

УДК 621.7

О.Б. Сильченко, И.В. Кривченкова

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ОБРАБОТКИ

Посвящена интерметаллическим соединениям и способам их обработки. Свойства таких соединений сильно отличаются от металлов, которые их составляют. Данные сплавы характеризуются повышенной хрупкостью и твердостью. Процесс их обработки вызывает большие трудности. Также эти соединения обладают различными цветами. Изменяя процентное содержание, мы получаем те или иные цвета. В статье описаны сплавы золота и индия, золота и алюминия, палладия и индия. Их состав представлен на диаграммах состояния. Рассмотрены альтернативные способы создания цветных золотых сплавов. Приведены сравнительные характеристики различных методов обработки.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, процентное содержание, сплав, цветные золотые сплавы, обработка, высокая твердость, повышенная хрупкость, диаграмма состояния.

Семинар №2

Интерметаллические (или межметаллические) составы являются отдельной группой веществ. Свойства таких соединений сильно отличаются от металлов, которые их составляют. Интерметаллический состав определяется промежуточной фазой в системе сплава. Данные фазы представлены на диаграммах состояния, характеризующих процентное содержание входимых компонентов, а также, в ряде рассматриваемых случаев, и цвет сплава. Такие сплавы имеют узкий диапазон однородности и относительно простые стехиометрические пропорции. Обычно эти соединения обладают повышенной хрупкостью, что делает их применение в промышленности фактически невозможным.

Самый известный среди таких составов – сплав золота и алюминия $AuAl_2$, который образован в пропорциях 79%Au и 21%Al. Данный сплав имеет более высокую точку кипения и температуру плавления (около 1060 °C),

чем его элементы. Это указывает на термодинамическую стабильность состава и, как следствие, подобные сплавы с трудом поддаются механической обработке.

Сплав $AuAl_2$ обладает насыщенным фиолетовым цветом. Хотя, в зависимости от процентного содержания золота и алюминия, цвет может варьироваться от слабо сиреневого до насыщенного фиолетового. Фиолетовый оттенок сохраняется при уменьшении алюминия в составе до 15%, однако такой сплав будет двухфазным, то есть включать в себя литовое соединение и обогащенный алюминием твердый раствор. Такие нестехиометрические сплавы менее хрупкие по своим механическим свойствам, но и цвет их менее яркий.

Диаграмма фазы Au-Al (Рис.1) состоит из множества межметаллических соединений, такой состав имеет пять состояний: Au_4Al , Au_5Al_2 , Au_2Al , $AuAl$ и $AuAl_2$. Исследования, проводимые на биметаллических системах,

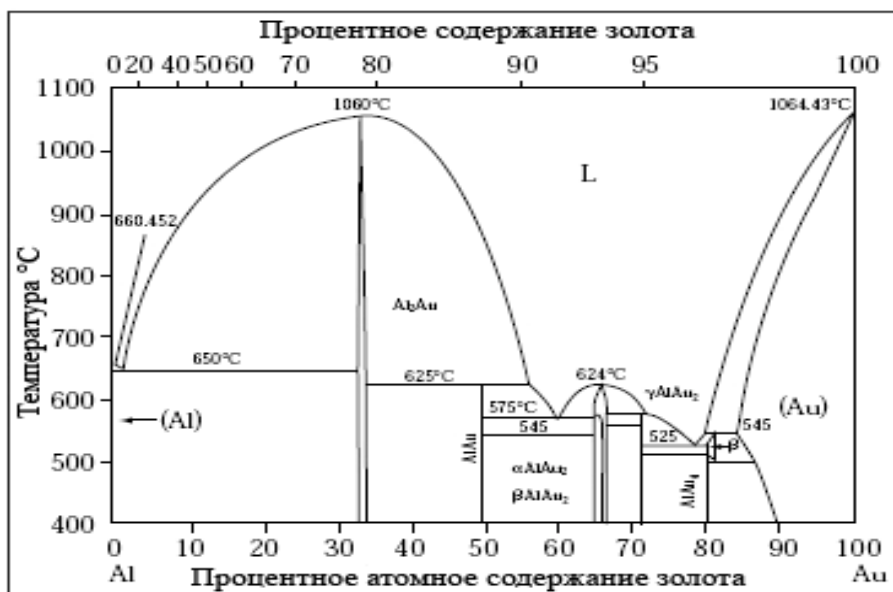


Рис. 1. Диаграмма фазы Au-Al

показали, что первоначально образуются формы Au_2Al и Au_5Al_2 , а в заключительной фазе равновесия – $AuAl_2$. Различные нормы распределения алюминия и золота приводят к образованию пустот Киркенделла и, следовательно, к повышенной пористости, что в конечном итоге, может привести к разрушению соединения. Этот механический отказ был назван «фиолетовой чумой». Однако, хотя сплав является хрупким, его заключительная фаза равновесия $AuAl_2$ устойчива и не распадается при термообработке.

Также интерметаллическое соединение $AuAl_2$ характеризуется низкой ударной вязкостью. Испытания твердости по Роквеллу В с применением 100 кг нагрузки показали неспособность данного соединения выдерживать эту нагрузку без разрушения. Соединение не выдерживает даже применение 60-килограммового груза. Состав, подвергаемый испытанием, содержал 78,5% золота и 21,5% алюминия.

Нагрузка по Роквеллу в 100 кг является эталонной мерой испытания пригодности, так как если сплав слишком хрупкий, то он не пройдет данное испытание. Для многих изделий с применением интерметаллического соединения $AuAl_2$ ударная вязкость становится необходимым условием.

Вопросами повышения прочности сплава $AuAl_2$ занимались ученые Японии, Америки. Согласно патенту JP 61-30642 японской фирмы Tokuriki Honten Pte Ltd единственный способ преодолеть проблему ломкости – понизить процентное содержание золота до 75%, используя от 20 до 24,5% алюминия, в то же время вводя от 0,5-5% одного из двух дополнительных компонентов. Такие компоненты выбираются из группы: кремний, магний, медь, цинк и марганец. Также планку ударной вязкости поднимает введение таких дополнительных элементов как палладий и никель. При этом основной фиолетовый оттенок сплава не теряется.

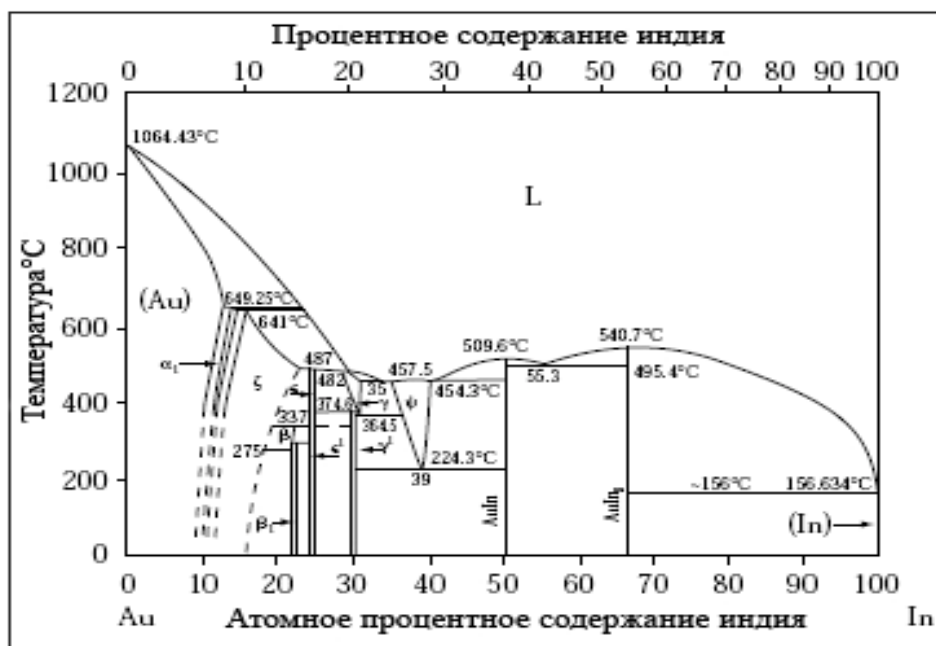


Рис. 2. Диаграмма фазы Au-In

Как может быть замечено по диаграмме состояния Au-Al, уменьшение содержания золота ниже 78.5 % в системе AuAl, дает начало сосуществованию двух структур – AuAl₂ интерметаллического соединения (и эвтектической структуры Al) и AuAl₃ - в том же самом образце. Таким образом, после медленного охлаждения от фазы расплава или отжига быстро отвердевших образцов, осаждение богатой алюминием эвтектической фазы на внешних поверхностях приводит к разложению фиолетово цвета. Даже если быстро отвердевшие образцы не отожжены, подобное обесцвечивание может также произойти после изготовления и полирования изделий и, возможно даже, после длительного времени использования, хотя по намного более медленной норме. Твердость эвтектической точки и фазы AuAl₂ также значительно ниже (приблизительно 10 % для сплава, содер-

жащего 75% золота и 25% алюминия), чем у AuAl₂ - интерметаллического соединения. По этим двум причинам коммерческая жизнеспособность сплава ограничена.

Кристаллическая структура сплава AuAl₂ была определена в 1934 году на примере простой кубической структуры CaF₂.

Другим известным интерметаллическим соединением является сплав AuIn₂. Сплав золото-индий формируется при процентном содержании золота 46% и содержании индия 54%. У данного состава сходная с фиолетовым золотом кристаллическая структура, основывающаяся на опытном образце CaF₂. AuIn₂ (46% золота) имеет температуру плавления 540.7 °C. Это нестехиометрическое соединение, также как лиловое золото, является двухфазовым и поэтому от него можно ожидать определенного запаса прочности и технологичности. Техно-

Изменение цвета в зависимости от процентного содержания палладия

Палладий	60	58	56	54	52	50	48	46	44	42	40
Индий	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
(Pd/In)	(1.5)	(1.4)	(1.3)	(1.2)	(1.1)	(1.0)	(0.9)	(0.9)	(0.8)	(0.7)	(0.7)
Цвет	желтый	желтый	желтый	Светло желтый	Розово желтый	→	Светло розово желтый	→	Слегка розовый	→	Серый

логия обработки также аналогична технологии обработки литового золота. Цвет получаемого сплава варьируется от слегка голубого («небесно-голубого») до светло синего. Как и в случае с другими интерметалликами состав $AuIn_2$ обладает хрупкостью.

Проходя испытание по Роквеллу В 100 кг нагрузкой, сплав также характеризуется низкой величиной ударной вязкости, сравнимой с соединением $AuAl_2$. На рис.2 показана диаграмма фазы Au-In. Устойчивой фазой является состояние $AuIn_2$, при соответствующем процентном содержании. На рис.2 показана диаграмма фазы Au-In. Устойчивой фазой является состояние $AuIn_2$, при соответствующем

шем процентном содержании.

Ещё одним интерметаллическим соединением, нашедшим широкое применение в стоматологии (в качестве зубных протезов), является сплав Pd-In. При изменении процентного содержания палладия от 60-44% цвет сплава варьируется от жёлтого (золотого) до жёлто-розового и розового (таблица).

Сплав Pd-In характеризуется высокой однородностью структуры, отсутствием пористости и трещеноватости. Обладает высокой твёрдостью и тугоплавкостью. Русским учёным, академиком Е.М. Савицким рассматривается введение в сплав Pd-In дополнительных элементов, повышающих его физико-механические свойства. На рис. 3 представлена диаграмма фазы Pd-In.

Как было отмечено ранее, недостатками всех вышеперечисленных соединений являются хрупкость, высокая твёрдость, трудность обрабатывания, сложность в получении. Поэтому они до сих пор не находят широкого применения в промышленности.

Российскими и зарубежными учёными были предложены различные альтернативные способы получения цвета. Они основываются на формировании интерметаллических соединений золота различной окраски непосредственно

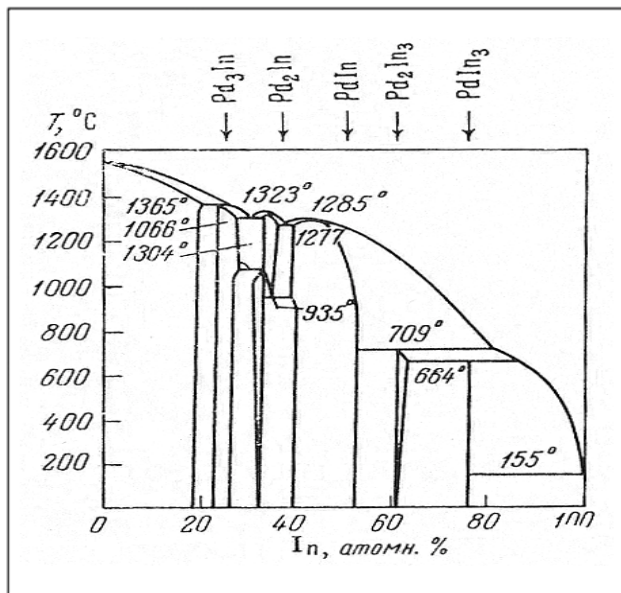


Рис. 3. Диаграмма фазы Pd-In

венно на поверхности изделия. Этой тематике посвящён ряд патентов: «Получение декоративного материала», Япония, МКИ С 23 С8/10, С 23 С14/16; «Цветной сплав золота с упрочнённой поверхностью», Япония, МКИ С 22 С5/02.

Способ окрашивания изделия из сплавов на основе золота, включающий создание поверхностного слоя, отличного по цвету от исходного сплава, создаётся путём нагрева в окислительной среде. Так же зарубежными учёными проводились отжиги при минимальных температурах и времени: 700°C, 30 мин. Планировалось, что обработка должна приводить к созданию на поверхности золотого сплава цветной плёнки, состоящей из окислов легирующих сплав компонентов. Обработка по известному режиму сплавов 585 пробы Au-Ag-Cu – 585 – 80 не обеспечивает хорошей адгезии формирующего покрытия и основного сплава. При остывании куски покрытия откалываются, на возникающих при этом открытых участках сплава вновь начинается процесс окисления. В результате, после обработки поверхность сплава неоднородна как по окраске, так и по толщине оксидной плёнки. Более того, существуют участки полностью свободные от окислов. Российские учёные предложили более усовершенствованный способ, отличающийся тем, что нагрев осуществляют в расплаве химических соединений щелочных металлов при температурах 350-650 °С в интервале времени от 15-34 минут (патент RU 2118993).

Как недостаток следует отметить ограниченное количество получаемого цвета, низкая износостойкость, большее использование количественной массы золота. Толщина покрытия получаемого слоя от 4 до 6 мкм. Цвета поверхности после обработки: тёмно-фиолетовый, светло-зелёный, чёрный,

светло-красный. Из этого видно, что в цветовой гамме преобладают чаще оттенки красного и фиолетового, реже жёлтого и зелёного.

Сплавы же золота и палладия с различными металлами дают широкую цветовую гамму, но как было сказано выше, являются чрезвычайно непрочными и не пластичными. Чаще всего такого рода соединения можно встретить в виде ювелирных вставок. Но не смотря на свой привлекательный вид интерметаллические сплавы так и не получили широкого применения в ювелирной промышленности. Причиной тому сложность в обработке, вызванная физико-механическими особенностями данных соединений. Зачастую проще создать на поверхности готового изделия покрытие в несколько микрон, путем окисления поверхностных слоев, чем механически обработать интерметаллический сплав. Это связано с тем, что привычные методы, применяемые для обработки золотых и палладиевых сплавов не могут быть использованы.

Существует необходимость в создании такого способа обработки, который позволил бы:

- качественно обработать поверхность;
- исключить в процессе работы появление сколов и трещин, негативно влияющих на целостность обрабатываемого образца;
- возможность создавать изделия сложных геометрических форм.

Поставленную задачу можно решить путем нахождения области в которой такого рода соединения можно будет обрабатывать в режиме пластических деформаций без разрушения обрабатываемой поверхности. Для этого авторами данной статьи предлагается, основываясь на исследованиях советских ученых академика Г.В. Ужика, Н.К. Дертева и Л.Ф. Гри-

горьевой, за счет экспериментального нахождения критерия хрупкости T выявить оптимальный режим для дальнейшей обработки интерметаллических соединений с учетом их физико-механических особенностей. Это позволит в дальнейшем получать качественно новые изделия с различной сложностью форм, хорошо обработанной поверхностью и меньшей потерей сырья в ходе обработки.

Предлагаемый способ заключается в определении твердости рассматриваемых соединений. Для этого необходимо воспользоваться методом определения микротвердости. Под микротвердостью понимается твердость материала в его микроскопически малых объемах. Преимуществом данного метода является его точность, простота выполнения, возможность работать с образцами малых размеров без их разрушения.

При проведении экспериментальных исследований алмазная пирамида плавно опускается в течение заданного времени (несколько секунд), а образец выдерживается по заранее заданной нагрузкой, измеряемой в граммах. Каждый отпечаток замеряется несколько раз. Для подсчета микротвердости берется средняя длина диагонали 5-10 отпечатков, полученных на образце при заданной нагрузке. Для каждого образца производится несколько измерений при 3-5 различных нагрузках. Применение различных нагрузок позволяет исследовать зависимость микротвердости от глубины вдавливания алмазной пирамиды, т.е. дает некоторое представление о свойствах интересующего нас поверхностного слоя.

В работах академика Г.В. Ужика показано, что прочность можно полностью оценить только с учетом способности материалов оказывать сопротивление разрушению под действием наибольших нормальных напря-

жений как в пределах упругой, так и в области пластической деформации. Эту способность материалов Г.В. Ужик называет сопротивлением отрыву. Н.К. Дертев установил, что этот критерий прочности для хрупких материалов может быть определен измерением длины диагональных трещин, возникающих в углах отпечатка при вдавливании в исследуемый образец алмазной пирамиды. Длина этих трещин является диаметром зоны, в которой напряжения уменьшаются от наибольшей величины в центре зоны до предела прочности исследуемого материала на ее периферии. Поэтому размеры трещин определяются величиной напряжений, возникающих вокруг отпечатка и сопротивлением данного материала отрыву. Применение этого метода позволяет получить количественные характеристики прочности поверхностного слоя исследуемых материалов. Расчет микропрочности на отрыв производится по формуле (1), предложенной Н.К. Дертевым.

$$R = 4800 \frac{P}{4d^2 + l^2} (1 + 2\mu) \quad (1)$$

где R – микротвердость на отрыв, кг/мм²; μ – коэффициент Пуассона; P – нагрузка на алмазную пирамиду, г; l – длина трещин, мк; d – длина диагонали отпечатка, мк.

В своей работе Григорьева Л.Ф., ссылаясь на работы Г.В. Ужика для определения характеристики хрупкости и пластичности исследуемых материалов использует критерий T .

$$T = \frac{\tau_s}{R_\sigma} \quad (2)$$

τ_s – сопротивление сдвигу; R_σ – сопротивление на отрыв.

Этот критерий позволяет отличать хрупкое состояние $T > 1$ от пластичного $T < 1$ и дает возможность количественно определить степень хрупкости

твердых тел. Расчет критерия хрупкости производится по формуле, предложенной Н.К. Дертевым, который показал, что сопротивления отрыву и сдвигу могут быть определены методом вдавливания алмазной пирамиды. Для расчета критерия хрупкости можно произвести по формуле (3), предложенной Н.К. Дертевым, который показал, что сопротивления отрыву и сдвигу могут быть определены методом вдавливания алмазной пирамиды.

$$T = 0,61 \left(4 + \frac{d^2}{l^2} \right) \left(\frac{1-2\mu}{1+2\mu} \right) \quad (3)$$

T – критерий хрупкости; l – длина трещин, мк; d – длина диагонали отпечатка, мк; μ – коэффициент Пуассона.

Затем критерий хрупкости и пластичности T , полученный в ходе исследования микротвердости образцов, вводится в программу упругой обрабатывающей системы станка с ЧПУ. Для этого воспользуемся способом предложенным к.т.н. А.С. Коньшиным и д.т.н. О.Б. Сильченко.

Предлагаемый способ размерного микрошлифования изделий, преимущественно, из сверхтвердых и хрупких материалов осуществляются посредством упругой обрабатывающей системы шлифовального станка с программным управлением, имеющего производящую поверхность со связанными режущими зернами.

В программу упругой обрабатывающей системы станка вводится уже рассчитанное значение T , далее задаются размеры готового изделия, высота микронеровностей на обрабатываемой поверхности готового изделия и расчетные параметры интенсивности съема припуска с обрабатываемой поверхности заготовки изделия. Таким образом, процесс съема припуска с обрабатываемого изделия осуществляется в режиме пластической деформации.

Предлагаемый способ позволяет осуществить качественную бездефектную обработку интерметаллических соединений с учетом особенностей их физико-механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 215с;
2. Тылкина М. А., Савицкий Е. М., Цыганова И. А. Диаграммы состояния металлургических систем. М.: Наука, 1969;
3. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. — М.: Наука, 1975. — 271 с.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962. Т.2.с. 657;
5. Ужик Г.В. Сопротивление отрыву и прочность металлов, изд. АН СССР, 1951;
6. Физическое металловедение. Под редакцией Р. Канна. М., 1967;
7. Cristian Cretu & Elma Van Der Lingen, «Coloured Gold Alloys» 2006;
8. Rapson, W.S., “Intermetallic Compounds of Gold”, Gold Bulletin, 29 (4), 1996, p141-142;
9. Yamazaki, S, Ishii, N. and Sawada, K., Japanese patent 2003183710, 2003 (Ishifuku Metal Industry);
10. Коньшин А.С., Сильченко О.Б. Патент Российской Федерации № 2165837-С1-В24 В1/00, 5/00;
11. «Получение декоративного материала», Япония, МКИ С 23 С8/10, С 23 С14/16.
12. «Цветной сплав золота с упрочнённой поверхностью», Япония, МКИ С 22 С5/02. **ПАТ**

Коротко об авторах

Сильченко О.Б. – профессор, доктор технических наук, зам. декана ф-та РРМ,
Кривченкова И.В. – аспирантка, ассистент каф. МДиГ,
Московский государственный горный университет,
Moscow State Mining University, Russia, ud@msmu.ru

