

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЮВЕЛИРНОГО СПЛАВА В ОБЪЁМЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОТЛИВКИ

Н.П. Углев^{1,2}, И.Н. Заморин³, С.Н. Углев¹, С.А. Смирнов², А.М. Селиванов²

¹ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»

614016, Россия, Пермь, ул. Куйбышева, 47

ouglev@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

614990, Россия, Пермь, Комсомольский проспект, 29

³ИП Заморин Игорь Николаевич, 614014, Россия, Пермь, ул. 1905 года, 4

2678404@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.636

Аннотация. Исследован процесс расслоения четырёхкомпонентного ювелирного сплава по высоте вертикального металлического тигля, распределение концентрации компонентов сплава вблизи поверхности отливки, а также особенности формирования структуры твердого сплава. Показано, что распределение металлов в объёме в целом соответствует известным данным для других металлических расплавов. Выявлена прямая корреляция микротвердости сплава с его составом.

Ключевые слова: многокомпонентный металлический расплав, расслоение, распределение компонентов, микротвердость, дальний порядок, рой кластеров, сверхтекучесть.

1. Введение

При отливке изделий из хорошо перемешанных металлических расплавов обычно принимается, что в жидком состоянии все компоненты сплава равномерно распределены в объёме, образуя систему с максимальной конфигурационной энтропией, и только при затвердевании расплава образуется дендритная структура, характеризующаяся той или иной степенью ближнего порядка в расположении атомов компонентов. Дендритная структура многих твердых сплавов сложного состава, например, на основе никеля [1], хорошо просматривается на шлифах с помощью электронного микроскопа. В пределах дендритов наблюдается неравномерность состава, которая связана с процессами ликвации при их образовании, из-за различающихся температур плавления компонентов. Математическое описание этого эффекта основано на использовании уравнения Шейла [2]. Одной из особенностей металлических расплавов является их способность к частичному расслоению по высоте при выдержке в вертикальных капиллярах или тиглях. При высоте капилляра 12–14 см перепад концентраций для сплава олова со свинцом может достигать 12 % масс. Учитывая, что закалка образца проводилась в некоторых случаях в течение нескольких секунд [3], этот эффект следует отнести на процессы, явно протекающие в жидком состоянии. Следует отметить, что заметное расслоение расплавов по компонентам

наблюдается уже на первых минутах нахождения жидкой смеси в капилляре. На рис. 1 представлены результаты частичного расслоения четырёхкомпонентного ювелирного сплава $Au - Ag - Cu - Zn$ в вертикальном металлическом кокиле (высота 140 мм, квадратное сечение 14×14 мм), перегретом относительно точки затвердевания на $90 - 100$ °С. Длительность нахождения смеси в жидком состоянии до затвердевания поверхностного слоя оценивается в 30–50 сек. Распределение концентрации по высоте изучали рентгено-флюоресцентным методом именно в поверхностном слое образца, который застывает в первую очередь. Таким образом, подтверждено, что процесс расслоения протекает чрезвычайно быстро. Это же ранее было установлено в аналогичном эксперименте и для более сложных высокотемпературных сплавов [4]. В связи с этим представляют интерес закономерности распределения компонентов ювелирного сплава не только по высоте, но и в объёме образца.

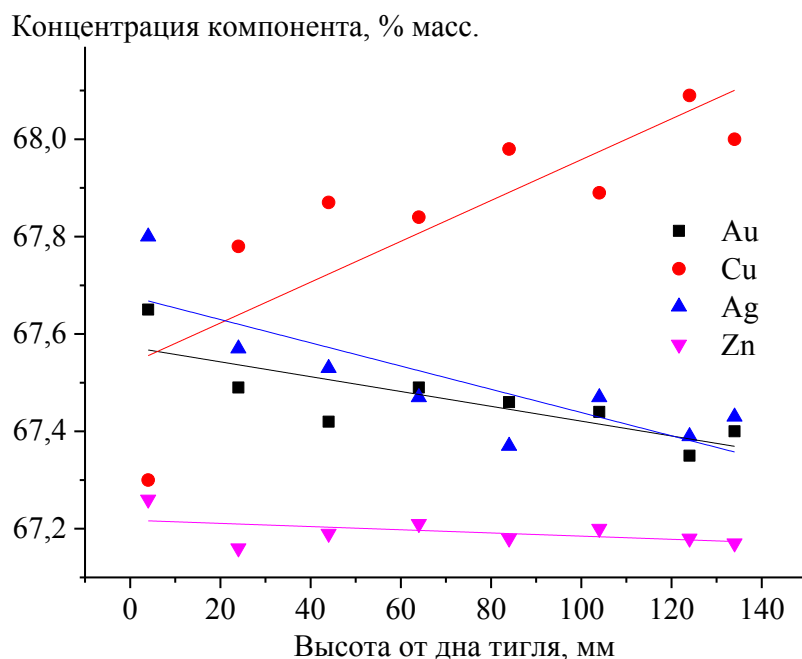


Рис. 1. Расслоение компонентов ювелирного сплава по высоте вертикального тигля. Для удобства сравнения к истинным концентрациям компонентов прибавлено: $Au + 0\%$; $Ag + 62\%$; $Cu + 42\%$; $Zn + 66\%$. (Goldxpert^{sdd} с твёрдотельным дрейфовым детектором. Олимпус, США+Япония).

2. Экспериментальные результаты

Образец ювелирного четырёхкомпонентного сплава иного состава для исследования поперечного распределения компонентов представлял собой цилиндр диаметром 1,5 мм, длиной 7 мм, являвшийся отработанной частью литниковой системы. Длительность застывания деталей в гипсовой керамической оболочке не превышала 1–3 мин. На поперечном шлифе

образца (см. рис. 2) по всей поверхности хорошо просматривается регулярная структура, подтверждающая достаточно равномерный состав жидкости перед заливкой.

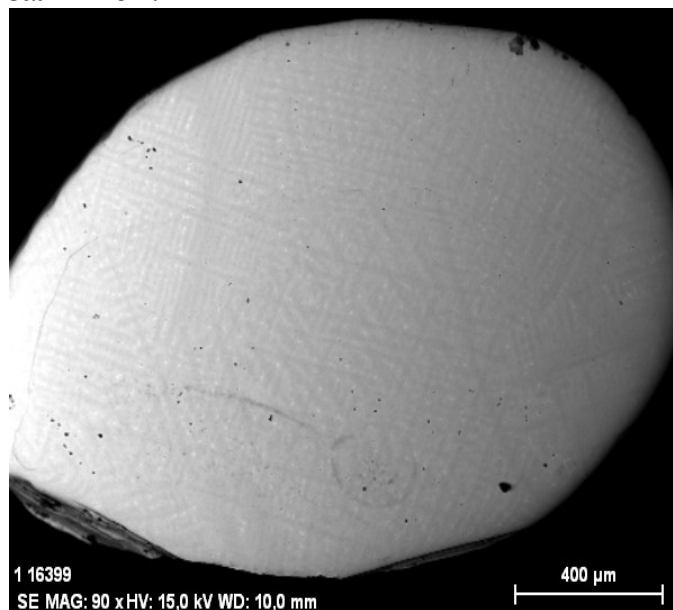


Рис. 2. Микроструктура поверхности шлифа образца из ювелирного сплава.

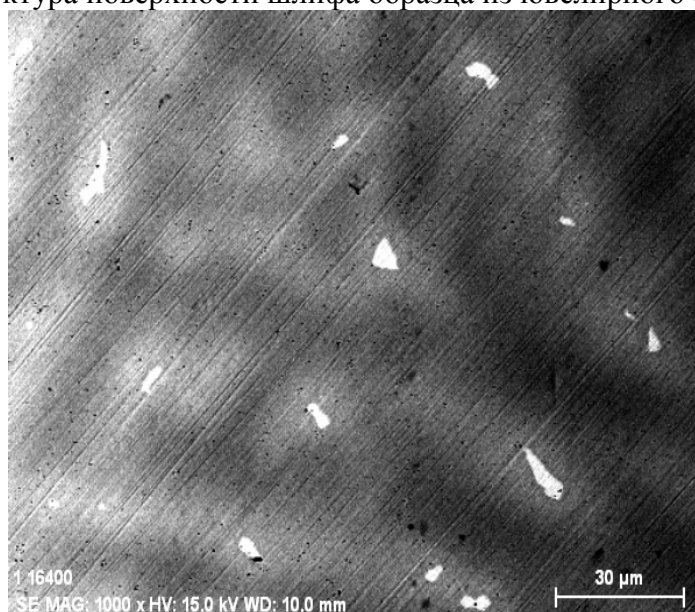


Рис. 3. Проявление дальнего порядка в структуре ювелирного сплава (сканирующий электронный микроскоп S-3400N, Hitachi, (Япония) с приставкой фирмы «Брукер» для количественного рентгеноспектрального анализа).

При большем увеличении становится заметным дальний порядок в структуре твердого сплава, имеющий периодичность 20–40 микрон (см. рис. 3). Сканирование концентрации компонентов по радиусу образца от его стенки вглубь выявило существенно неравномерное их распределение (см. рис. 4), подтверждённое измерением микротвёрдости (см. рис. 5).

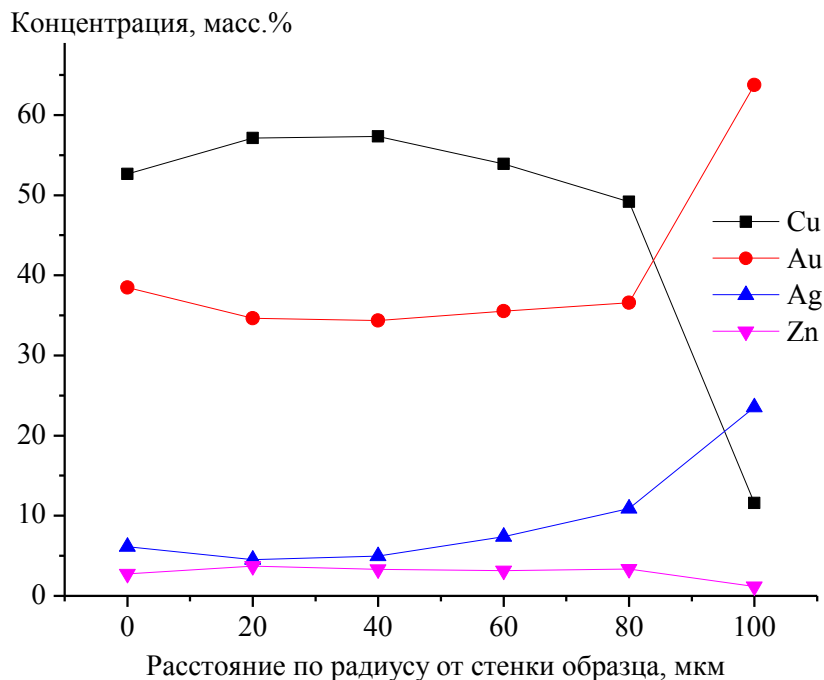


Рис. 4. Распределение компонентов сплава в объеме образца.

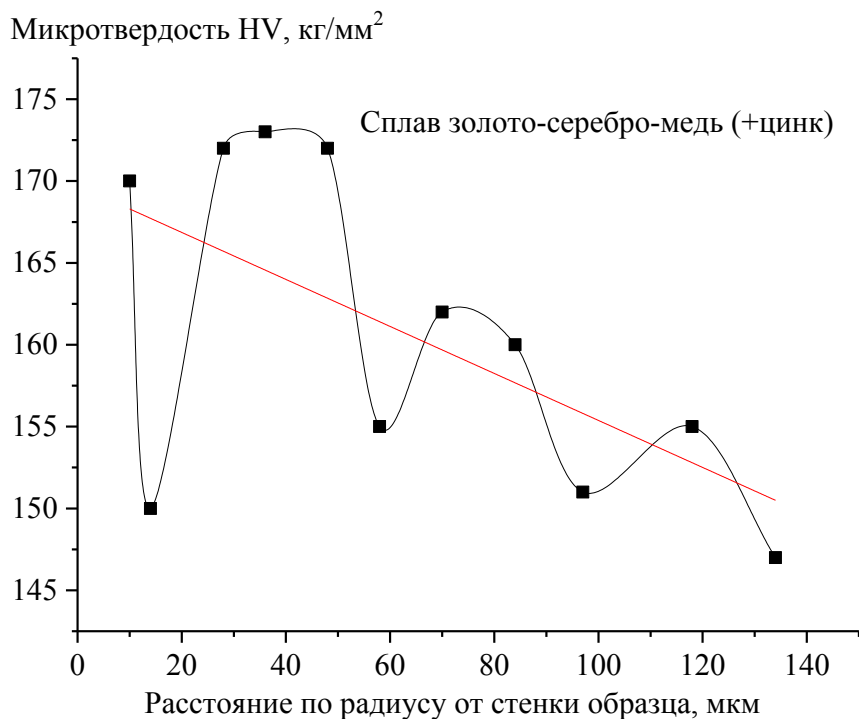


Рис. 5. Зависимость микротвердости ювелирного сплава от расстояния до стенки образца (Microhardness Tester FM-300, Future Tech Corp., США).

Особенностью последнего исследования является выявление волнового характера микротвердости, дополнительно характеризующейся тенденцией её уменьшения от стенки к центру образца, что хорошо коррелирует с увеличением доли сравнительно мягких серебра и золота в этом направлении.

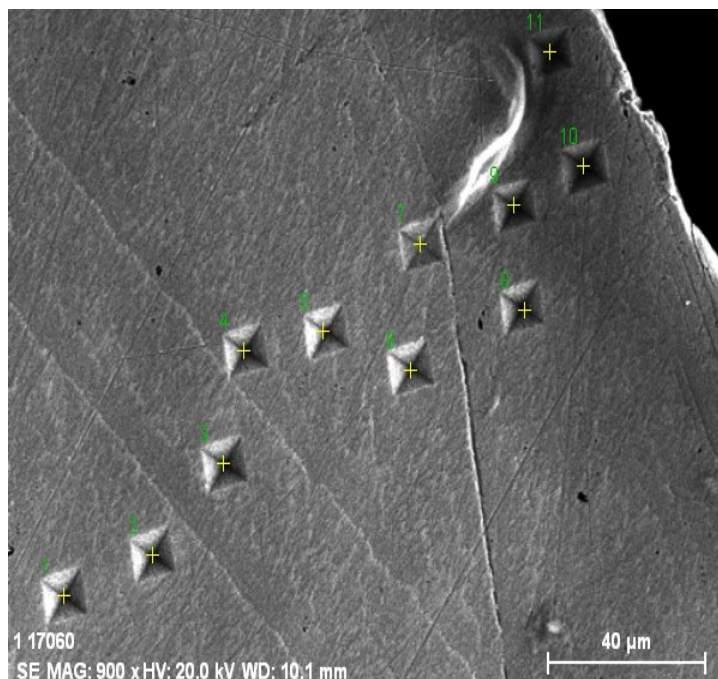


Рис. 6. Наложение точек замера концентраций (крестики) на точки замера микротвёрдости по радиусу цилиндрического образца (следы от измерительного конуса).

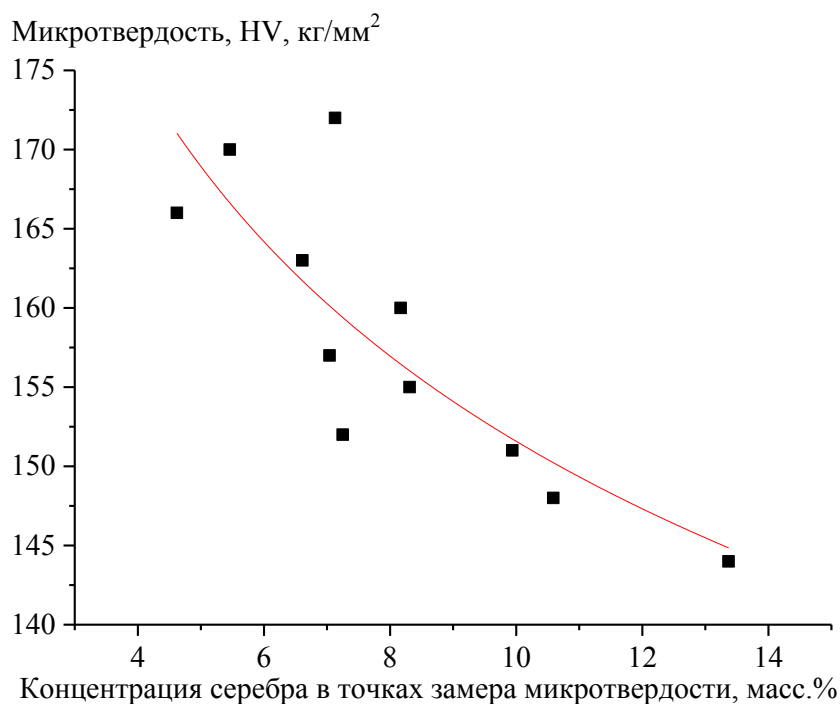


Рис. 7. Корреляция микротвердости и концентрации серебра.

Для подтверждения последнего предположения нами проведено исследование концентрации компонентов непосредственно в точках замера микротвердости (см. рис. 6, 7). Коэффициенты корреляции между содержанием компонента и микротвердостью составляют: $Au = -0,0562$; $Ag = -0,8285$; $Cu = 0,7387$; $Zn = 0,6014$. Эти оценки подтверждают

корреляцию микротвердости с содержанием серебра (см. рис. 7) (для справки: твердость по Бринеллю – $Au-18,9 \cdot 10^7$ Н/м²; $Ag-20,6 \cdot 10^7$ Н/м²; $Cu-52 \cdot 10^7$ н/м²; $Zn-(29-44) \cdot 10^7$ Н/м² [5]). Таким образом, колебания микротвердости (см. рис. 5) указывают на наличие длиннопериодических колебаний состава образца, не выявленные рентгено-спектральным методом (см. рис. 4).

3. Обсуждение результатов исследований

Сложные зависимости в распределении компонентов в объёме образца, выявленные в представленных исследованиях, указывают на существование нескольких механизмов их перераспределения в объёме. Аналогичные зависимости были нами зарегистрированы ранее для эвтектического сплава $Sn+Pb$ (40% масс) [6]. На рис. 8 представлен снимок шлифа такого сплава после выдержки в стеклянном горизонтальном капилляре [7].

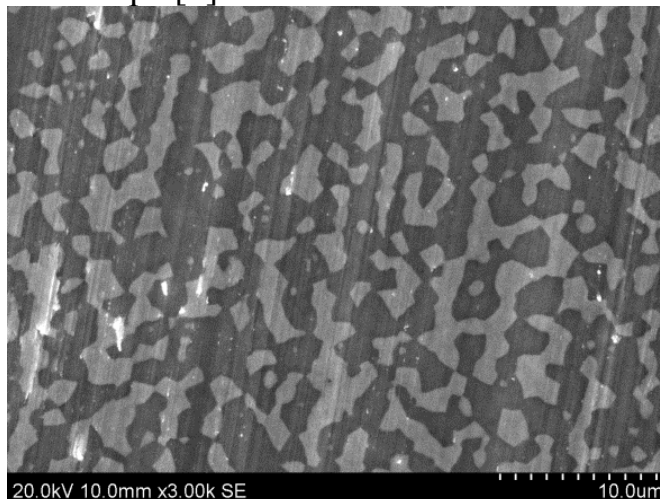


Рис. 8. Структура среза образца твердого сплава $Sn+40\%Pb$, закалённого из жидкого состояния.

Как и в случае рассматриваемого в настоящей статье ювелирного сплава, хорошо заметен «дальний порядок» в распределении компонентов двойного сплава. При этом светлые пятна относятся к составу $Sn+(\approx)3,6-5,8\%$ масс. Pb , а тёмные пятна – наоборот, имеют состав $Pb+(\approx)3,5-5\%$ масс. Sn . Структура и эффекты расслоения для $Sn-Pb$ подробно рассмотрены нами в работе [8], одним из выводов которой является предположение о том, что: «крупные элементы эвтектической структуры расплава «олово-свинец» (агрегаты) соответствуют по фазовому составу жидкости и представляют собой рои твердых кластеров олова или свинца, отделённых друг от друга моноатомным слоем атомов противоположного сорта, не взаимодействующих с атомами кластеров». Возможно, расплав «олово-свинец» является не просто равновесной

смесью вышеупомянутых «агрегатов», или капель микроэмульсии, а, так же, как и сложный ювелирный сплав (см. рис. 3), взаимопроникающим переплетением нитей из сложных структур двух разных составов. Сканирование состава по радиусу образца из ювелирного сплава (см. рис. 4) проводили по тёмным зонам, тем не менее, содержание серебра непрерывно увеличивается по гладкой зависимости до глубины 100 микрон от поверхности образца. На рис. 3 кроме полускрытой светлой туманной структуры (рой) наблюдаются явно связанные с ней белые пятна, а также совершенно тёмные зоны, составы которых приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Составы отдельных зон ювелирного сплава

Компонент	Концентрация, % масс.	
	светлое пятно	тёмная зона
Золото	24,13	32,63
Серебро	60,27	5,27
Медь	15,59	58,28
Цинк	–	3,81

Обращает на себя внимание принципиальная разница составов выделенных зон структуры ювелирного сплава (см. Таблицу 1). Ключевым компонентом при формировании составов, безусловно, является цинк. Очевидно, что пространственное разделение (см. рис. 3) этих составов связано с видом парных диаграмм состояния компонентов: в то время как в треугольнике золото-серебро-медь двойные диаграммы $Au-Cu$, $Au-Ag$ относятся к типу непрерывного ряда твёрдых растворов с небольшими вариациями, а $Ag-Cu$ – к эвтектическому типу (точная копия $Sn-Pb$), цинк имеет с каждым из этих трёх компонентов внешне похожие достаточно сложные диаграммы перитектического типа, причём, в случае золота, имеется даже конгруентно-плавящееся химическое соединение [9]. Диаграмма состояния отражает тип электронного (химического) взаимодействия компонентов. Считается, что группа диаграмм: $Au-Cu$, $Au-Ag$ и $Ag-Cu$ также весьма близки друг другу по типу взаимодействия атомов [10]. Для справки: строение внешней электронной оболочки компонентов – $Au(5d^{10}6s^1)$; $Ag(4d^{10}5s^1)$; $Cu(3d^{10}4s^1)$; $Zn(3d^{10}4s^2)$. Таким образом, частичная сегрегация компонентов сплава, приводящая к дальнему порядку, связана, в первую очередь, с типом парного химического взаимодействия компонентов. По нашему мнению, в четверной системе ювелирного сплава наблюдается пространственное разделение плохо растворимых друг в друге смесей двух различных

вариантов составов компонентов. Близкая ситуация наблюдается и в упомянутой выше системе $Sn-Pb$. Аналогия в структурах и характере распределения компонентов по высоте капилляра (тигля), а также по радиусу цилиндрических образцов, позволяют предположить одинаковую причину подобного распределения компонентов: встречное течение «свободных» атомов компонентов в виде монослоёв по межфазной границе вдоль капилляра (тигля), и поперёк капилляра или тигля между нанокластерами расплава, образующими пространственные рои сложной геометрической формы. Причём если в случае расплавов $Sn-Pb$ достигнутое распределение компонентов было близким к равновесному из-за достаточно длительной выдержки расплава во времени [6], то в случае ювелирного сплава длительность нахождения его в жидком состоянии была явно недостаточной, что послужило причиной появления концентрационного тренда, представленного на рис. 5. Тем не менее, заметное распределение компонентов по высоте тигля (см. рис. 1), полученное за чрезвычайно короткое время 30–50 сек, подтверждает, что процесс расслоения проходит по механизму сверхтекучести свободных атомов, представленному ранее в работе [11]. Учитывая незначительную длительность процессов застывания ювелирного сплава, а также принимая во внимание описанный выше механизм массообмена в жидком состоянии, можно предположить, что его сложная структура, выявляемая при анализе твердых образцов, является отражением достигнутого распределения компонентов исключительно в жидком состоянии, а не формируется в момент застывания расплава.

4. Выводы.

1. В связи с высокой химической инертностью основных компонентов ювелирного сплава можно сделать заключение, что сложное распределение его составляющих вблизи поверхности отливки не связано с химическим взаимодействием с материалом формы или окружающими газами.
2. Сложная структура многокомпонентного сплава определяется характером парного химического взаимодействия компонентов смесей разного состава (роёв) в составе единого сплава, и ограниченной растворимостью их друг в друге.
3. Скорость процесса частичного расслоения ювелирного сплава подтверждает механизм сверхтекучести «свободных атомов» в жидком металле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-01-00662-а).

Библиографический список:

1. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: науч.-техн. сб. / под ред. Е.Н. Каблова. – М.: Наука, 2006. – 272 с.
2. **Шалин, Р.Е.** Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов и др. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.
3. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
4. **Углев, Н.П.** Концентрационная неоднородность при литье многокомпонентных высокотемпературных сплавов / Н.П. Углев, В.З. Пойлов, И.А. Колыхматов и др // Металлургия машиностроения. – 2015. – № 1. – С. 14-16.
5. Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
6. **Углев, Н.П.** Радиальное распределение компонентов при расслоении металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев, Е.И. Дубровина // Вестник ПНИПУ: Химическая технология и биотехнология. – Пермь: ПНИПУ, 2015. – № 1. – С. 49-58.
7. **Углев, Н.П.** Анализ возможных механизмов частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 333-341.
8. **Углев, Н.П.** Обоснование поверхностного механизма расслоения металлических расплавов в капиллярах и его связь со структурой жидкости / Н.П. Углев // Расплавы. – 2017. – № 1. – С. 72-82.
9. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; 1997. – Т. 2. – 1024 с.; 2000 – Т. 3. – Книга 2. – 448 с.; 2001. – Т. 3. – Книга 1. – 872 с.
10. **Воздвиженский, В.М.** Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.
11. **Углев, Н.П.** Сверхтекучесть на межфазной границе жидкого металла и твёрдого тела / Н.П. Углев, С.Н. Углев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 4. – С. 508-512.

References:

1. Litejnye zharoprochnye splavy. Effekt S.T. Kishkina: nauch.-tekhn. sb. / pod red. E.N. Kablova. – M.: Nauka, 2006. – 272 p.
2. **Shalin, R.E.** Monokristally nikelovykh zharoprochnykh splavov / R.E. Shalin, I.L. Svetlov, E.B. Kachanov i dr. – M.: Mashinostroenie, 1997. – 336 p.
3. **Gavrilin, I.V.** O likvacii v zhidkih evtekticheskikh splavah / I.V. Gavrilin, T.B. Frolova, V.P. Zaharov // Izvestiya AN SSSR. Metally. – 1984. – no. 3. – P. 191-193.
4. **Uglev, N.P.** Koncentracionnaya neodnorodnost' pri lit'e mnogokomponentnykh vysokotemperaturnykh splavov / N.P. Uglev, V.Z. Pojlov, I.A. Kolyhmatov i dr // Metallurgiya mashinostroeniya. – 2015. – no. 1. – P. 14-16.
5. Tablicy fizicheskikh velichin. Spravochnik / pod red. akad. I.K. Kikoina. – M.: Atomizdat, 1976. – 1008 p.
6. **Uglev, N.P.** Radial'noe raspredelenie komponentov pri rassloenii metallicheskih rasplavov v kapillyarah / N.P. Uglev, E.I. Dubrovina // Vestnik PNIPU: Himicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya. – Perm': PNIPU, 2015. – no. 1. – P. 49-58.

7. **Ughev, N.P.** Analiz vozmozhnyh mekhanizmov chastichnogo rassloeniya metallicheskih rasplavov v kapillyarah / N.P. Ughev // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2013. – I. 5. – P. 333-341.
8. **Ughev, N.P.** Obosnovanie poverhnostnogo mekhanizma rassloeniya metallicheskih rasplavov v kapillyarah i ego svyaz' so strukturoj zhidkosti / N.P. Ughev // Rasplavy. – 2017. – no. 1. – P. 72-82.
9. **Lyakishev, N.P.** Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 vol. / N.P. Lyakishev, O.A. Bannyh, L.L. Rohlin i dr.; pod obshchej redakciej N.P. Lyakisheva. – M.: Mashinostroenie, 1996. – V. 1. – 992 p.; 1997. – V. 2. – 1024 p.; 2000 – V. 3. – Book 2. – 448 p.; 2001. – V. 3. – Book 1. – 872 p.
10. **Vozdvizhenskij, V.M.** Prognoz dvoynyh diagramm sostoyaniya / V.M. Vozdvizhenskij. – M.: Metallurgiya, 1975. – 224 p.
11. **Ughev, N.P.** Sverhtekuchest' na mezhfaznoj granice zhidkogo metalla i tvyordogo tela / N.P. Ughev, S.N. Ughev // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. – 2014. – V. 16. – no. 4. – P. 508-512.

**DISTRIBUTION OF COMPONENTS OF JEWELRY ALLOY
IN THE BULK OF METAL CASTINGS**

N.P. Ughev^{1,2}, I.N. Zamorin³, S.N. Ughev¹, S.A. Smirnov², A.M. Selivanov²

¹LLC «Cooperative Research and Development Center «Matrix»

²Perm National Research Polytechnic University

³Sole Proprietorship Zamorin Igor Nickolaevich

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.636

Abstract: The process is investigated of stratification of a quaternary jewelry alloy within the height of a vertical metal crucible. The concentration distribution of the alloy components near the surface of castings, as well as the features of the structure formation of the solid alloy is studied. It is shown that the distribution of metals in the volume generally corresponds to known data for other metallic melts. A direct correlation of the microhardness to the alloy composition is revealed.

Keywords: multicomponent metal melt, stratification, distribution of components, microhardness, long-range order, swarm of clusters, superfluidity.

Углев Николай Павлович – к.х.н., научный руководитель ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица», доцент кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

*Заморин Игорь Николаевич – к.х.н., частный предприниматель, ИП Заморин Игорь Николаевич, г. Пермь
Углев Сергей Николаевич – старший научный сотрудник ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»*

Смирнов Сергей Александрович – старший научный сотрудник кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Селиванов Артём Михайлович – магистр кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Nikolay P. Ughev – Ph. D., Scientific Advisor, LLC «Cooperative Research and Development Center «Matrix», Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University

Igor N. Zamorin – Ph. D., Entrepreneur

Sergei N. Ughev – Senior Researcher, LLC «Cooperative Research and Development Center «Matrix»

Sergey A. Smirnov – Senior Researcher, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University

Artem M. Selivanov – Master of Science, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University