

УДК 539.4:669

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И ПОЛОЖЕНИЕМ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТАБЛИЦЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Леонов В.В., Никифоров А.Г., Ковалева А.А., Эльберг М.С., Черняк М.Ю.
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: ag_nikiforov@mail.ru

В настоящем исследовании изучали зависимость ряда физических характеристик сплавов на основе золота от положения легирующих элементов в таблице Д.И. Менделеева. На предварительном этапе исследований выявляли зависимость физических свойств от концентрации легирующих металлов в сплаве. Для бинарных сплавов в области твердых растворов эта зависимость носит линейный характер. Поэтому вместо линейных уравнений использовали коэффициенты, входящие в данные уравнения. Исследования показали, что полученные нами коэффициенты зависят от положения легирующих элементов в таблице Д.И. Менделеева. Причем внутри периода для разных групп n закономерности не были выявлены. В то же время, если использовать коэффициенты для фиксированного номера группы, то наблюдалась линейная зависимость между данными коэффициентами и номером периода. Исследования указывают на то, что линейная зависимость наблюдается при изменении главного квантового числа валентных электронов легирующего металла, причем орбитальное квантовое число должно быть одинаковым. Практически у всех металлов 8 группы, которые часто используются в качестве легирующих элементов, валентные электроны находятся на S -подоболочке, исключение составляет палладий, валентные электроны которого находятся на d -подоболочке. Поэтому физические свойства сплавов, легированных палладием, резко отличаются от свойств аналогичных сплавов, легированных другими металлами 8 группы. Выявленные в ходе исследования закономерности позволяют вычислять неизвестные физические параметры металлических сплавов, через аналогичные параметры тех сплавов, физические характеристики которых известны. В статье приведен конкретный пример расчета твердости по Бринеллю для сплава Au–Rb, через величины твердости сплавов Au–Li, Au–Cu, Au–Ag. Все выявленные закономерности справедливы для бинарных металлических сплавов в области твердых растворов. На предлагаемую методику нахождения неизвестных физических параметров не существует ограничений, поэтому ее можно применять для многокомпонентных и многофазных сплавов.

Ключевые слова: сплавы на основе золота, бинарные системы, твердые растворы, физические характеристики

RELATIONSHIP BETWEEN THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF ALLOYS ON THE BASIS OF GOLD AND THE REGULATION OF THE LEGITIMATE ELEMENTS IN THE TABLE D. MENDELEEV

Leonov V.V., Nikiforov A.G., Kovaleva A.A., Elberg M.S., Chernyak M.Yu.
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: ag_nikiforov@mail.ru

In this study we studied the dependence of a number of physical characteristics of gold-based alloys on the position of alloying elements in the table. Mendeleev University. At the preliminary stage of the studies, the dependence of physical properties on the concentration of alloying metals in the alloy was revealed. For binary alloys in the region of solid solutions, this dependence is linear. Therefore, instead of linear equations, the coefficients included in these equations were used. Studies have shown that the coefficients obtained by us depend on the position of the alloying elements in the table. Mendeleev University. And within the period for different groups, n patterns were not revealed. At the same time, if we use the coefficients for a fixed group number, then there was a linear relationship between these coefficients and the period number. Studies indicate that the linear dependence is observed when the principal quantum number of the valence electrons of the alloying metal changes, and the orbital quantum number should be the same. Practically for all metals of the 8 group, which are often used as alloying elements, the valence electrons are on the S -subshell, except palladium, the valence electrons of which are on the d -subshell. Therefore, the physical properties of alloys doped with palladium differ sharply from those of similar alloys doped with other Group 8 metals. The regularities revealed during the course of the study make it possible to calculate the unknown physical parameters of metal alloys, through analogous parameters of those alloys whose physical characteristics are known. The article gives a concrete example of calculating Brinell hardness for Au–Rb alloy, through hardness values of Au–Li, Au–Cu, Au–Ag alloys. All the observed regularities are valid for binary metallic alloys in the region of solid solutions. There are no restrictions on the proposed method for finding unknown physical parameters, so it can be used for multicomponent and multiphase alloys.

Keywords: gold-based alloys, binary systems, solid solutions, physical characteristics

Развитие современной техники предъявляет все более жесткие требования к современным металлическим сплавам. Подбирая составы для новых металлических сплавов, исследователи изучают физические характеристики, присущие данным сплавам [1–3]. В зависимости от условий эксплуатации, обычно используется один

или два физических параметра [4, 5]. В своем исследовании мы решили изучить как можно больше свойств, характеризующих металлические сплавы, и, основываясь на полученных закономерностях, разработать методику, позволяющую прогнозировать изменение физических свойств металлических сплавов при изменении concentra-

ции легирующих элементов или при замене одного легирующего элемента на другой. При таком подходе общая задача разбивается на следующие этапы. Первый – нахождение изменения физических параметров характеризующих металлические сплавы, при изменении концентрации легирующих элементов, и выражение найденных закономерностей в аналитическом виде. Второй – выявление закономерностей, как тот или иной параметр зависит от положения легирующего элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Необходимо отметить, что, разрабатывая новые сплавы, исследователи вынуждены опираться в основном на экспериментальные данные, ввиду отсутствия теории пригодной для практического использования. Классическая теория, основу которой заложил Френкель, показывает значения теоретической прочности на 2–3 порядка выше, чем реальная прочность [6, 7]. Квантовая теория, в современном ее приложении, является феноменологической [8]. Применяемые в этой теории уравнения включают параметры, значения которых подгоняются под экспериментальные данные [9]. Получается, что они годятся только для данного конкретного случая. При любом изменении, например увеличении концентрации одного из легирующих элементов или примесей [10, 11], входящих в сплав, величины подгоночных параметров изменяются, и их вновь приходится определять из экспериментальных данных.

На данном этапе развития науки большим подспорьем в решении практических задач оказываются диаграммы состояния, которые в свою очередь базируются на экспериментальных данных. Недостатком в использовании этого метода является то, что в основном диаграммы состояния составлены для бинарных сплавов, а на практике используются многокомпонентные сплавы. Учитывая все вышеперечисленные трудности, большинство исследователей подбирает состав сплавов, опираясь на свою интуицию, а не на строгий математический расчет.

Проанализировав состояние современной теории металлических сплавов, мы пришли к выводу, что на данном этапе наиболее рациональной будет разработка такого метода, который позволил бы определять физические характеристики металлических сплавов, опираясь на аналогичные характеристики, присущие сплавам другого состава. То есть мы должны, имея набор физических параметров для ряда однородных сплавов, методом экстраполяции найти эти параметры для сплавов другого состава.

В своем исследовании мы анализировали следующие свойства веществ: твердость по Бринеллю – НВ, кг/мм², твердость по Виккерсу – Н_v, кг/мм², микротвердость – Н_μ, кг/мм², относительное удлинение – δ, %, относительное сужение ψ, %, прочность – σ_в, кг/мм², предел текучести – σ_т, кг/мм², модуль нормальной упругости – Е, кг/мм², удельное электросопротивление – r, мкОм/см, теплопроводность – λ, кал/см·с, электропроводность – ρ, См.

Оказалось, что в области твердых растворов все эти величины меняются линейно с ростом концентрации легирующего элемента [12]. Математически это можно описать следующим уравнением:

$$Y = a + bx, \quad (1)$$

где Y – величина изучаемого свойства, a и b – коэффициенты, x – концентрация легирующего элемента. Коэффициент a показывает величину исследуемого параметра при нулевой концентрации легирующего элемента, а коэффициент b – быстроту изменения данного параметра при изменении концентрации легирующего элемента. Соответственно, при замене одного легирующего элемента на другой изменяется величина b, а коэффициент a остается неизменным. На графике зависимости свойство – концентрация, для различных легирующих элементов, мы получим набор прямых линий, расходящихся под разными углами из одной общей точки.

Использование коэффициента b вместо уравнения (1) позволяет существенно упростить поиск взаимосвязей между различными физическими свойствами сплавов, так как в этом случае мы будем оперировать набором коэффициентов, а не набором уравнений.

Следующим этапом исследований было выявление зависимости коэффициентов b от положения легирующих элементов в таблице Д.И. Менделеева. Обработав большой массив данных, мы обнаружили, что между коэффициентами b_i и номерами групп элементов n (при фиксированном номере периода N) существует взаимосвязь, но она в редких случаях носит линейный характер. В то же время зависимость между коэффициентами b_i и номером периода N, для легирующих элементов, принадлежащих к одной группе n, в большинстве случаев была линейной. Доказательство вышеприведенных утверждений, сделанные для сплавов на основе алюминия. Для дополнительной проверки обнаруженных закономерностей мы выполнили аналогичные исследования металлических сплавов на основе золота.

Материалы и методы исследования

Для выявления искомым закономерностей были обработаны данные по 21 системе на основе золота. Основная масса данных была взята из работ [13, 14]. В случае, когда данные были представлены в графическом виде, измеряли тангенс угла наклона прямой на графике состав – свойство. Тангенс угла наклона соответствует коэффициенту b уравнения (1). Если данные были представлены в виде таблицы, то для вычисления коэффициента b использовался разностный метод. Полученные результаты приведены в работе [15]. Далее находили зависимость коэффициентов b от расположения легирующего элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Результаты исследования и их обсуждение

Рассмотрим поочередно ряд физических свойств, для сплавов на основе золота. Первая величина – твердость по Бринеллю $HВ$:

$$HВ = HВ_0 + b_1x, \quad (2)$$

где коэффициент b_1 – тангенс угла наклона касательной, x – концентрация легирующего металла. Графики, показывающие зависимость коэффициентов b_1 от номера периода N , приведены на рис. 1.

Анализируя график (рис. 1), мы видим, что для 1, 3 и 8 групп элементов справедливы линейные уравнения, т.е. уравнения вида

$$b_1 = b_{10} + aN. \quad (3)$$

Выявленные уравнения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Уравнения

Номер группы элемента	$b_1 = b_{10} + aN$	Достоверность аппроксимации, R^2
1	$b_1 = 0,132 1N - 0,107 9$	0,992 9
3	$b_1 = 0,038 6N + 0,460 0$	0,938 2
8	$b_1 = 1,052 5N - 2,965 0$	0,758 9

Как видно из приведенных уравнений, наблюдается линейная зависимость между коэффициентами b_1 и номером периода легирующего элемента N , что подтверждается высокой достоверностью аппроксимации. На основании полученных уравнений покажем, как можно рассчитать твердость по Бринеллю $HВ$ для неисследованных сплавов на основе золота. Для нахождения коэффициентов, входящих в уравнение (3), использовались данные по металлическим сплавам, содержащим легирующие элементы Li, Cu, Ag (1 группа). Рассчитаем твердость по Бринеллю $HВ$ для Rb. Это элемент 5 периода. После подстановки числа

5 в соответствующее уравнение получаем $b_1 = 0,552 6$ кг/(мм² вес. %). Далее подставляем полученный результат в уравнение (1). Твердость по Бринеллю чистого золота составляет $HВ_0 = (24 \pm 1,5)$ кг/мм². Подставим полученные числа в уравнение (2):

$$HВ = 24 + 0,5526c,$$

где c – концентрация Rb в вес. %. Например, для сплава на основе золота, содержащего 5 вес. % рублидия, $HВ = (26,76 \pm 1,5)$ кг/мм². Рассмотренный нами пример показывает, как можно вычислять твердость по Бринеллю ранее неисследованных металлических сплавов.

Далее рассмотрим такую физическую характеристику, как твердость по Виккерсу H_v . Для этой величины справедливо уравнение:

$$H_v = H_{v0} + b_2x, \quad (4)$$

где коэффициент b_2 – тангенс угла наклона касательной.

Значения коэффициентов b_2 для элементов 8 группы приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения коэффициентов b_2

Элемент	Группа	Период	Значение b_2 , кг/(мм ² ·вес. %)
Ni	8	4	0,3
Rh	8	5	0,21
Pd	8	5	1,78
Pt	8	6	0,68

Приведенные данные показывают, что значения коэффициентов b_2 испытывают большой разброс и, соответственно, не подчиняются линейной закономерности. Достоверность аппроксимации $R^2 = 0,07$. Если отбросить значение $b_2 = 1,78$ для Pd, считая данное значение выбросом, то мы получим уравнение $b_2 = 0,19N - 0,5533$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,58$. Видно, что твердость по Виккерсу H_v испытывает большой разброс значений, поэтому вычислять данную величину для неизученных сплавов нецелесообразно.

Следующая величина, которую мы рассмотрим – это относительное удлинение. Для данной величины были определены коэффициенты b_3 , входящие в уравнение (5).

$$\delta = \delta_0 + b_3x, \quad (5)$$

где x – концентрация легирующего металла. Полученные коэффициенты b_3 сведены в табл. 3.

Таблица 3
Значения коэффициента b_3

Элемент	Группа	Период	Значение $b_3, \%$
Li	1	2	0,21
Cu	1	4	0,28
Ag	1	5	0,32
Si	4	3	0,08
Zr	4	5	0,12
Pb	4	6	0,15
Rh	8	5	0,10
Ru	8	5	0,07
Pd	8	5	0,48
Pt	8	6	0,26

Как видно из табл. 3, коэффициент b_3 для палладия выпадает из общей тенденции. Нарушение линейной закономерности связано с особенностью заполнения электронами энергетических уровней. У всех металлов, относящихся к 8 группе, валентные электроны располагаются на S подоболочке. Исключение составляет палладий, валентные электроны которого находятся на d подоболочке. А так как за взаимодействие между атомами в основном отвечают валентные электроны, то свойства сплавов, содержащих Pd, резко отличаются от свойств сплавов с другими легирующими элементами.

Зависимость коэффициентов b_3 от номера периода носит линейный характер, что подтверждается высокой достоверностью аппроксимации, приведенной в табл. 4.

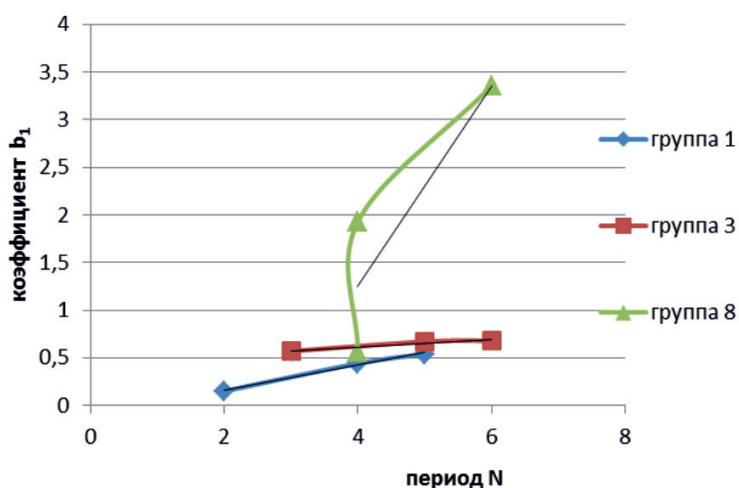


Рис. 1. Зависимость коэффициентов b_1 сплавов на основе золота от номера периода N легирующего элемента

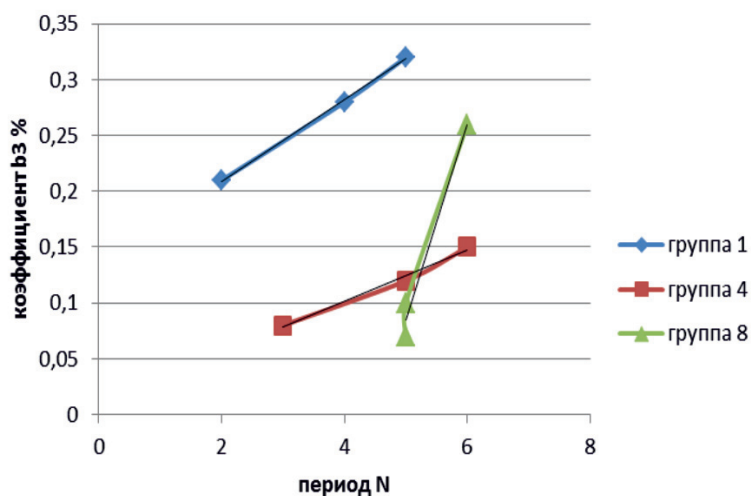


Рис. 2. Зависимость коэффициентов b_3 сплавов на основе золота от периода легирующего элемента для различных групп элементов

Таблица 4
Зависимость коэффициентов b_3
от номера периода N

Номер группы элемента	$b_3 = b_{30} + aN$	Достоверность аппроксимации, R^2
1	$b_3 = 0,0364N + 0,1364$	0,9988
4	$b_3 = 0,0386N + 0,4600$	0,9884
8	$b_3 = 0,1750N - 0,7900$	0,9784

Следующая величина, рассмотренная нами – это предел текучести σ . Для нее в области твердых растворов, также справедливо линейное уравнение

$$\sigma = \sigma_0 + b_4 x, \quad (6)$$

где x – концентрация легирующего металла, b_4 – тангенс угла наклона.

Таблица 5
Значения коэффициентов b_4
для различных легирующих металлов
в сплавах на основе золота

Элемент	Группа	Период	Значение b_4 , кг/(мм ² вес.%)
Li	1	2	0,35
Cu	1	4	0,42
Ag	1	5	0,46
Si	4	3	0,22
Zr	4	5	0,26
Pb	4	6	0,30
Rh	8	5	0,25
Ru	8	5	0,22
Pd	8	5	0,65
Pt	8	6	0,41

Графики зависимости коэффициентов b_4 от периода N для различных групп элементов приведены на рис. 3.

Как видно из графиков на рис. 3, вновь наблюдается линейная зависимость между коэффициентами b_4 (характеризующими предел текучести) и номером периода N легирующих металлов. Соответствующие уравнения приведены в табл. 6.

Таблица 6
Уравнения

Номер группы элемента	$b_4 = b_{40} + aN$	Достоверность аппроксимации, R^2
1	$b_4 = 0,0364N + 0,1364$	0,9988
4	$b_4 = 0,0257N + 0,1400$	0,9643
8	$b_4 = 0,1750N - 0,6400$	0,9784

Рассмотренные примеры показывают линейную зависимость между номером периода, к которому относится легирующий металл, и коэффициентами b_i (тангенсами угла наклона).

Выводы

1. В ходе работы анализировали влияние 21 легирующего металла на изменения свойств сплавов на основе золота в зависимости от вида легирующих элементов и соответствующего расположения этих элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

2. В данном исследовании был произведен анализ широкого спектра физических характеристик бинарных металлических сплавов на основе золота.

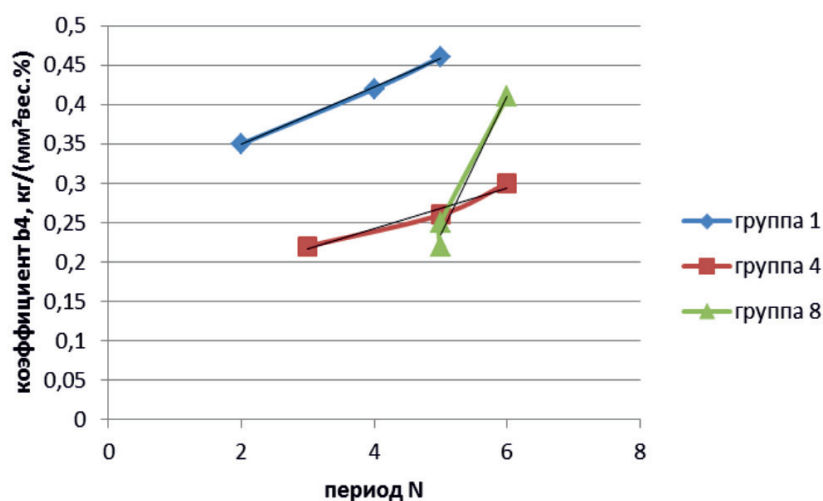


Рис. 3. Зависимость коэффициентов b_4 сплавов на основе золота от периода легирующего элемента для различных групп элементов

3. Выявлено, что все анализируемые параметры в области твердых растворов изменяются линейно с ростом концентрации легирующего металла.

4. Далее нами были проанализированы коэффициенты, входящие в соответствующие линейные уравнения.

5. Исследования показали, что между коэффициентами, входящими в линейные уравнения, и номером периода N существует линейная взаимосвязь, в случае принадлежности легирующих металлов к одной группе.

6. Основываясь на выявленных закономерностях, мы можем теоретически предсказать свойства еще не изученных сплавов, не прибегая к эксперименту, что позволяет экономить материальные и финансовые ресурсы.

7. В статье приведен пример расчета твердости по Бринеллю сплава Au–Rb, с использованием данных по величинам твердости сплавов Au–Li, Au–Cu, Au–Ag.

Список литературы

1. *Материаловедение и технология металлов* / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин [и др.] / под ред. Г.П. Фетисова. – 3-е изд. – М.: Высш. шк., 2006. – 862 с.
2. *Специальные стали и сплавы* / А.А. Ковалева, Е.С. Лопатина, В.И. Аникина, Т.Р. Гильманшина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. – 232 с.
3. *Разработка составов ювелирных сплавов системы Pd–Cu–Ag* / И.В. Усков, Т.Р. Гильманшина [и др.] // *Металлургия машиностроения*. – 2017. – № 1. – С. 30–32.
4. *Исследование возможности повышения надежности литых крупногабаритных изделий для горного оборудования* / Т.Р. Гильманшина, Д.Ю. Крицкий, С.И. Тюрин [и др.] // *Интернет-журнал «Науковедение»*. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 105.
5. *Ковалевская Ж.Г. Основы материаловедения. Конструкционные материалы* / Ж.Г. Ковалевская, В.П. Безбородов – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2009. – 110 с.
6. *Френкель Я.И. Введение в теорию металлов* / Я.И. Френкель. – 4-е изд. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
7. *Замараев В.Н. Методы оценки некоторых физических характеристик расплавов с сильным взаимодействием компонентов* // В.Н. Замараев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kampi.ru/scitech/base/nomer14/index.php?NAME=zamaraev/stat1.html> (дата обращения: 17.05.2018).
8. *Сигал Д. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры* / Д. Сигал. – М.: Мир, 1980. – 327 с.
9. *Портной К.И. Расчет взаимодействия и стабильности фаз* / К.И. Портной, В.И. Богданов, Д.Л. Фукс. – М.: Металлургия, 1981. – 284 с.
10. *Влияние легирующих добавок и примесей на свойства сплавов золота* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://dormetal.blogspot.ru/2011/11/blog-post_5089.html (дата обращения: 17.05.2018).
11. *Наниева Д.Г. Влияние легирующих компонентов на свойства сплавов золота для ювелирного производства* / Д.Г. Наниева, А.О. Нартикоева [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=15107> (дата обращения: 17.05.2018).
12. *Леонов В.В. Взаимосвязь между физическими характеристиками металлических сплавов* / В.В. Леонов, А.Г. Никифоров // *Materials of the XI International scientific and practical conference, «Science and civilization»*. – 2015. – Vol. 24. Construction and architecture. Physics. Technical science. Sheffield. Science and education LTD. – С. 112.
13. *Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем* / А.Е. Вол. т. 1–4. – М.: Машиностроение, 1959. – 62 с.
14. *Мутылина Б.Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы* / И.Н. Мутылина. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2005. – 236 с.
15. *Леонов В.В. Исследование физических свойств сплавов на основе золота*. / А.Г. Никифоров, А.А. Ковалева, М.С. Эльберг // *Уральский научный вестник*. – 2018. – Vol. 3, № 2. – С. 43–47.