні причин виникнення інших дефектів.

Отже, враховуючи безпечність ювелірних виробів для заміни нікелю, індію та цинку у дорогоцінних сплавах доцільно вводити лише такі компоненти, які не погіршують їхню пластичність і міцність: Лі,

Ru, V, Be, Pt, Pd, Co, Mg, Mn тощо. Наукові дослідження впливу цих компонентів на технологічні властивості сплаву підтверджують можливість їхнього використання у ювелірному виробництві.

Загалом лише комплексне оцінювання показників безпеки та надійності уможливить об'єктивне визначення якості того чи іншого ювелірного виробу.