

УДК 544.228

СИСТЕМЫ AU-CU-IN И AG-AU-IN: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЛАВОВ

Павленко А.С., Бурнацева А.А., Гаева А.А., Кабанов С.В.

ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. Коста Хетагурова»,
Владикавказ, e-mail: a.s.pav@yandex.ru

В настоящее время наблюдается тенденция увеличения спроса на сплавы на основе благородных металлов, что делает изучение металлических систем с их участием более актуальным. Использование метода термодинамического расчета при изучении таких систем особенно востребовано, так как позволяет сэкономить дорогостоящие материалы и время. Сплавы на основе благородных металлов имеют особую популярность в стоматологии, поскольку в отличие от неблагородных сплавов они не токсичны, обладают высокой коррозионной стойкостью в условиях полости рта человека и не оказывают сенсibilизирующего действия. Для достижения необходимых технологических характеристик золота и серебра их легируют неблагородными металлами. В данном случае используются медь, повышающая прочность сплавов, и индий, снижающий температуру плавления и улучшающий характеристики литья

Ключевые слова: системы au-cu-in и ag-au-in, сплавы, метод термодинамического расчета

SYSTEMS AU-CU-IN AND AG-AU-IN: EXPERIMENT, THERMODYNAMIC CALCULATION AND PROSPECTS OF USING ALLOYS

Pavlenko A.S., Burnatseva A.A., Gaeva A.A., Kabanov S.V.

North Ossetian State University named after Kosta Khetagurov, Vladikavkaz,
e-mail: a.s.pav@yandex.ru

At present, there is a tendency to increase demand for alloys based on precious metals, which makes the study of metal systems with their participation more relevant. The use of the thermodynamic calculation method in the study of such systems is particularly in demand, since it saves valuable materials and time. Alloys based on precious metals have a special popularity in dentistry, because unlike non-precious alloys they are not toxic, have high corrosion resistance in the conditions of the human mouth and do not have a sensitizing effect. To achieve the necessary technological characteristics of gold and silver, they are alloyed with base metals. In this case, copper is used, increasing the strength of alloys, and indium, which reduces the melting point and improves the casting characteristics.

Keywords: au-cu-in and ag-au-in systems, alloys, thermodynamic calculation method

Сплавы на основе благородных металлов имеют особую популярность в стоматологии, поскольку в отличие от неблагородных сплавов они не токсичны, обладают высокой коррозионной стойкостью в условиях полости рта человека и не оказывают сенсibilизирующего действия. Для достижения необходимых технологических характеристик золота и серебра их легируют неблагородными металлами. В данном случае используются медь, повышающая прочность сплавов, и индий, снижающий температуру плавления и улучшающий характеристики литья [1,2].

Уже достаточно давно хорошо изучены двойные системы трехкомпонентных сплавов золота, меди и индия Au-Cu-In и Ag-Au-In [3–7].

Сплавы для исследования выплавлялись из металлов высокой степени чистоты:

- золото – гранулы (99,92 %);
- серебро – гранулы (99,95 %);
- медь – проволока (99,9 %);
- индий полупроводниковой чистоты (99,999 %).

Образцы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона на охлаждаемом поддоне. Полученные образцы отжигали в печах сопротивления при 500 оС в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 1200 ч. Сплавы закаляли в холодной воде.

Исследование отожженных образцов проводили с помощью методов физико-химического анализа: рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и электронной микроскопии.

Количественное содержание элементов в фазах и микроструктуру образцов исследовали на приборе «LEO EVO 50 XVP», снабженным энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450 (Oxford instruments)» при 15 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошка на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения.

Система Ag–Au–In при 500 °С характеризуется наличием области непрерывного твердого раствора с ГЦК структурой на основе золота и серебра, растворимость

индия в котором закономерно увеличивается при увеличении содержания серебра. ζ -Фазы двойных систем тоже образуют непрерывный твердый раствор. Растворимость серебра в α_1 -фазе, согласно результатам исследований составляет не менее 15 ат. %.

Система Au-Cu-In при 500°C имеет область гомогенности непрерывного твердого раствора на основе ГЦК-компонентов, растворимость индия в котором растет и достигает 15 ат. %, что выше, чем в двойных граничных системах. Растворимость меди в гексагональных фазах системы Au-In различна: в ζ -фазе она составляет 13 ат. %, а в α_1 -фазе на превышает и 2 ат. %. Растворимость золота в фазах двойной системы Cu-In также различна: в δ -фазе – 9 ат. %, а в η' -фазе – 31 ат. %. Фаза γ , которая устойчива в системе Au-In существует при более низкой температуре, а в системе Cu-In при более высокой, имеет протяженную область гомогенности на изотермическом сечении.

В дополнение к эксперименту нами было проведено термодинамическое моделирование тройных систем методом CALPHAD.

«CALPHAD-метод» (CALculation of PHase Diagrams) – это метод полуэмпирического моделирования фазовых равновесий. Согласно этому методу для каждой

фазы проводится построение описания зависимости ее термодинамических свойств (к примеру, энергии Гиббса) от давления, температуры, состава, и других внешних параметров. После этого происходит расчет фазовых равновесий с использованием полученных описаний.

Для моделирования мы использовали описание двойных граничных систем из литературы, которые в дальнейшем экстраполировали на трехкомпонентную систему.

При моделировании системы Ag–Au–In нами была протестирована модель Муггиану, поскольку она является наиболее распространенной в практике расчетов многокомпонентных систем. Была сделана попытка рассчитать с использованием этой модели равновесия с участием расплава, ζ - и ГЦК-фаз. Фаза α_1 на этом этапе была исключена из рассмотрения, т.к. ее область гомогенности невелика. Выполненный расчет показал, что экстраполяция литературных описаний расплава, ГЦК и ζ -фаз методом Муггиану дает неудовлетворительный результат (рис. 1). В частности, вместо единой области гексагональной ζ -фазы на рассчитанной диаграмме возникают две несвязанные области. Варьирование единственного неизвестного параметра $L(\text{hcp, Ag, Au}; 0)$ в гексагональной фазе ζ не позволяет улучшить результат.

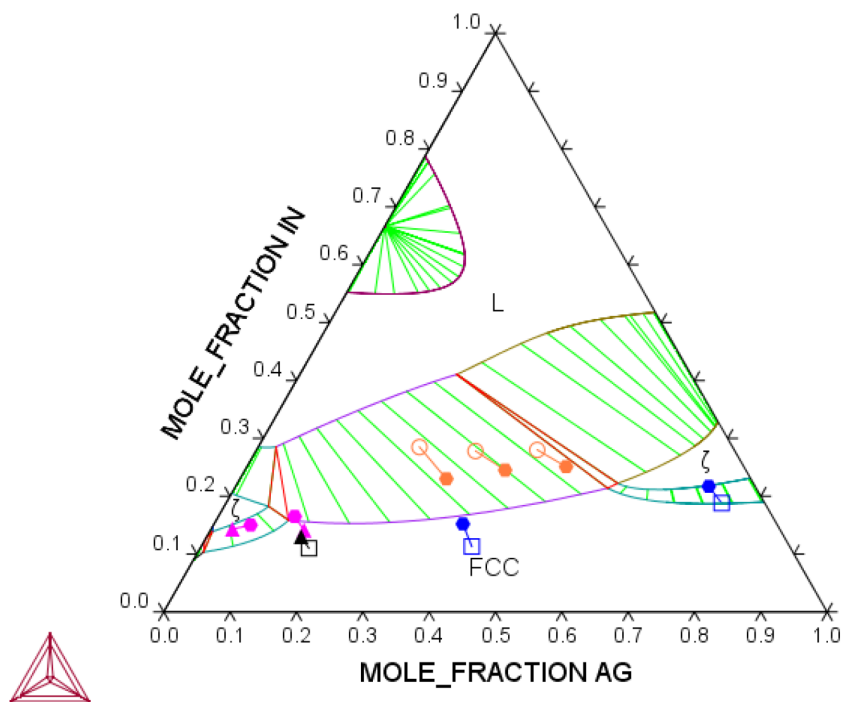


Рис. 1

В литературе [8, 9, 10] отмечалось, что для систем типа M_1-M_2-X (M_1 и M_2 – переходные или благородные металлы, принадлежащие к одной и той же группе периодической системы, X – неметалл или непереходный металл) термодинамические свойства разбавленных по X растворов количественно предсказываются с помощью модели [11], практически идентичной экстраполяционной формуле Тупа. Поэтому на следующем этапе был испытан этот вариант предсказания.

Расчеты по этому методу были выполнены с учетом всех трех неупорядоченных фаз: fcc, ζ и α_1 . Результаты представлены на рис. 2.

Поэтому для построения полного термодинамического описания этой системы необходимо определить значения большого числа параметров: энергий Гиббса виртуальных фаз δ и η' в системе Au-In, а также фаз α_1 и ζ в системе Cu-In. Кроме того, так как растворимости третьих компонентов в твердых растворах значительны, необходим учет параметров взаимодействия компонентов. Оценка такого большого числа параметров с использованием только данных по фазовым равновесиям невозможна и требует привлечения дополнительных данных, например, неэмпирических расчетов.

В связи с этим было принято решение ограничиться ориентировочным расче-

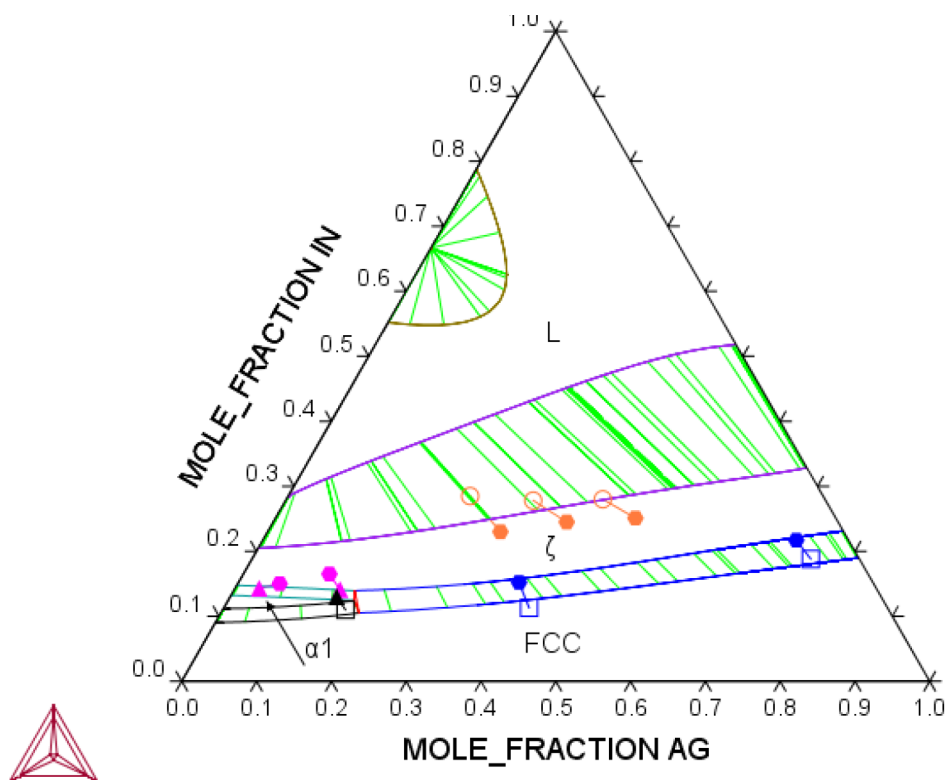


Рис. 2

Особенность системы Au-Cu-In заключается в том, что в граничных двойных системах Au-In и Cu-In устойчивы фазы с различной кристаллической структурой: в первой – гексагональные α_1 (типа Nd) и ζ (типа Mg), а во второй – орторомбическая δ типа Cu_7In_3 и гексагональная η' типа Ni_2In . Одинаковую структуру в обеих граничных системах, помимо ГЦК-твердого раствора, имеют только фазы со структурой γ -латуни.

том, в котором были учтены только ГЦК-твердый раствор и граничащие с ним фазы ζ и γ -латунь. Корректное описание этих фаз позволяет воспроизвести основные черты фазовых равновесий в этой системе.

Поскольку модель Тупа в системе Ag-Au-In показала хороший результат, было решено использовать ее для описания ГЦК-твердого раствора и ζ -фазы и в системе Au-Cu-In. Результаты расчета фазовых равновесий представлены на рис. 3.

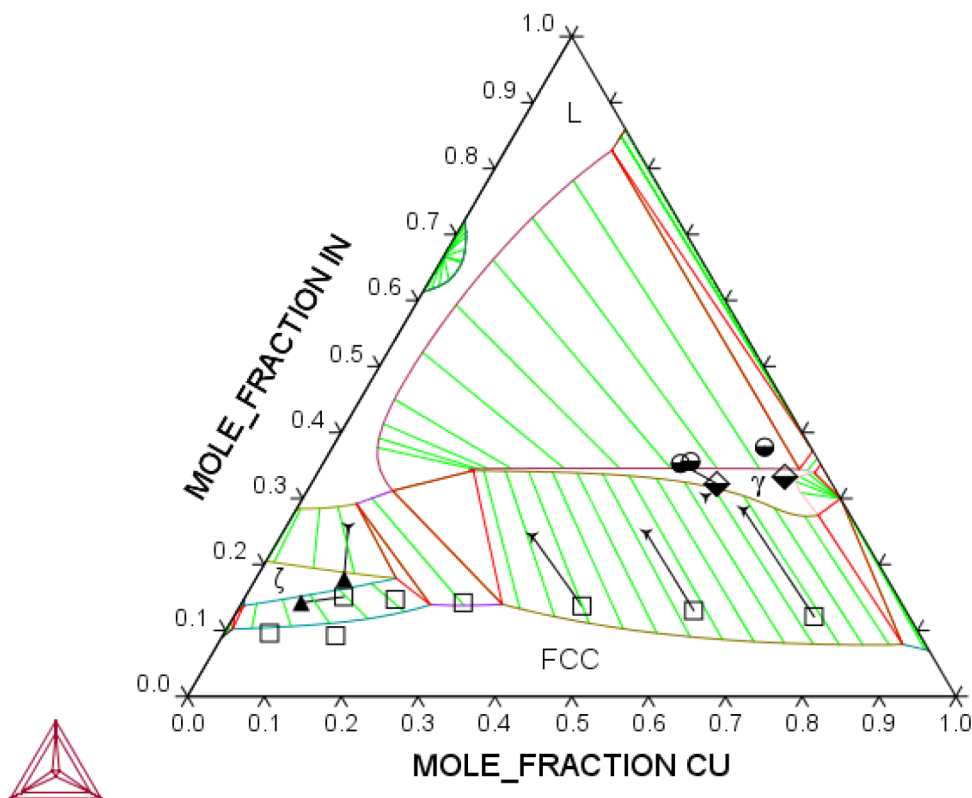


Рис. 3

Список литературы

1. Кабанов С.В., Павленко А.С. Взаимодействие сплавов золото-медь с индием // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3–3. – С. 456–456
2. Кабанов С.В., Павленко А.С. Перспективы использования сплавов золота, меди и индия // Актуальные проблемы химии, биологии и биотехнологии материалы X всероссийская научная конференция. – 2016. – С. 228–230.
3. Okamoto H. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, V.8 N.5, pp. 454–473.
4. Okamoto H. // J. of Phase Equilibria, 1994, V. 15 N. 2, pp. 226–227.
5. Okamoto H. // J. of Phase Equilibria, 2004, V. 5, pp. 197–198.
6. Cookie C.J., Hume-Rothery W. // Acta Metall, 1961, V. 9, pp. 982.
7. Campbell A.N., Wagemann R.H. // Canad. J. Chem, 1970, V. 48, N 5, pp. 1703–1715.
8. Jacob K.T., Alcock C.B. Activity of indium in α -solid solutions of Cu+In, Au+In and Cu+Au+In, Acta Metallurgica, vol. 21, pp. 1011–1016 (1973).
9. Alcock C.B., Jacob K.T. Solute-solute and solvent-solute interactions, Acta Metallurgica, vol. 22, pp. 539–544 (1974).
10. Alcock C.B. Measurements, Models, and Mathematics of Alloy Systems, Journal of Phase Equilibria, Vol. 15 No. 3 pp. 295–302 (1994).
11. Alcock C.B., Richardson F.D. Acta Met. 6, 385 (1958).