

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.С. ОСИМИ

На правах рукописи

УДК: 669.017.11.544.57

НИМОНОВ Ривож Амирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПТИМИЗАЦИИ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА**

05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Джуроев Т.Д.

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	7
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	14
1.1. Основные свойства, руды и минералы, получение, применение серебра и его сплавов (литературный обзор)	14
1.2. Оценка степени изученности двойных систем серебра с элементами I-VIII A групп ПТ	24
1.3. Оценка степени изученности двойных систем серебра с элементами I-VI B групп ПТ	32
Заключение по первой главе.	36
ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИПОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	38
2.1. Прогноз типа взаимодействия серебра с элементами ПТ в жид- ком состоянии.....	38
2.2. Прогноз типа взаимодействия серебра с элементами ПТ в твер- дом состоянии	42
2.3. Образование нонвариантных превращений в системах серебра с другими элементами ПТ.....	48
2.4. Образование металлических соединений в системах серебра с другими элементами ПТ	52
Заклучение по второй главе	59
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИПОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	61
3.1. Расчет энергии смещения для определения видов взаимодействия серебра с элементами ПТ.	61
3.2. Термодинамическая оценка взаимодействия в малоизученных системах серебра с С, В, Cs, Fr, V, Nb, Mo, Ru, Ta, W и Re	66
3.3. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах серебра с некоторыми элементами (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra)	71
3.4. Результаты термодинамических расчетов значений констант межчастичного взаимодействия, активности и свободной энергии Гиббса из двойных диаграмм состояния систем Ag-халькогены (S, Se и Te)	74
Заклучение по третьей главе.	80

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ag-Ge-Tl, Cu-Ni-Zn И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag-Cu-Ni-Zn В ОБЛАСТИ БОГАТОЙ СЕРЕБРОМ	82
4.1. Исходные материалы, методика и результаты эксперимента . . .	82
4.2. Обсуждение результатов экспериментальных исследований . . .	88
4.3. Разработка легкоплавких составов сплавов, предназначенных для пайки серебросодержащих изделий	92
4.4. Построение 3D модели Т-х-у диаграммы для тройной системы Ge-Ag-Tl	97
Заключение по четвёртой главе.	102
ВЫВОДЫ.	104
ЛИТЕРАТУРА.	106
ПРИЛОЖЕНИЯ.	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (результаты расчетов по прогнозу взаимодействия в двойных системах Ag-Э).	119
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (Акты о внедрении и справки).	127
Малый патент.	128
Акт внедрения в производство	129
Акт внедрения в учебный процесс.	130
Справка об экономической эффективности внедрения результатов в производство	131
Справка о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований (антиплагиат).	132

СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ:

ПТ – Периодическая таблица Д.И.Менделеева;

ГЦК – гранецентрированная кубическая;

ЭВМ – электронно-вычислительная машина;

Э – элемент;

ЩМ – щелочные металлы;

ЩЗМ – щелочноземельные металлы;

РЗМ – редкоземельные металлы;

ПМ – переходные металлы;

ИМ – интерметаллиды;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ДС – диаграмма состояния;

ТЭДС – термоэлектродвижущая сила.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одна из наиболее распространенных областей использования серебра – это ювелирная промышленность, где применяют его в качестве покрытий от окисления (ввиду того, что оно имеет сравнительно высокую коррозионную стойкость до 150°С) и механического воздействия изделий, выполненных из неблагородных металлов. Ювелирные изделия из серебра относительно других дорогостоящих материалов (золота, платины и т.д.), наиболее доступны, хотя по своей оригинальности и изысканности не уступают вторым. Двухкилометровая тоненькая проволока, вытянутая из 1 грамма серебра, применяется как в ювелирном деле, так и в микроэлектронике. При легировании серебром белого золота повышаются механические показатели этого сплава. Для серебра основным легирующим компонентом является медь, повышающая его прочностные характеристики. Почти все сплавы серебра имеют одинаковую окраску, хотя отличаются друг от друга его содержанием. Чаще используют согласно ГОСТ 30649-99 четыре пробы серебра: 925-ая с содержанием 92.5% Ag. Этот сплав называют стандартным серебром, имеющим повышенную устойчивость к коррозии. Он широко применяется в ювелирной промышленности. 875-ая проба содержит 87.5% Ag, которое идет на изготовление ювелирных украшений, а также бытовых изделий. 830-ая проба имеет в своем составе около 83% Ag и пригодна для производства декоров; 800-ая проба состоит из 80 % Ag, т.е. количество меди в ней больше, чем в предыдущих пробах, поэтому её цвет немного желтоватый. Такое серебро быстро окисляется и применяется для изготовления столовых приборов.

Известно, что при производстве ювелирных изделий приходится сталкиваться с повышенным «соперничеством» во время реализации товаров, что вынуждает производителя усовершенствовать внешний вид и технологию изготовления с целью снижения себестоимости производства, улучшения качества и конкурентноспособности новых видов изделий на собственном рынке сбыта. Это вынуждает менять старое оборудование и процессы

обработки изделий на них на другие ранее не используемые. Главным же во всем остается вопрос по разработке новых или оптимизации действующих составов сплавов на основе различных компонентов.

Открытие новых составов сплавов с участием благородных металлов, в число которых входит и серебро, на основе экспериментов является очень длительным по времени и дорогим по материальным затратам процессом. Усложняется это обстоятельство тем, что существующие стандарты требуют от ювелирных изделий, предназначенных для обиходного использования в постоянном контакте с человеческой кожей, идеального химического состава, не содержащего более одного процента ядовитых Ni и Co, по принятой декларации являющихся аллергенными и канцерогенными элементами.

Из вышесказанного вытекает, что изыскание научно-подтвержденных технологических разработок, таких как создание новых сплавов с участием серебра или оптимизация уже существующих, отвечающих мировым стандартам, для решения задач ювелирного производства является актуальной проблемой, отраженной в теме представленной диссертационной работы.

Своевременность выполненной научной работы обосновывается еще тем, что она посвящена систематизации видов взаимодействия серебра с элементами ПТ, результаты которой могут дать возможность раскрытию механизма ликвационного рафинирования стандартного серебра от различных примесей, тем самым повысить его коррозионную стойкость. Кроме того, использование на протяжении тысячелетий графитовых тиглей при плавке и заливке серебра и его сплавов до сих пор научно не обосновано. В работе на основании полученных результатов приводится такое обоснование. Теоретическим и практическим фундаментом этих исследований являются диаграммы состояния двойных систем серебро-элементы ПТ.

Степень разработанности темы. В области разработки и оптимизации ювелирных сплавов с участием серебра имеются лишь единичные публикации, основными из которых являются труды ученого Белорусского национального технического университета В.П. Лугового [1], а также специалистов

Калининградского государственного технического университета А.Н. Савченко и В.Н. Тилепалова [2]. Поэтому задачи создания и оптимизации сплавов серебра с улучшенными технологическими свойствами для применения в ювелирной промышленности, электротехнике, приборостроении и художественном литье требуют проведения дополнительных исследований в данном направлении.

Бесспорно, что получение ювелирных изделий связано с технологиями литейного производства. Благодаря исследованиям таких ученых как: Н.С. Курнаков, Г.Ф. Баландин, А.А. Бочвар, А.Б. Гуляев, Б.Б. Гуляев, В.И. Никитин, Л.Ф. Мондольфо, А.В. Курдюмов, И.И. Новиков и т.д. [3-13] научно обоснованы плавильные и литейные процессы, затвердевание металлов и их сплавов, осуществлен весомый вклад в перспективу развития теоретического и практического дела литейщиков, что стало базой при научных исследованиях, их подтверждениях и будущем усовершенствовании технологий литейного производства ювелирных изделий с участием серебросодержащих сплавов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью диссертационной работы явилась разработка комплекса научно-технологических решений, направленных на оптимизацию состава стандартного сплава марки СрМ925 и разработку состава припойного сплава, для применения в ювелирном деле.

Объектом исследования являются двойные и тройные диаграммы состояния систем серебро-элементы ПТ, новые составы литейных и припойных сплавов на основе серебра и технологии их получения.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- систематизированы виды взаимодействия серебра с элементами ПТ и выявлены общие закономерности в их фазовых равновесиях;
- установлены типы взаимодействия в ранее неизученных и малоизученных двойных системах серебра с применением различных методов

прогноза, а также построены для некоторых из них ДС;

- определены термодинамические свойства сплавов некоторых двойных и тройных систем с участием серебра;

- экспериментально изучено взаимодействие компонентов сплавов систем Ag-Ge-Tl и Ag-Cu-Ni-Zn, а также исследованы их физико-механические и технологические свойства;

- проведена оптимизация сплавов системы Ag-Cu-Ni-Zn на основании анализа взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах, составляющих четырехкомпонентную;

- разработаны составы легкоплавких сплавов на основе системы Ag-Ge-Tl, предназначенные для пайки серебросодержащих изделий.

Методы исследования, использованная аппаратура:

- методы компьютерного моделирования и цифровизации по прогнозу и расчету видов взаимодействия в двойных и тройных системах серебра с элементами ПТ;
- анализ химического состава полученных сплавов на рентгеновском флуоресцентном микроспектрометре «Спектромидекс»;
- микроскопический анализ для исследования микроструктуры сплавов на микроскопе Биомед «ММР-2» при 100-200 кратком увеличении;
- дифференциально-термический анализ для определения температур плавления сплавов и фазовых превращений на разработанной комплексной установке;
- измерение удельного электросопротивления на приборе С.А 6470N;
- измерение прочности на растяжение на разрывной машине Р-50;
- измерение жидкотекучести по спиральной пробе Самарина-Нехензди;
- измерение твердости на установке «Motor-driven Rokwell-Brinell-Vickers Hadness Tester Manual»;
- метод оптимальной разработки составов сплавов путем симплексного планирования экспериментов, построения поверхности ликвидуса и

пространственной трехмерной модели T-x-y диаграммы тройной системы Ag-Ge-Tl, представленной в 3D модели реальной системы;

- обработка экспериментальных и расчетных данных проведена с использованием стандартных программ Sigma Plot, Microsoft Excel и индивидуально разработанной программы «Конструктор фазовых диаграмм».

Область исследования: металлургия, металловедение и физическая химия.

Этапы исследования: **Первый этап** (2016-2017 гг.) – анализ литературы по теме работы, определение её актуальности и цели исследования. **Второй этап** (2017-2020 гг.) – систематизация видов взаимодействия серебра с элементами ПТ и выявление общих закономерностей в их фазовых равновесиях. Установление типов взаимодействия в ранее неизученных и малоизученных двойных системах серебра с применением различных методов прогноза, построение их ДС. Определение термодинамических свойств сплавов некоторых двойных и тройных систем с участием серебра. **Третий этап** (2020-2022 гг.) – экспериментальное изучение взаимодействия компонентов, технологических и физико-механических свойств сплавов систем серебро-медь-никель-цинк и серебро-германий-таллий. Анализ и обобщение полученных результатов, подведение итогов, оформление общих выводов и диссертации.

Основная информационно-экспериментальная база. Информационной базой настоящей диссертационной работы являются научные труды: монографии, диссертации, учебники, периодические научные журналы, материалы научных симпозиумов, конференций и интернет портал, посвященных металлическим сплавам с участием серебра.

При выполнении диссертационной работы были использованы **экспериментальные базы** Испытательной лаборатории ООО «ТАЛКо Кабель»; лаборатории «Металлургия и технология» Научно-исследовательского института «Политехник» при ТТУ имени акад. М.С.Осими; Отдел испытаний и химической экспертизы Государственного пробирного надзора при

Министерстве финансов РТ и лаборатории «Технология производства ювелирных изделий» кафедры «Металлургия» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Достоверность диссертационных результатов подтверждается применением научно-обоснованных методов исследований и более чистых исходных металлов и сплавов, современностью оборудования для проведения экспериментов, достаточным объемом результатов, их статистическим анализом и хорошей согласованностью с данными других работ, математическим моделированием, а также их практической реализацией в условиях филиала ООО Равшан «Зари тольик» (г.Душанбе, РТ).

Научная новизна работы:

- впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимодействия, энергия связи одноимённых, разноимённых частиц и степень ближнего порядка) серебра с элементами ПТ Д.И.Менделеева;
- впервые рассчитаны и построены полные ДС для 11 двойных систем Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W, Ag-Re;
- впервые определены термодинамические свойства (константы межчастичного взаимодействия, активность и энергия Гиббса) сплавов систем Ag-S, Ag-Se, Ag₂Se-Se, Ag-Te из их построенных двойных ДС, и установлены в них координаты критического распада гомогенного раствора на две гетерогенные фазы;
- впервые определена максимальная растворимость элементов (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) в серебре при кристаллизации;
- впервые получены результаты экспериментального исследования взаимодействия компонентов в тройной Ag-Ge-Tl и многокомпонентной Ag-Cu-Ni-Zn системах с применением современных методов физико-химического анализа;
- произведена оптимизация стандартного сплава марки СрМ 925-ой пробы и впервые установлено совместное влияние никеля, цинка, кадмия,

титана и бора на физико-механические и технологические свойства стандартного серебра в сплавах с содержанием до 5.3% меди, 1.7% цинка, 0.4% никеля, 0.02% титана, 0.015% кадмия, 0.015% бора и остальное серебро;

- разработаны составы легкоплавких сплавов на основе системы Ag-Ge-Tl, предназначенные для пайки серебряносодержащих изделий.

Научная и практическая значимость работы. Построенные диаграммы фазового равновесия и полученные расчётом значения термодинамических характеристик сплавов серебра способствуют снижению материальных затрат на эксперименты и повышают экономическую эффективность процессов при разработке технологии ликвационного рафинирования и синтеза новых сплавов, а также дополняют банк справочной литературы новыми данными. Разработанные оптимальные составы сплавов с участием серебра могут быть рекомендованы для ювелирной промышленности. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний в филиале ООО Равшан «Зари тоъик» (г.Душанбе, РТ) принят к внедрению новый серебряный сплав, защищенный малым патентом РТ № TJ 1265, содержащий медь, никель, цинк и кадмий, который имеет ряд преимуществ (например, высокие показатели твёрдости, прочности, жидкотекучести, формозаполняемости и устойчивость в цвете) по сравнению с известным сплавом марки SrM925. Полученный экономический эффект свидетельствует о возможности внедрения данного оптимизированного состава серебряного сплава в другие отрасли промышленности (художественное литье, электротехнику, приборостроение и т.д.). Общие результаты работы применяются и могут быть использованы в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском техническом университете им. акад. М. Осими, Таджикском национальном университете и других вузах РТ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- результаты статистического и термодинамического прогнозов по определению видов взаимодействия серебра с элементами ПТ в жидком и

твёрдом состоянии;

- результаты по расчёту и построению полных ДС для 11 двойных систем Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W, Ag-Re;
- результаты по определению термодинамических свойств (констант межчастичного взаимодействия, активности и энергии Гиббса) сплавов систем Ag-S, Ag-Se, Ag₂Se-Se, Ag-Te;
- результаты по определению максимальной растворимости элементов (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) в серебре при кристаллизации;
- результаты экспериментального исследования взаимодействия компонентов в тройной Ag-Ge-Tl и многокомпонентной Ag-Cu-Ni-Zn системах;
- результаты оптимизации стандартного сплава марки CrM925 и совместного влияния никеля, цинка, кадмия, титана и бора на физико-механические и технологические свойства стандартного серебра в сплавах с содержанием до 5.3% меди, 1.7% цинка, 0.4% никеля, 0.02% титана, 0.015% кадмия, 0.015% бора и остальное серебро, а также разработанные составы легкоплавких сплавов на основе системы Ag-Ge-Tl, предназначенных для пайки серебряносодержащих изделий.

Личный вклад автора в работу состоит в прямом его участии на различных этапах научного исследования, во время подготовки и проведения образцов и экспериментов, присутствии в интерпретации полученных расчетных и экспериментальных данных и их обсуждении при составлении научных материалов, статей и докладов к опубликованию.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: III и IV республиканских научно-практических конференциях ТГУ им. акад. М.С. Осими «Наука – основа инновационного развития» (Душанбе, 2018, 2019); Республиканской научно-практической конференции МИСиС «Проблемы горно-металлургической промышленности» (Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции ТГУ им. акад. М.С. Осими «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике

Таджикистан» (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции ТТУ им. акад. М.С. Осими «Повышение культуры использования водных ресурсов – важная проблема в современном мире» (Душанбе, 2021); Международной научно-практической конференции ТТУ им. акад. М.С. Осими «Современные проблемы металлургической промышленности» (Душанбе, 2021).

Публикации. По результатам работы опубликовано 15 работ, в том числе 4 научных статей в ведущих рецензируемых изданиях, определённых Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, тезисы 10 докладов на республиканских и международных конференциях и получен 1 малый патент РТ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, общей характеристики, четырёх глав, общих выводов, списка библиографических ссылок литературы и научных публикаций соискателя по теме диссертации из 115 наименований, а также двух приложений. Диссертация написана на 132 страниц из них 117 стр. обычного текста (включающего 21 таблицу и 21 рисунок) и приложения из 14 стр.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

1.1. Основные свойства, руды и минералы, получение, применение серебра и его сплавов (литературный обзор) [14-16]

Большая схожесть серебра с Pd, расположившегося следом за ним в ПТ, заметно отличается от схожести со своим соратником по первой группе в ПТ рубидием, который, хотя и находится рядом, но носит несколько другие характеристики. По строению атомной структуры, аналогичной рубидию, серебро расположилось в побочной подгруппе первой группы ПТ. Несмотря на это, химические свойства этих двух металлов разнятся по причине заполнения дополнительного электрона на пятой d-орбитали у атома серебра, когда у рубидия заполнение электронами заканчивается на четвертой d-орбитали. Физико-химические свойства серебра мало отличаются от таковых у меди и золота. Среди медной подгруппы элементов температуры кристаллизации и испарения серебра являются более низкими, но значения коэффициента расширения, теплопроводности и электропроводности являются более максимальными.

Чистота Ag сильно влияет на его химические и механико-физические свойства. Серебро после полирования в виде брусков, трубок, проволоки, пластинок или листов выглядит как блестящий белый металл с высокой степенью отражательности в отношении с инфракрасными или видимыми лучами, а с ультрафиолетовыми – наиболее слабой отражательной способностью. Тонкие листочки серебра с синеватым или фиолетовым оттенком имеют электрические и оптические способности, которые отличаются от характеристик металлического слиткового серебра. Розовые иногда коричневые растворы коллоидного серебра восстанавливаются из суспензионной окиси серебра водородом при температуре 50 градусов Цельсия. Вместо водорода могут быть использованы цитрат Fe или аммония,

хлорид Sn, пирогаллол и т.д., кроме того возможно использование серебряных электродов для восстановления Ag под действием электрической дуги. Существуют органические вещества (желатину, агар-агар, белки, гуммиарабик и т.п.), которые выполняют защитную функцию коллоидов, и их используют при стабилизации коллоидных серебросодержащих растворов.

Протаргол и колларгол – это соединения белкового коллоидного серебра, которые используются в фармацевтической индустрии. Серебро в виде гидрозоль для нейтрального или слабощелочного раствора является отрицательным коллоидом, а положительным коллоидом оно ведет себя в слабокислом растворе.

Активным восстановителем в отношении к хлоридам железа и ртути, разбавленной азотной кислоте является коллоидное Ag, которое проявляет свойства адсорбента по отношению к O₂, N₂, H₂, метану и т.п., свойства катализатора и мощного бактерицида. Его до антибиотиков использовали при обработке ран, и до сих пор оно применяется для излечения кожных заболеваний. Ионы серебра стерилизуют воду, находящуюся в посуде, выполненную из него, и хранящуюся долгий промежуток времени.

У серебра в металлическом виде структура выстроена в ГЦК решетке, плотность которой составляет 10.5 грамм на куб.см при двадцати градусах. Его температура плавления равна ≈961 градусов Цельсия, а испаряется серебро при 2178 градусах, окрашиваясь в желтовато-синий пары. Серебро – диамагнетик, но достаточно хорошо проводит электричество и тепло.

Среди основных физических и механических характеристик серебра можно указать на его сравнительно высокое относительное удлинение, мягкость, т.е. низкую твердость и прочность, но хорошую тягучесть и податливость деформациям. С селеном, серой, сурьмой, мышьяком, фосфором, торием, цирконием, оловом, празеодимом, таллием, индием, галлием, алюминием, ртутью, кадмием, цинком, барием, стронцием, кальцием, магнием, бериллием и литием серебро образует химические соединения, а с палладием широкие области твердых растворов. Эвтектические

сплавы образуются между серебром с таллием, натрием, кремнием, свинцом, никелем, германием, медью и висмутом.

Для устранения главных недостатков Ag – низкой твердости и прочности, а также склонности к химической реакции с серой и сульфидами – к серебру добавляют легирующие компоненты.

Сведения об основных характеристиках серебра приводятся на рисунке 1.1 и в таблице 1.1.

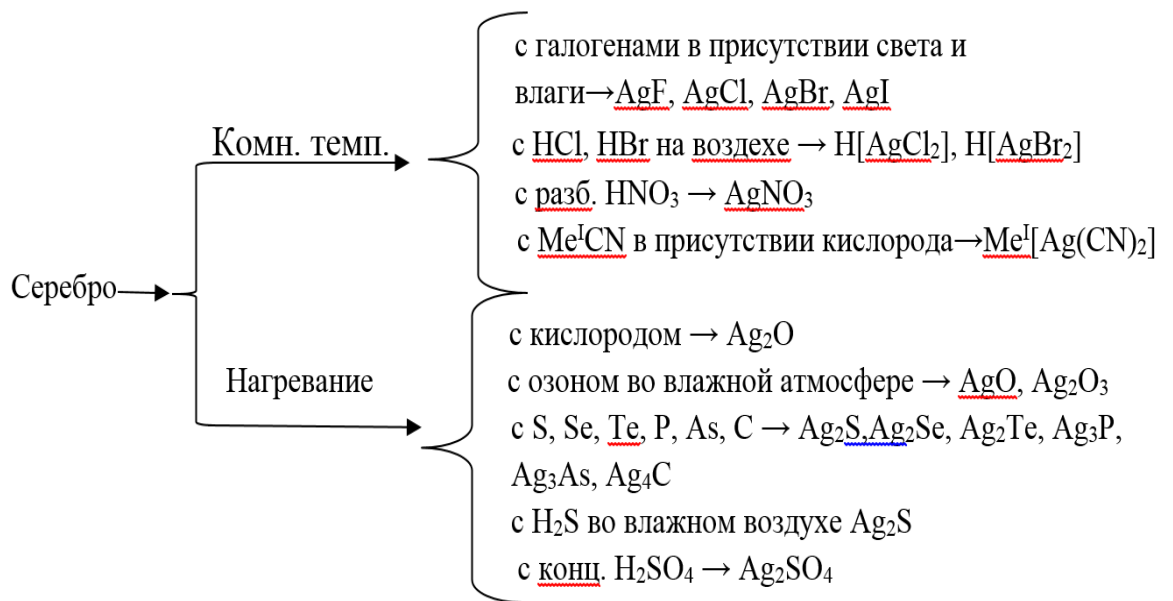


Рисунок 1.1 – Схема химической реакционной способности серебра

Нахождение серебра в природе

В земной поверхности концентрация серебра низкая (10^{-5} % вес.), поэтому оно относится к редким элементам. Природное серебро может быть самородком, а также соединяться в химические минералы с сульфидами, галогенидами, селенатами, теллуратами. Кроме того, серебро растворяется в воде морей и существует в метеорных камнях.

Относительно золота и меди самородное серебро меньше можно обнаружить в природе, чаще там оно встречается в виде сплавов с медью, золотом, ртутью, сурьмой, платиной и др. Кюстелит – это природный сплав

серебра с золотом. В зависимости от воздействия H_2O или H_2 на Ag_2S протекает образование серебра в самородном виде.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства серебра [14]

Элемент		Серебро Ag
Цвет		Серебристо-белый
Кристаллическая структура		ГЦК
Атомный номер		47
Атомный вес		107.870
Атомный радиус, А (для координационного числа (12))		1.44
Ионные радиусы, А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)		Ag^+ 1.13; 1.16; 1.26
Атомный объем (при 20°), cm^3/g -атом		10.27
Плотность (при 20°), g/cm^3		10.50
Твердость по Бринеллю, kg/mm^2		25
Твердость по шкале Мооса		2.5-2.7
Температура плавления, °C		960.5
Скрытая теплота плавления, кал/град		21.07
Температура кипения, °C		2177
Удельная теплоемкость (при 20 °C), кал/г-град		0.056
Коэффициент теплопроводности λ , $cal \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot grad^{-1}$ (при 0°)		1.0
Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ (при 0°), $ohm \cdot cm$		1.47
Электропроводность ($Hg = 1$)		63.9
Магнитная восприимчивость $X_s \cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед. (при 18°)		-0.20
Теплота фазового перехода атомов, ккал (при 25°)		69.12
Потенциал ионизации, эв	$Me \rightarrow Me^+ + e^-$	7.57
	$Me^+ \rightarrow Me^{2+} + e^-$	21.48
	$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e^-$	34.82
Потенциал ионизации, ккал/ г-атом	$Me \rightarrow Me^+$	174.7
Нормальные потенциалы (при 25°), v		$Ag/Ag^+ + 0.799$
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем, v		
Валентность		I, (II), (III)
Массовые числа природных изотопов		107, 109
Распространенность серебра в земной коре, вес. %		$1.0 \cdot 10^{-5}$

Кристаллы у элементарного серебра имеют ГЦК структуру, которое окрашено в цвет с серебристо-белым оттенком, покрывающееся налетом с темным почти черным окрасом. Самородное серебро обнаружено на территории стран независимых государств, а также в ГДР, Норвегии, на Канаде, в Чили и др. республиках. Далее перечислены его более распространенные минералы.

Соединение сульфида серебра (Ag_2S), называемое акантитом, имеет структуру с сероватыми ромбическими кристаллами, которые стойки ниже 178°C . Оно имеет две модификации с содержанием $\text{Ag} \approx 86.9\%$, с плотностью $7.1-7.5 \text{ г/см}^3$ и твердостью по Моосовской шкале 2.1-2.6.

Другая модификация соединения сульфида серебра (Ag_2S), называемое аргентитом, имеет структуру с сероватыми кубическими кристаллами, которые стойки выше 178°C . Это наиболее распространенный источник Ag , который встречается попутно в самородном серебре, церуссите, кераргите, с его арсенидами и антимонидами. Цинк, медь и свинец в природе часто образуют сульфиды, в которых имеется серебро. Норвегия, Румыния, страны независимых государств, Мексика, Чили, Перу богаты подобным составом минеральных руд. Страны Скандинавского полуострова, Румыния и Франция имеют галенитные залежи свинца (PbS), в которых встречается серебро.

Соединение сульфида мышьяка с серебром (Ag_3AsS_3), именуемое пруститом, имеет в составе около 66% Ag и кристаллизуется в виде красноватых гексагонально-призматических структур, уплотненных до 5.7 г/см^3 . Его твердость по Моосовской шкале приравнивается к ≈ 2.6 . В таких странах как Мексика, Боливия, Чили, СНГ, Перу встречаются пруститные залежи минералов серебра, которым сопутствует и пираргирит Ag_3SbS_3 , содержащий в своем составе до 68% основного металла. Его кристаллы имеют несколько темновато-красный цвет окраса.

Мексиканский минерал серебра Ag_5SbS_4 , получивший название стефанита, скрывает в своем составе до 69% серебра и имеет плотность серо-

черных кристаллов в виде призмы около 6.31 г/см^3 с Моосовским показателем твердости до 2.5 единиц.

В месторождениях Мексики, Чехии и Венгрии обнаружены минеральные соединения полибазита $[8(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3]$, хранящие в себе до 75% серебра. Плотность черных призматических, а иногда пластинчатых кристаллов этого минерала достигает до 6.34 г/см^3 . Их твердость по Моосовской шкале находится в пределах 2-3 единиц.

Хлорид серебра, именуемый кераргиритом, имеет до 75.4% Ag и кристаллизуется в виде плотных (до $5.5-5.6 \text{ г/см}^3$) желтых, иногда без цвета даже фиолетово-сереньких или черноватых пластов, а также в форме кристаллов в виде куба. Его твердость по Моосу не превышает 2 единиц. Австралия, Боливия, страны независимых государств, Мексика, Чили, Перу богаты подобным составом минеральных руд.

Таджикистан славится одним из богатейших залежей серебра, оценивающимся в один миллиард тонн руды, содержащей приблизительно пятьдесят тысяч тонн Ag. Это хранилище именуется Большим Конимансуром, которое известно специалистам с семидесятых годов прошлого столетия. В настоящее время на этом месторождении добывают до одной тысячи тонн в год ценного металла, попутно извлекая цинк и свинец.

Получение и применение серебра

Производство монет является лидирующим применением серебряного металла. Другая часть добытого серебра распределяется между химической, пищевой, медицинской и фармацевтической промышленностями.

Химические аппараты (например, с целью синтеза уксусной кислоты или фенола), посуда (лодочки, тигельки для плавления ЦЗМ) и инструменты (ситы, шпатели, щипцы и др.) для лабораторий в силу инертности и стойкости серебра к ряду кислот готовятся на его основе.

Соки из фруктов или другие напитки готовятся в специальных аппаратах из серебра, которые широко применяются в пищевой промышленности.

Серебряные зеркала получают в результате испарения этого металла при нагревании. Кроме того, серебро используют при получении различных солей и приготовлении украшений и др. предметов, необходимых в домашнем обиходе.

Серебряные бруски, иногда серебряный порошок для электролиза, выполняют функцию положительно заряженных электродов в аккумуляторных приборах с окисноцинковыми пластинками отрицательных электродов и электролитом из КОН.

Для медицины популярно использование серебра в виде коллоидных растворов, из которых готовят некоторые лекарства.

Применение серебра как ускорителя реакции при получении на холоду воды, восстановлении или разложении N_2O и Ag_2O , в обменных реакциях дейтерий-водород и др. является характерным.

Серебряные сплавы используются при приготовлении обменных монет, изготовлении мостов, протезов и пломб в стоматологии, обиходной пищевой посуды, при производстве холодильных приборов.

Большая часть – это около восьмидесяти процентов извлеченного из природных недр серебра образуется в виде попутного металла при переработке сульфидных комплексов других металлов, находящегося в них в виде химического соединения аргентита (сульфида серебра). Серебросодержащие цинк, свинец или медь производятся при пирометаллургии сульфидных руд этих элементов.

Обогатительный процесс Паркеса (Паттинсона) используют при получении серебросодержащего свинца, который расплавляют совместно с металлическим Zn. После чего получают тройной сплав Pb-Ag-Zn, температуру которого снижают ниже 400 градусов Цельсия, в результате отделяется снизу слой из жидкого Pb, в котором присутствуют в малых концентрациях Ag и Zn. Закристаллизовавшийся слой сверху должен состоять из перемешанных твердых частиц Ag и Zn с минимальным присутствием Pb. Так как серебро лучше растворяется в Zn, чем в Pb, можно объяснить разделение при снижении

температуры на 2 слоя исходного тройного сплава Pb-Ag-Zn и образование перемешанных твердых частиц Ag и Zn.

В процессе отделения Zn, температура испарения которого равна 906.9 градусов Цельсия, из состава сплава Pb-Ag-Zn можно получить свинец с содержанием в нем до 13 процентов серебра. Этот свинец подвергают купелированию для выделения серебра, которое еще называют сырым. Цинк также извлекают из исходного тройного серебрясодержащего сплава методом его сплавления с карбонатом натрия, в результате чего образуется Na_2ZnO_2 .

Согласно Паттинсонова процесса жидкий свинец, содержащий Ag, постепенно охлаждают. При этом свинец затвердевает в первую очередь, отделяясь до содержания эвтектического сплава (2.250 процентов Ag). Данный сплав кристаллизуется при 303-305 градусах Цельсия. Он в дальнейшем используется в процессе купелирования при извлечении серебра.

Плавление серебрясодержащего Pb производится в купелях специальных печей, куда сверху жидкого металла поступает воздух, насыщенный кислородом. Окисленные свинец, цинк, мышьяк, медь и сурьма в процессе купелирования снимают с верхнего слоя сырого девятидесятипроцентного серебра.

Существует также электролитический метод извлечения серебра из свинца. В этих целях используют в качестве анодов сам серебрясодержащий Pb. Электролитом в данном случае служит смесь из гексафторокремниевой кислоты и соли гексафторосиликата свинца. В процессе электролиза катод служит подложкой для осаждения свинца, а сопутствующие его металлы – серебро, золото, платина и некоторые платиновые элементы образуют анодный сплав.

Подобно указанному процессу очищают медь, содержащую серебро, которая служит анодом. В качестве электролита используют раствор из разбавленной H_2SO_4 , на катоде осаждается Cu, а в анодном шламе собираются серебро, золото и платиновые металлы.

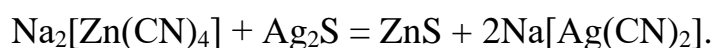
Учитывая, что серебро входит в химическую реакцию с HNO_3 , чего не наблюдается с золотом и платиновыми элементами, его извлекают из анодного шлама химическим путем.

Около двадцати процентов мирового объема серебра извлекают из серебряносодержащих руд и переработкой серебряных лома или изделий из него.

Для переработки подготовленной (обогащенной, размолотой и измельченной) серебряносодержащей руды применяют методы хлорирования, цианирования, амальгамирования.

При цианировании подготовленной руды, содержащей самородное серебро, соединения кераргирита или аргентита, её перемешивают давлением сжатого воздуха с водным раствором цианида натрия (0.40% NaCN).

Следующая реакция изображает растворение сульфида серебра в химическом соединении тетрацианоцинка натрия:



На практике чаще всего цианид натрия, используемый при переработке серебряносодержащих руд, в количестве превышает теоретически предписанный, т.к. в них попутно присутствуют соединения Zn , Cu и Fe , вступающие в реакцию с основным растворителем при выщелачивании.

Деревянные сосуды (чаны) размером $d=10-13$ м. необходимы для проведения процесса цианирования серебра.

С помощью тонкой стружки из цинка или алюминия технической чистоты возможно осаждение металлического Ag из комплексных растворов цианидов серебра.

Сырое или так называемое черновое Ag расплавляют и заливают в форму брусков, подвергая в дальнейшем электролитическому или химическому рафинированию.

Анионообменные смолы используют для извлечения аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, находящегося в виде комплекса. Специально подвергнутые сульфатизации анионообменные смолы (R_2SO_4) обрабатывают предварительно пятипроцентным водным раствором H_2SO_4 .

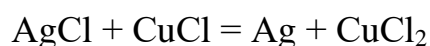
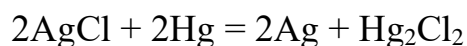
Для протекания обменной реакции необходима кислая среда, рН которой соответствует трем с половиной единицам.

Промывание анионообменных смол после основного процесса от комплексных цианидов осуществляется с помощью селективного элюента, содержащего раствор цианида натрия или калия.

Амальгаму серебра получают в результате амальгамации серебросодержащих руд с самородным металлом, а также соединений типа кераргирита и аргентита.

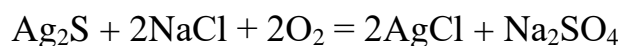
В соотношении одной весовой части Hg на шесть весовых частей Ag с низким объемом воды опрыскивают мелко размоленные руды серебра, которые в дальнейшем подвергаются амальгамированию.

В превращении сульфида серебра в его хлорид участвует одновалентный хлорид меди, восстановившийся из двухвалентного CuCl_2 в присутствии ртути. AgCl в присутствии Hg и одновалентного CuCl восстанавливается до Ag, образуя при этом Ag_2Hg :



Ag_2Hg под давлением пропускают через фильтр, а затем нагреванием удаляют Hg, после чего получают сырое Ag, подвергаемое электрохимической или химической очистке.

Готовую смесь Ag_2S с NaCl греют до температуры 600°C в присутствии кислорода с целью получения AgCl :



Амальгамированием извлекают из хлорида серебра само серебро, а также осаждают из него медью металлическое серебро или Ag_2S из химического соединения $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. В дальнейшем металлическое серебро получают из его сульфида методом переработки Ag_2S .

1.2. Оценка степени изученности двойных систем серебра с элементами I-VIIIA групп ПТ

В отношении к достижениям физикохимии, металловедения и др. неизбежно важным остается аналитическое и систематическое обобщение сведений о существующих видах взаимодействия между компонентами и выстраиваемых типах их ДС. Такой подход обусловлен необходимостью уточнения и перспективного установления востребуемых закономерностей, используемых для развития сплавобразования в теории и практике. Далее в таблице 1.2 анализируются сведения, взятые из [17-28, 1-А, 2-А], о физико-химическом взаимодействии в двухкомпонентных системах серебро-элемент в зависимости от типа их ДС. Вторыми компонентами являются элементы, расположенные в ПТ с первой по восьмую группам А (согласно металлургической классификации).

Таблица 1.2 – Взаимодействие серебра с элементами I-VIIIA групп ПТ и его анализ

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °C		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			растворимость, ат. %			
			элемента в Ag	Ag в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Элементы I A группы						
Li	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	317°-60.8	145.5°-9	AgLi Ag ₄ Li ₉ Ag ₃ Li ₁₀ AgLi ₁₂	CsCl - - -
Na	Да	Твердые растворы эвтектика, соединение, расслаивание	97.7°-1.0	97.7°-0.03	Ag ₂ Na	Cu ₂ Mg
K	Нет	Не изучено	962°-1.0	Не изучено	Нет	-
Rb	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Cs	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Нет	-

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Fr	Нет	Данные отсутствуют				
Элементы II A группы						
Be	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	881°-3.5 760°-1.6	1265°- 0.4 760°- 0.01	AgBe ₂ AgBe ₁₂	Cu ₂ Mg Mn ₁₂ Th
Mg	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	759°-29.3 457°-27.2 300°-26.5	472°-3.8 440°-3.0 343°-1.2	AgMg AgMg ₃ Ag ₃ Mg	- AsNa ₃ Au ₃ Cu
Ca	Да	Эвтектика, перитектика, соединения	Нет	Нет	Ag ₇ Ca ₂ Ag ₈ Ca ₃ Ag ₂ Ca AgCa AgCa ₃ Ag ₉ Ca ₂ Ag ₄₁ Ca ₅₉ Ag ₃ Ca ₅	Ag ₇ Ca ₂ Ag ₈ Ca ₃ CeCu ₂ CrB Fe ₃ C - - Cr ₅ B ₃
Sr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	Ag ₅ Sr Ag ₂ Sr AgSr Ag ₂ Sr ₃ Ag ₃ Sr ₇ Ag ₄ Sr	CaCu ₅ CeCu ₂ FeC Er ₃ Ni ₂ Fe ₃ Th ₇ -
Ba	Да	Эвтектика, перитектика, соединения, расслаивание	Не изучено	Не изучено	Ag ₅ Ba Ag ₂ Ba Ag ₃ Ba ₂ AgBa	CaCu ₅ CeCu ₂ - FeB
Ra	Нет	Данные отсутствуют				
Элементы III A группы						
Sc	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	926°-10.4	Не изучено	Ag ₄ Sc Ag ₂ Sc AgSc	MoNi ₄ MoSi ₂ CsCl

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Y	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	799°-1.0	Не изучено	Ag ₅₁ Y ₁₄ Ag ₂ Y AgY	Ag ₅₁ Gd ₁₄ MoSi ₂ CsCl
La	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	795°-0.05	790°-3.0 535°-1.0	Ag ₅ La Ag ₅₁ La ₁₄ Ag ₂ La AgLa	- Ag ₅₁ Gd ₁₄ CeCu ₂ CsCl
Ce	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	798°-0.06	710°-2.0	Ag ₄ Ce Ag ₅₁ Ce ₁₄ Ag ₂ Ce AgCe	- Ag ₅₁ Gd ₁₄ CeCu ₂ CsCl
Pr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	802°-0.05	646°-1.0	Ag ₅ Pr Ag ₅₁ Pr ₁₄ Ag ₂ Pr AgPr	Ag ₅ La Ag ₅₁ Gd ₁₄ CeCu ₂ CsCl
Nd	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	806°-0.25	725°-1.0	Ag ₅₁ Nd ₁₄ AgNd Ag ₂ Nd	Ag ₅₁ Gd ₁₄ CsCl CeCu ₂
Pm	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	775°-0.2	Не изучено	Ag ₅₁ Pm ₁₄ Ag ₂ Pm AgPm	Ag ₅₁ Gd ₁₄ CeCu ₂ CsCl
Sm	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	760°-2.0	Не изучено	Ag ₅₁ Sm ₁₄ AgSm Ag ₂ Sm	Ag ₅₁ Gd ₁₄ CsCl Ag ₂ Pu
Eu	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	712°-0.02	Не изучено	Ag ₅ Eu Ag ₄ Eu Ag ₂ Eu AgEu Ag ₂ Eu ₃	CaCu ₅ MoNi ₄ CeCu ₂ FeB U ₃ Si ₂

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Gd	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	805°-0.95	Не изучено	Ag ₅₁ Gd ₁₄ Ag ₂ Gd AgGd	Ag ₅₁ Gd ₁₄ MoSi ₂ CsCl
Tb	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	801°-1.12	Не изучено	Ag ₅₁ Tb ₁₄ Ag ₂ Tb AgTb	Ag ₅₁ Gd ₁₄ MoSi ₂ CsCl
Dy	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	802°-1.3	Не изучено	Ag ₅₁ Dy ₁₄ Ag ₂ Dy AgDy	Ag ₅₁ Gd ₁₄ MoSi ₂ CsCl
Ho	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	795°-1.6	Не изучено	Ag ₇ Ho ₂ Ag ₂ Ho AgHo Ag ₅₁ Ho ₁₄	- MoSi ₂ CsCl Ag ₅₁ Gd ₁₄
Er	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	795°-3.6	Не изучено	Ag ₃ Er Ag ₂ Er AgEr Ag ₅₁ Er ₁₄	- MoSi ₂ CsCl Ag ₅₁ Gd ₁₄
Tm	Да частично	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	787°-4.57	Не изучено	Ag ₅₁ Tm ₁₄ Ag ₃ Tm Ag ₂ Tm AgTm	Ag ₅₁ Gd ₁₄ AuCu ₃ MoSi ₂ CsCl
Yb	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	685°-2.0	Не изучено	Ag ₉ Yb ₂ Ag ₇ Yb ₂ Ag ₂ Yb AgYb Ag ₂ Yb ₃ Ag ₃ Yb ₅	- Ag ₇ Ca ₂ CeCu ₂ CsCl Si ₂ U ₃ B ₃ Br ₅
Lu	Да частично	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	814°-5.78	Не изучено	Ag ₄ Lu Ag ₂ Lu AgLu	MoNi ₄ MoSi ₂ CsCl

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Ac	Нет	Предполагается обр-ние твердых растворов, эвтектики	870°-0.01	Не изучено	Не изучено	-
Th	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	894°-0.09	1000°- 2.0	Ag ₃ Th Ag ₂ Th AgTh ₂	- Al ₂ B Al ₂ Cu
Pa	Данные отсутствуют					
U	Да	Твердые растворы, расплаивание, эвтектика, перитектика	950°-0.4	1133°- 0.07	Нет	-
Np	Данные отсутствуют					
Pu	Да	Твердые растворы, расплаивание, эвтектика, перитектика, соединение	Не изучено	Не изучено	PuAg ₃	-
Am	Данные отсутствуют					
Cm	Данные отсутствуют					
Bk	Данные отсутствуют					
Cf	Данные отсутствуют					
Es	Данные отсутствуют					
Fm	Данные отсутствуют					
Md	Данные отсутствуют					
No	Данные отсутствуют					
Lr	Данные отсутствуют					
Элементы IV А группы						
Ti	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	855°-5.0	1020°- 16.3	AgTi ₂ Ag ₂ Ti AgTi	MoSi ₂ - CuTi

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Zr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	900°-0.15	1149°-20.0	AgZr AgZr ₂	CuTi MoSi ₂
Hf	Нет	Предполагается образование твердых растворов, эвтектики, перитектики, соединений	Не изучено	Не изучено	AgHf AgHf ₂	CuTi MoSi ₂
Элементы V A группы						
V	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Nb	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Ta	Нет	Предполагается образование твердых растворов, перитектики, эвтектики, расслаивания	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Элементы VI A группы						
Cr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, расслаивание	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Mo	Нет	Предполагается образование твердых растворов, эвтектики	1600°-5.6	Не изучено	Нет	-
W	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Элементы VII A группы						
Mn	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, расслаивание	98.7°-47.0	1185°-5.4	Нет	

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Tc	Данные отсутствуют					
Re	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Элементы VIII A группы						
Fe	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, расплаивание	1533°- 0.02	1288°- 1.4·10 ⁻⁴	Нет	-
Ru	Да частично	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, расплаивание	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Os	Да	Твердые раство- ры, эвтектика, перитектика, расплаивание	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Co	Да	Твердые раство- ры, эвтектика, перитектика, расплаивание	1450°-3.3	Не изучено	Нет	-
Rh	Да	Твердые раство- ры, эвтектика, перитектика, расплаивание	958°-0.4	1900°- 8.5	Нет	-
Ir	Да	Твердые раство- ры, эвтектика, перитектика, расплаивание	Не изучено	Не изучено	Нет	-
Ni	Да	Твердые растворы, эвтектика, расплаивание	960°-0.2	1435°- 1.0	Нет	-
Pd	Да	Неограниченные твердые растворы	961°-100	1554°- 100	Нет	-
Pt	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	1186°- 55.3	1186°- 23.6	α,β,γ-фазы α',β',γ'- фазы	Cu ₃ Au -

В результате исследования было выявлено, что из 65 систем серебра с элементами I-VIII А групп ПТ изучено 37 систем с Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Th, U, Pu, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. Образование ограниченных твердых растворов, эвтектик, перитектик и химических соединений установлено в 23 системах серебра с Li, Be, Mg, Sr, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Th, Ti, Zr, Pt. Такой тип взаимодействия характерен и для других 12 систем серебра с Na, Ba, U, Pu, Cr, Mn, Fe, Os, Co, Rh, Ir и Ni, однако на фоне эвтектик в них происходит частичное расслаивание компонентов. В системе серебра с палладием наблюдается образование неограниченных твердых растворов на всем протяжении концентраций компонентов. В системе серебра с кальцием не установлено образование твердых растворов, хотя эвтектика, перитектика и образование химических соединений для неё характерны, как и для систем серебра со стронцием и барием.

Можно отметить, что области ограниченных твердых растворов варьируют в этих системах от широких до весьма ограниченных. Например, растворимость лития в серебре превышает 60 % ат., а растворимость европия в серебре составляет около 0.02 % ат. Растворимость элементов в твердом серебре для некоторых из этих систем не установлена, например, для систем серебра с Ca, Sr, Ba, Pu, Cr и Ir. Этот факт может стать интересным при постановке задач по разработке оптимальных составов сплавов на основе серебра.

К неизученным и малоизученным относятся системы серебра с 14 элементами ПТ, такими как K, Rb, Cs, Tm, Lu, Ac, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re и Ru. Диаграммы состояния систем серебра с Tm, Lu и Ru частично построены. В них установлено образование ограниченных твердых растворов, эвтектик, перитектик и по несколько химических соединений, а в системе Ag-Ru также установлено и расслаивание. Для 5 систем серебра с Cs, V, Nb, W и Re прогнозируется несмешиваемость компонентов как в твердом, так и в жидком состояниях. Образование ограниченных твердых растворов, эвтектик, соединений пророчат системам серебра с Ac, Hf, Ta и Mo.

По 14 системам серебра с Fr, Ra, Pa, Np, Am, Cm, Br, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr и Tc никаких данных найти не удалось.

1.3. Оценка степени изученности двойных систем серебра с элементами I-VIБ групп ПТ

В I-VIБ группах периодической таблицы Д.И.Менделеева размещено 26 элементов. Для установления общего характера взаимодействия серебра с этими элементами в таблице 1.3 приводятся проанализированные нами сведения об их двойных диаграммах состояния, опубликованные в открытой печати [17-28, 1-А, 2-А].

Таблица 1.3 – Результаты анализа взаимодействия серебра с элементами I-VIБ групп ПТ

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °С растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			элемента в Ag	Ag в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Элементы I Б группы						
Cu	Да	Твердые растворы, эвтектика	779°-14.1	779°-4.9	Нет	-
Au	Да	Неограниченные твердые растворы	962°-100	1064°-100	Нет	-
Элементы II Б группы						
Zn	Да	Твердые растворы, перитектика, соединения	710°-36.7	431°-5.0	β-фаза β'-фаза γ-фаза γ'-фаза ε-фаза	W CsCl AgZn Cu ₅ Zn ₃ Mg
Cd	Да	Твердые растворы, перитектика, соединения	736°-42.0	343°-6.2	β-фаза β'-фаза ζ-фаза γ-фаза γ'-фаза ε-фаза	W CsCl Mg - - Mg

<i>Продолжение таблицы 1.3</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Hg	Да	Твердые растворы, перитектика, соединения	276°-37.3	500°-38.5	β-фаза γ-фаза	- -
Элементы III Б группы						
B	Нет	Предполагается несмешиваемость	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Al	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	610°-20.3	567°-23.8	β-фаза δ-фаза μ-фаза	W Mg βMn
Ga	Да	Твердые растворы, перитектика, соединения	611°-18.7	25°-3.0	ζ-фаза ζ'-фаза δ-фаза	- - -
In	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	695°-19.5	Не изучено	α-фаза β-фаза γ-фаза ε-(Ag ₂ In) φ-фаза	- - гексагон. куб.
Tl	Да	Твердые растворы, эвтектика	291°-5.1	Не изучена	Нет	-
Элементы IV Б группы						
C	Да частично	Твердые растворы, расслаивание	Незначительна	Не изучено	Нет	-
Si	Да	Эвтектика	Незначительна	Не изучено	Нет	-
Ge	Да	Твердые растворы, эвтектика	651°-10.0	800°-0.01	Нет	-
Sn	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	724°-11.5	50°-0.1	ζ-фаза ε-фаза	Mg Cu ₃ Ti

<i>Продолжение таблицы 1.3</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Pb	Да	Твердые растворы, Эвтектика	200°-0.3	304°-0.19	Нет	-
Элементы V Б группы						
N	Нет	Предполагается расслаивание, соединения	Не изучено	Не изучено	AgN ₃ Ag ₃ N	KN ₃ -
P	Да частично	Твердые растворы, эвтектика, соединения	885°-5.7	Не изучено	AgP AgP ₃	- -
As	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединение	545°-8.5	Незначительно	ζ-фаза	Mg
Sb	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	702°-7.2	Незначительно	ζ-фаза ε (Ag ₃ Sb) ε'-фаза	Mg β(Cu ₃ Ti) оторомб.
Bi	Да	Твердые растворы, Эвтектика	262°-0.83	Незначительно	Нет	-
Элементы VI Б группы						
O	Да частично	Твердые растворы, эвтектика, соединения	900°-0.04	Не изучено	Ag ₂ O AgO ₂	Cu ₂ O NaCl
S	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединение, расслаивание	Не изучено	Не изучено	Ag ₂ S	куб.

<i>Продолжение таблицы 1.3</i>						
1	2	3	4	5	6	7
Se	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединение, расслаивание	890°-0.56	Не изучено	Ag ₂ Se	куб.
Te	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения, расслаивание	820°-0.87	Не изучено	Ag ₂ Te Ag ₅ Te ₃ AgTe	Ag ₂ Te - -
Po	Данные отсутствуют					

Согласно проведенному литературному обзору по двойным системам серебра с элементами I-VIB установлено, что полные диаграммы состояния построены для 19 систем серебра с Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Химические соединения серебра не образует лишь с 6-тью из них: Cu, Au, Tl, Ge, Pb и Bi. Для 5-ти систем Ag-Cu, Ag-Tl, Ag-Ge, Ag-Pb и Ag-Bi характерно образование ограниченных твердых растворов с эвтектическими равновесиями, а в системе Ag-Au наблюдается образование непрерывных твердых растворов на всей протяженности концентраций компонентов. В системах серебра с Zn, Cd, Hg и Ga установлены такие типы славообразования как взаимные ограниченные твердые растворы, перитектические равновесия и химические соединения. Подобное взаимодействие наблюдается и в системах Ag-Al, Ag-In, Ag-As, Ag-Sn, Ag-P и Ag-Sb, однако к нему присоединяется и эвтектическое превращение. Диаграммы состояния систем Ag-S, Ag-Se и Ag-Te являются наиболее сложными, т.к. наряду с эвтектическими, перитектическими равновесиями и образованиями ограниченных твердых растворов и химических соединений, в них наблюдается частичное расслаивание компонентов. Система

Ag-Si относится к простым эвтектическим системам, где взаимная растворимость компонентов не установлена, как и в сложной системе Ag-S.

К малоизученным системам относятся две системы серебра с бором и азотом. Серебро с бором скорее всего имеет тенденцию к несмешиваемости как в твердом, так и в жидком состояниях, а в системе серебра с азотом установили образование одного химического соединения на фоне общего расслоения компонентов этой системы.

Неполные диаграммы состояния построены для 3 систем серебра с углеродом, фосфором и кислородом. В системах Ag-O и Ag-P установлены ограниченные твердые растворы, эвтектические превращения и химические соединения, а в системе Ag-C установлено образование весьма ограниченных твердых растворов и расслаивание компонентов.

По одной системе серебра с полонием никаких данных найти не удалось.

Заключение по первой главе [1-А, 2-А]

В первой главе работы рассмотрены основные физико-химические свойства, применение и получение серебра, а также проведен анализ литературы по его двойным диаграммам состояния с элементами ПТ, на основании чего установлено следующее:

1) металлическое серебро в обычных условиях образует диаграммы состояния с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состояниях только с палладием и золотом;

2) в 45 системах серебра с элементами ПТ обнаружено образование химических соединений;

3) в 17 системах серебра с Na, Ba, U, Pu, Cr, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, C, S, Se, Te установлен монотектический тип взаимодействия;

4) в 45 системах серебра с элементами ПТ наблюдаются одновременно эвтектические и перитектические, в 4 перитектические и в 10 эвтектические равновесия;

- 5) полные ДС построены для 56 систем серебра с элементами ПТ;
- 6) системы серебра с 19 элементами (K, Rb, Cs, Tm, Lu, Ac, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, C, P, O, B, N) ПТ являются малоизученными;
- 7) неизученными являются системы серебра с 15 элементами (Fr, Ra, Pa, Np, Am, Cm, Br, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Tc, Po) ПТ.

Уместным будет отметить, что серебро не со всеми элементами ПТ образует металлический тип связи, поэтому его двойные системы с галогенами, образующие с ним ионную (иногда ионно-ковалентную) связь, в данной работе нами не рассматривались.

Таким образом, в ходе проведения систематического анализа по диаграммам фазового равновесия установлено, что из 90 двойных систем серебра с элементами ПТ Д.И.Менделеева 56 систем в определенной степени изучено, их диаграммы состояния полностью построены. 34 двойных систем серебра еще предстоит изучить и построить их фазовые превращения. Отсюда следует, что 62 % двойных диаграмм фазового равновесия систем Ag-элементы ПТ изучены и построены, а 38% - ещё предстоит изучить и построить.

Взяв во внимание информацию, полученную по физико-химическим характеристикам, методам получения, отраслям использования и степени изученности ДС двухкомпонентных систем с участием серебра, для нас стало очевидным решение задачи по установлению величин растворимости элементов ПТ в серебре и типов невариантных превращений с его стороны. Это дало возможность оптимизировать составы при разработке новых сплавов и композиций, применяемых в ювелирной, пищевой, электротехнической и др. промышленности.

Во второй главе будут рассмотрены попытки прогноза типов взаимодействия в вышеуказанных малоизученных и неизученных системах с участием серебра в твердом и жидком состояниях, а также будет проведена оценка вероятности образования невариантных превращений и химических соединений в двойных системах с участием серебра.

ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИПОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Существуют выведенные различными исследователями [29-53] теоретические факторы, отражающие расположение химических элементов в ПТ [54]. К таковым относятся, например, электроотрицательность, степень окисления, электронная конфигурация, ионизационный потенциал и т.д. Они могут указать на предполагаемый вид взаимодействия между компонентами и тип ДС. При этом необходимо учитывать зависимость одного фактора от другого, т.к. невозможно предугадать требуемые свойства только по значениям единичного показателя.

В представленной диссертации используется данная методика для определения вида взаимодействия серебра с элементами ПТ, при которой прогнозируется растворимость компонентов в состоянии жидкости и после кристаллизации. Кроме того, рассматриваются аналитические прогнозы по образованию различных химических соединений, эвтектических и перитектических превращений в указанных системах серебро-элементы ПТ.

2.1. Прогноз типа взаимодействия серебра с элементами ПТ в жидком состоянии

С целью изучения вида взаимодействия жидкого серебра с элементами ПТ использовали критерий, предложенный В.М.Воздвиженским [49], согласно которому во внимание принимались величины поверхностной энергии σ_i участвующих компонентов. В случае их склонности к несмешиваемости друг с другом в жидком состоянии показатели значений σ_i элементов достаточно разнятся. Среди сплавов с электроотрицательными и электроположительными элементами, образующими конгруэнтные соединения, прогноз взаимодействия в жидком состоянии сводится к тому, что несмешиваемость между ними практически исключается. Статистическому расчету и их анализу подвергались остальные системы сплавов.

В ходе выполнения поставленной задачи и установления склонности к взаимодействию серебра с элементами ПТ в жидком состоянии был произведен расчет по равенству (2.1) величин температурного фактора (n_T) и по формуле (2.2) значений двойного фактора поверхностного натяжения и ионизационного потенциала ($n_{\sigma,u}$):

$$n_T = 1 - T_1 : T_2, \quad (2.1)$$

при $T_1 < T_2$, где T_1 и T_2 – температуры плавления компонентов, К;

$$n_{\sigma,u} = (\sigma_1 : \sigma_2) : (U_1 : U_2), \quad (2.2)$$

где σ – поверхностное натяжение элементов и U – их ионизационный потенциал.

Результаты расчетов, которые приведены в таблице 2.1, показали, что серебро в жидком состоянии смешивается с элементами, образующими с ним системы, где выполняются условия $n_T \leq 0.45-0.60$ и $n_{\sigma,u} \leq 1.6$. К таковым, согласно прогнозам, относятся двойные системы серебра с 68-ю элементами ПТ: Ac, Al, As, Am, Au, B, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Er, Fe, Fr, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Nd, Np, Os, Pa, Pb, Pm, Pd, Po, Pr, Pt, Pu, Ra, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Tc, Te, Th, Tl, Tm, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

При условиях $n_T > 0.45-0.60$ и $n_{\sigma,u} > 1.2$ компоненты полностью несмешиваются в жидком состоянии, что характерно для 9 двойных систем серебра с Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, Hg. Частично смешиваются с серебром в жидком состоянии P и Ga, для которых не выполняются вышеуказанные неравенства.

Следует отметить, что для ряда систем серебра с элементами ПТ прогнозируемые взаимодействия подтверждаются ранее полученными экспериментальными данными, например, для систем Ag-Au и Ag-Pd опытным путем, и уже нами статистическим анализом, установлено образование неограниченной растворимости как в жидком состоянии, так и при кристаллизации в твердоте (см. § 2.2).

Таблица 2.1 – Прогноз взаимодействия по значения температурного (n_T) и объединённого ($n_{\sigma,u}$) факторов для определения смешиваемости серебра с элементами ПТ в жидком состоянии

Атомный номер	Система	n_T	$n_{\sigma,u}$	Ожидаемый тип взаимодействия: $C^1, ЧС^2, НС^3$
1	2	3	4	5
3	Ag-Li	0.6333549	1.6310	НС
4	Ag-Be	0.2080666	0.2426	С
5	Ag-B	0.4740646	0.1126	С
11	Ag-Na	0.7002344	3.2338	НС
12	Ag-Mg	0.2554568	0.5865	С
13	Ag-Al	0.2457559	0.2434	С
14	Ag-Si	0.2667457	0.1125	С
15	Ag-P	0.7436540	0.2488	ЧС
16	Ag-S	0.6861681	0.3975	С
19	Ag-K	0.7281730	3.8885	НС
20	Ag-Ca	0.1010509	1.8632	НС
21	Ag-Sc	0.3180816	0.5270	С
22	Ag-Ti	0.3626996	0.4866	С
23	Ag-V	0.4281091	0.6168	С
24	Ag-Cr	0.4192488	0.5935	С
25	Ag-Mn	0.1845748	0.5128	С
26	Ag-Fe	0.3150609	0.5518	С
27	Ag-Co	0.3003394	0.5319	С
28	Ag-Ni	0.2833140	0.4063	С
29	Ag-Cu	0.0877581	1.1986	С
30	Ag-Zn	0.4401132	0.2062	С
31	Ag-Ga	0.7552304	0.2235	ЧС
32	Ag-Ge	0.0218270	0.1376	С
33	Ag-As	0.1188359	0.2479	С
34	Ag-Se	0.6038804	0.3918	С
37	Ag-Rb	0.7478658	3.9179	НС
38	Ag-Sr	0.1576395	3.1211	НС
39	Ag-Y	0.3108635	0.6485	С
40	Ag-Zr	0.4178824	0.5062	С

<i>Продолжение таблицы 2.1</i>				
1	2	3	4	5
41	Ag-Nb	0.5487049	0.4413	C
42	Ag-Mo	0.5719723	0.3198	C
43	Ag-Tc	0.4940695	0.7941	C
44	Ag-Ru	0.5255082	0.4155	C
45	Ag-Rh	0.4475212	0.4205	C
46	Ag-Pd	0.3221918	0.2797	C
48	Ag-Cd	0.5198868	0.3421	C
49	Ag-In	0.6527001	0.4698	C
50	Ag-Sn	0.5917785	0.2376	C
51	Ag-Sb	0.2694099	0.1957	C
52	Ag-Te	0.4159256	0.3442	C
55	Ag-Cs	0.7563460	4.1332	HC
56	Ag-Ba	0.1932094	3.0384	HC
57	Ag-La	0.0371867	0.6017	C
58	Ag-Ce	0.1341956	0.5865	C
59	Ag-Pr	0.0266774	0.5734	C
60	Ag-Nd	0.0440495	0.5641	C
61	Ag-Pm	0.0593156	0.5515	C
62	Ag-Sm	0.0816630	0.5132	C
63	Ag-Eu	0.1147939	0.7864	C
64	Ag-Gd	0.2200504	0.5259	C
65	Ag-Tb	0.2406384	0.5020	C
66	Ag-Dy	0.2658754	0.5033	C
67	Ag-Ho	0.2919290	0.4802	C
68	Ag-Er	0.3135405	0.4882	C
69	Ag-Tm	0.3195820	0.4796	C
70	Ag-Yb	0.1172191	0.6204	C
71	Ag-Lu	0.3623711	0.4768	C
72	Ag-Hf	0.5052000	0.7147	C
73	Ag-Ta	0.6215968	0.4645	C
74	Ag-W	0.6641325	0.3544	C
75	Ag-Re	0.6417608	0.284	C
76	Ag-Os	0.6281936	0.6015	C
77	Ag-Ir	0.5389489	0.8585	C
78	Ag-Pt	0.3951100	0.4080	C

<i>Продолжение таблицы 2.1</i>				
1	2	3	4	5
79	Ag-Au	0.0747943	1.2333	С
80	Ag-Hg	1.1892724	0.5565	НС
81	Ag-Tl	0.5339531	0.6684	С
82	Ag-Pb	0.5145513	0.3819	С
83	Ag-Bi	0.5599838	0.3027	С
84	Ag-Po	0.5739693	0.1912	С
87	Ag-Fr	0.7574778	0.4118	С
88	Ag-Ra	0.2134196	1.2438	С
89	Ag-Ac	0.0650038	0.7342	С
90	Ag-Th	0.3885319	0.7268	С
91	Ag-Pa	0.3395622	0.7378	С
92	Ag-U	0.119573	0.3300	С
93	Ag-Np	0.261924	0.3486	С
94	Ag-Pu	0.261115	0.3486	С
95	Ag-Am	0.146307	1.2835	С
Примечание: 1 – смешиваемость; 2 – частичная смешиваемость; 3 – несмешиваемость.				

Однако, не для всех систем результаты прогноза совпадают с уже установленными взаимодействиями. Это порой связано с неизоморфностью структурных типов участвующих компонентов, близостью атомно-кристаллического строения компонентов или ошибкой эксперимента.

Таким образом установлено, что правильность сочетания вышеуказанных факторов n_T и $n_{\sigma,u}$ для оценки предполагаемой растворимости компонентов двойных систем Ag-Э ПТ в жидком состоянии достоверна на 92%.

2.2. Прогноз типа взаимодействия серебра с элементами ПТ в твердом состоянии

Из литературы известно [17], что при кристаллизации различных видов твердых растворов существенную роль играют три показательных фактора, к которым относятся электрохимический, структурный и размерный. Сходятся или отличаются кристаллические решетки взаимодействующих компонентов

оценивает структурный фактор, а за величину их атомов отвечает размерный фактор. Последний может быть определен из следующего равенства [30]:

$$n_r = [(d_1 - d_2) / d_1] \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где d_1 и d_2 – атомные диаметры растворителя и растворённого элемента.

Оценку электрохимического фактора производят, используя разницу показателей электроотрицательности каждого из участвующих компонентов, значение которой раскрывает многие свойства отдельного элемента, т.к. напрямую зависит от внешних электронов и их поведения в атомах. Для отделения внешнего электрона одного компонента с целью образования единичной связи с атомами другого необходима энергия, на которую указывает значение электроотрицательности, которое можно вычислить по Горди (эВ/связь), используя следующее выражение [17]:

$$E = 0.31 [(n + 1) / r] + 0.50, \quad (2.4)$$

где n - количество валентных электронов, r - атомный радиус элемента.

Через линейное уравнение можно связать E с работой (ϕ), затрачиваемой при выходе электрона:

$$E = 0.44 \phi - 0.15. \quad (2.5)$$

Твердый раствор типа внедрения образуется при условии, когда размер атомного диаметра растворителя больше, чем у растворяющегося компонента. Непрерывные твердые растворы образуются между компонентами в случае взаимного замещения атомов, обусловленного схожестью кристаллических решеток, размерностью атомных радиусов ($n_r \leq 8\%$) и близостью значений электроотрицательностей элементов ($\Delta E \leq 0.2$). Чем меньше размерный фактор ($n_r > 5\%$), тем больше склонности к образованию между компонентами ограниченных широких областей твердых растворов. Очень небольшая растворимость вероятна между элементами при больших значениях размерного фактора ($n_r > 15\%$). Свою лепту в предопределении ограниченной растворимости вносит и электроотрицательность, когда о её незначительности говорит сочетание значений размерного фактора ($n_r > 15\%$) и высокое различие электроотрицательности ($\Delta E \leq 0.4$) [32]. Оценка растворимости компонентов в

твёрдом состоянии должна производиться в учете не менее двух выбранных факторов, иначе прогноз может быть поставлен под сомнение [29-49].

Анализ взаимодействия растворимости в твёрдом состоянии с учетом размерного (n_r) и структурного факторов в двойных системах серебра с элементами ПТ показывает (табл. 2.2), что в благоприятной зоне образования диаграмм состояния с неограниченной областью твёрдых растворов попадает 14 элементов – Li, Al, Ti, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, Nb, Ta, Pt, Au, Hg, U и Np. Широкую область твёрдых растворов серебро образует с другими 15-ю элементами – Mg, V, Zn, Zr, Mo, Ru, Rh, Hf, W, Re, Os, Ir, Bi, Am. Большая часть элементов (53 элемента) образует с серебром ограниченные и весьма ограниченные твёрдые растворы и химические соединения. К ним относятся Be, B, C, N, O, Na, Si, P, S, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Tc, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, Po, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, Pu.

Полученные результаты анализа по размерному фактору подтверждаются также учётом влияния различия электроотрицательностей взаимодействующих компонентов. Учёт влияния электроотрицательностей элементов показал, что с увеличением разности электроотрицательностей наблюдается уменьшение области твёрдых растворов и увеличение возможностей образования химических соединений в системах на их основе.

Для редкоземельных металлов по мере возрастания порядкового номера уменьшается значение размерного фактора, а также уменьшаются различия электрохимических свойств в ряду электроотрицательности. Отсюда можно ожидать, что весьма ограниченная растворимость серебра с редкоземельными элементами в твёрдом состоянии по мере возрастания порядкового номера редкоземельного элемента должна увеличиваться, что связано с явлением лантаноидного сжатия. Это наглядно показано на эллипсах растворимости по методу Даркену-Гурри [30] (рис. 2.1), вероятность прогноза которого составляет 85%, хотя для случая с неограниченной растворимостью компонентов достоверность снижается до 68% [31].

Таблица 2.2 – Оценка взаимодействия серебра с элементами ПТ в твёрдом состоянии

Атомный номер	Система	Размерный фактор n_r , %	Структурный тип элемента	Ожидаемый тип взаимодействия: НР ¹ , ВОР ² , ШОР ³
1	2	3	4	5
3	Ag-Li	4.934	куб.	НР
4	Ag-Be	23.18	гекс.	ВОР
5	Ag-B	39.45	тетр.	ВОР
6	Ag-C	46.71	гекс.	ВОР
7	Ag-N	63.32	гекс.	ВОР
8	Ag-O	63.67	куб.	ВОР
11	Ag-Na	22.1	куб.	ВОР
12	Ag-Mg	9.404	гекс.	ШОР
13	Ag-Al	1.038	куб.	НР
14	Ag-Si	18.69	куб.	ВОР
15	Ag-P	24.57	гекс.	ВОР
16	Ag-S	29.41	ромб.	ВОР
19	Ag-K	37.45	куб.	ВОР
20	Ag-Ca	27.39	куб.	ВОР
21	Ag-Sc	11.08	гекс.	ОР
22	Ag-Ti	1.038	гекс.	НР
23	Ag-V	8.997	куб.	ШОР
24	Ag-Cr	13.84	куб.	ОР
25	Ag-Mn	10.03	куб.	ОР
26	Ag-Fe	10.73	куб.	ОР
27	Ag-Co	13.15	гекс.	ОР
28	Ag-Ni	13.84	куб.	ОР
29	Ag-Cu	11.76	куб.	ОР
30	Ag-Zn	7.958	гекс.	ШОР
31	Ag-Ga	15.57	ромб.	ОР
32	Ag-Ge	15.22	куб.	ОР
33	Ag-As	13.15	ромб.	ОР
34	Ag-Se	19.72	гекс.	ВОР
37	Ag-Rb	41.5	куб.	ВОР
38	Ag-Sr	32.79	куб.	ВОР

<i>Продолжение таблицы 2.2</i>				
1	2	3	4	5
39	Ag-Y	18.82	гекс.	ВОР
40	Ag-Zr	7.372	гекс.	ШОР
41	Ag-Nb	1.384	куб.	НР
42	Ag-Mo	5.882	куб.	ШОР
43	Ag-Tc	18.59	гекс.	ВОР
44	Ag-Ru	8.304	гекс.	ШОР
45	Ag-Rh	6.92	куб.	ШОР
46	Ag-Pd	4.498	куб.	НР
48	Ag-Cd	3.02	гекс.	НР
49	Ag-In	10.8	тетр.	ОР
50	Ag-Sn	4.305	куб.	НР
51	Ag-Sb	0.345	ромб.	НР
52	Ag-Te	1.038	гекс.	НР
55	Ag-Cs	44.95	куб.	ВОР
56	Ag-Ba	33.41	куб.	ВОР
57	Ag-La	22.73	гекс.	ВОР
58	Ag-Ce	20.82	куб.	ВОР
59	Ag-Pr	20.6	куб.	ВОР
60	Ag-Nd	20.39	гекс.	ВОР
61	Ag-Pm	20.6	куб.	ВОР
62	Ag-Sm	21.68	ромб.	ВОР
63	Ag-Eu	27.75	куб.	ВОР
64	Ag-Gd	19.05	гекс.	ВОР
65	Ag-Tb	18.13	гекс.	ВОР
66	Ag-Dy	17.66	гекс.	ВОР
67	Ag-Ho	17.19	гекс.	ВОР
68	Ag-Er	16.71	гекс.	ВОР
69	Ag-Tu	16.23	гекс.	ВОР
70	Ag-Yb	25.52	куб.	ВОР
71	Ag-Lu	15.74	гекс.	ОР
72	Ag-Hf	7.962	гекс.	ШОР
73	Ag-Ta	1.038	куб.	НР
74	Ag-W	5.19	куб.	ШОР
75	Ag-Re	5.19	гекс.	ШОР
76	Ag-Os	7.612	гекс.	ШОР

<i>Продолжение таблицы 2.2</i>				
1	2	3	4	5
77	Ag-Ir	6.228	куб.	ШОР
78	Ag-Pt	4.152	куб.	НР
79	Ag-Au	0.346	куб.	НР
80	Ag-Hg	3.987	ромб.	НР
81	Ag-Tl	15.00	гекс.	ОР
82	Ag-Pb	17.43	куб.	ВОР
83	Ag-Bi	7.074	ромб.	ШОР
84	Ag-Po	47.64	куб.	ВОР
87	Ag-Fr	48.39	куб.	ВОР
88	Ag-Ra	38.51	куб.	ВОР
89	Ag-Ac	28.82	куб.	ВОР
90	Ag-Th	18.59	куб.	ВОР
91	Ag-Pa	10.8	тетр.	ОР
92	Ag-U	4.305	ромб.	НР
93	Ag-Np	3.667	ромб.	НР
94	Ag-Pu	10.8	ромб.	ОР
95	Ag-Am	7.372	гекс.	ШОР

Примечание: 1- неограниченная растворимость; 2 – весьма ограниченная растворимость; 3 – широкая область растворимости

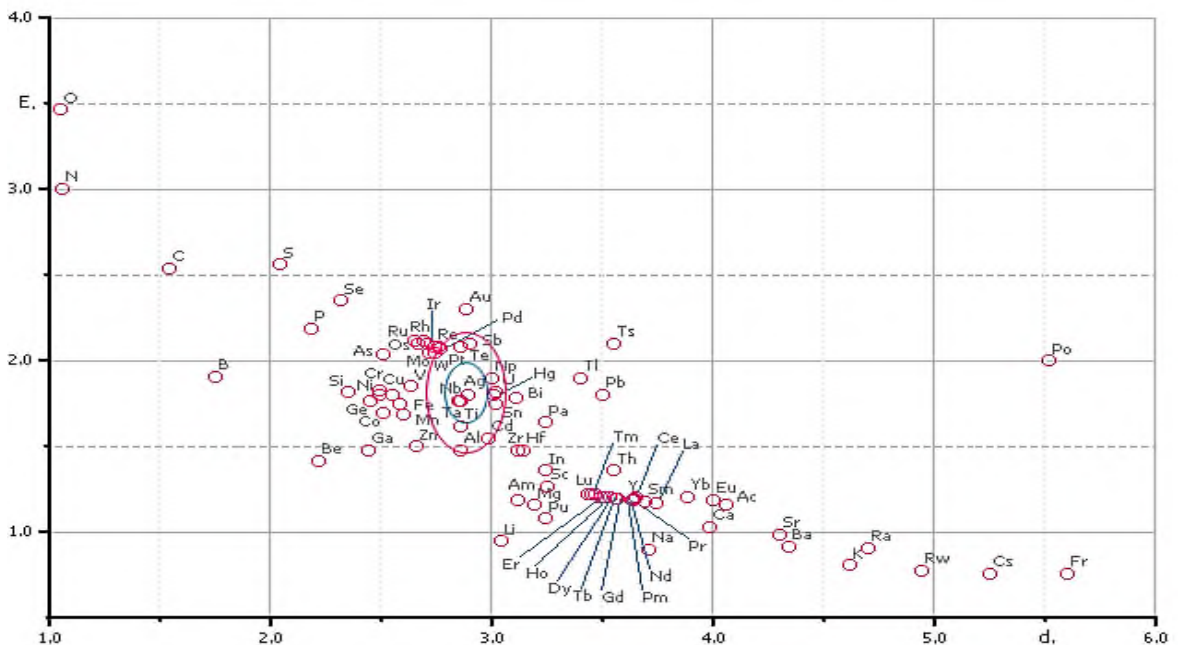


Рисунок 2.1 – Результаты анализа для определения вероятности образования растворов в твёрдом состоянии на основе серебра построением статистических графиков по Даркену-Гурри («эллипсы растворимости»)

2.3. Образование невариантных превращений в системах серебра с другими элементами ПТ

Образование различных типов невариантных превращений в системах можно предугадывать по значениям температур плавления и объёмного фактора взаимодействующих компонентов. Относительно небольшой атомный размер и высокое значение температуры плавления серебра являются благоприятным фактором для образования эвтектического превращения или понижения температурной устойчивости твердых растворов на их основе при добавлении легирующего элемента. В связи с этим, в работе [31] предлагается использовать совместный учёт температурного (n_T) и объёмного (n_V) факторов. Нами была применена подобная зависимость к системам серебра, при которой значения n_T рассчитывались из неравенства (2.1), а объёмного фактора - из следующего уравнения:

$$n_V = (d_1 : d_2)^3 + (V_1 : V_2) - 2, \text{ при } d_1 > d_2 \text{ и } V_1 > V_2, \quad (2.6)$$

где d_i и V_i – атомные диаметры и объёмы взаимодействующих элементов, соответственно.

Анализ результатов расчётов по уравнениям (2.1) и (2.6), приведенных в таблице 2.3, показал, что при соблюдении условий, когда $n_T < 1$ и $n_V \geq 0.8-1.2$, серебро образует простые перитектические или эвтектические системы с 31-ним элементом ПТ – Li, Mg, Al, Sc, Ti, V, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Pa, U, Np, Pu.

Сложные системы с инконгруэнтно плавящимися соединениями и перитектическими превращениями, предположительно, серебро может образовать со следующими 16-ю элементами ПТ: Si, P, S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Se, Te, Tm, Lu, Tl, Pb, Bi. В этом случае выполняются неравенства $n_T < 1$ и $n_V \geq 0.4-2.0$.

Согласно прогнозам выявлено, что серебро образует двойные системы с конгруэнтно плавящимися соединениями и эвтектическими превращениями с большей частью рассматриваемых элементов.

Таблица 2.3 - Прогноз взаимодействия по значениям температурного (n_T) и объёмного (n_V) факторов для определения вероятности образования типов невариантных превращений в двойных системах серебра с элементами ПТ

Атомный номер	Система	n_T	n_V	Ожидаемый тип взаимодействия: (Э – П) ¹ ; (ИС – П) ² ; (КС – Э) ³
1	2	3	4	5
3	Ag-Li	0.63	0.4164	Э – П
4	Ag-Be	0.21	2.3082	КС – Э
5	Ag-B	0.47	4.7094	КС – Э
6	Ag-C	0.77	7.6206	КС – Э
7	Ag-N	0.73	19.596	КС – Э
8	Ag-O	0.74	19.909	КС – Э
11	Ag-Na	0.7	2.4263	КС – Э
12	Ag-Mg	0.26	0.7041	Э – П
13	Ag-Al	0.25	0.0618	Э – П
14	Ag-Si	0.27	1.025	ИС – П
15	Ag-P	0.74	1.6793	ИС – П
16	Ag-S	0.69	2.3383	ИС – П
19	Ag-K	0.73	6.3087	КС – Э
20	Ag-Ca	0.1	3.1556	КС – Э
21	Ag-Sc	0.32	0.8882	Э – П
22	Ag-Ti	0.36	0.0609	Э – П
23	Ag-V	0.43	0.5589	Э – П
24	Ag-Cr	0.42	0.994	ИС – П
25	Ag-Mn	0.18	0.7652	ИС – П
26	Ag-Fe	0.32	0.8562	ИС – П
27	Ag-Co	0.3	1.0637	ИС – П
28	Ag-Ni	0.28	1.1241	ИС – П
29	Ag-Cu	0.09	0.9064	КС – Э
30	Ag-Zn	0.44	0.4143	Э – П
31	Ag-Ga	0.76	0.8072	Э – П
32	Ag-Ge	0.02	0.9617	КС – Э
33	Ag-As	0.12	0.7886	ИС – П
34	Ag-Se	0.6	1.5252	ИС – П
37	Ag-Rb	0.75	8.3828	КС – Э

<i>Продолжение таблицы 2.3</i>				
1	2	3	4	5
38	Ag-Sr	0.16	4.5366	КС – Э
39	Ag-Y	0.31	1.8012	КС – Э
40	Ag-Zr	0.42	0.6175	Э – П
41	Ag-Nb	0.55	0.0912	Э – П
42	Ag-Mo	0.57	0.2952	Э – П
43	Ag-Tc	0.49	1.0512	Э – П
44	Ag-Ru	0.53	0.5687	Э – П
45	Ag-Rh	0.45	0.481	Э – П
46	Ag-Pd	0.32	0.3185	Э – П
48	Ag-Cd	0.52	0.3585	Э – П
49	Ag-In	0.65	0.9431	Э – П
50	Ag-Sn	0.59	0.7236	Э – П
51	Ag-Sb	0.27	0.7774	Э – П
52	Ag-Te	0.42	0.993	ИС – П
55	Ag-Cs	0.76	10.577	КС – Э
56	Ag-Ba	0.19	5.0954	КС – Э
57	Ag-La	0.04	2.3518	КС – Э
58	Ag-Ce	0.13	2.0437	КС – Э
59	Ag-Pr	0.03	2.0563	КС – Э
60	Ag-Nd	0.04	2.0399	КС – Э
61	Ag-Pm	0.06	2.0369	КС – Э
62	Ag-Sm	0.08	2.0524	КС – Э
63	Ag-Eu	0.11	3.4573	КС – Э
64	Ag-Gd	0.22	1.8462	КС – Э
65	Ag-Tb	0.24	1.6961	КС – Э
66	Ag-Dy	0.27	1.6362	КС – Э
67	Ag-Ho	0.29	1.5766	КС – Э
68	Ag-Er	0.31	1.5271	КС – Э
69	Ag-Tu	0.32	1.4585	ИС – П
70	Ag-Yb	0.12	2.9927	КС – Э
71	Ag-Lu	0.36	1.4000	ИС – П
72	Ag-Hf	0.51	0.5933	Э – П
73	Ag-Ta	0.62	0.0901	Э – П
74	Ag-W	0.66	0.2576	Э – П
75	Ag-Re	0.64	0.3438	Э – П

<i>Продолжение таблицы 2.3</i>				
1	2	3	4	5
76	Ag-Os	0.63	0.4943	Э – П
77	Ag-Ir	0.54	0.4246	Э – П
78	Ag-Pt	0.4	0.2675	Э – П
79	Ag-Au	0.07	0.0203	НЕТ
80	Ag-Hg	0.81	0.5667	Э – П
81	Ag-Tl	0.53	1.2982	ИС – П
82	Ag-Pb	0.51	1.553	ИС – П
83	Ag-Bi	0.56	1.3142	ИС – П
84	Ag-Po	0.57	7.1624	КС – Э
87	Ag-Fr	0.76	7.295	КС – Э
88	Ag-Ra	0.21	5.9421	КС – Э
89	Ag-Ac	0.07	2.9765	КС – Э
90	Ag-Th	0.39	1.7758	КС – Э
91	Ag-Pa	0.34	0.8751	Э – П
92	Ag-U	0.12	0.3547	Э – П
93	Ag-Np	0.26	0.2642	Э – П
94	Ag-Pu	0.26	0.5936	Э – П
95	Ag-Am	0.15	1.2388	КС – Э

Примечание: 1 – простая система с эвтектикой или перитектикой; 2 – сложная система с перитектикой и инконгруэнтноплавящим соединением; 3 – сложная система с эвтектикой и конгруэнтноплавящим соединением

Они составили 34 системы серебра с Be, B, C, N, O, Na, K, Ca, Cu, Ge, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Po, Fr, Ra, Ac, Th, Am, т.к. их рассчитанные значения используемых факторов попадают в пределы $n_T < 1$ и $n_V \geq 2.0-4.0$ (см. табл. 2.3).

Исключением является система серебра с золотом, в которой невариантные превращения не прогнозируются. Учитывая изоморфность их кристаллических структур и одинаковость атомных радиусов для системы Ag-Au характерно образование непрерывных рядов твёрдых растворов замещения без невариантных превращений.

2.4. Образование металлических соединений в системах серебра с другими элементами

Образование металлических соединений определяется рядом условий, главными из которых являются объёмный фактор, разность электроотрицательностей, а также различие химических свойств взаимодействующих компонентов [55]. Роль этих факторов в образовании металлических соединений анализировалась в работе [56], и учитывалось дополнительно [31] влияние температурного фактора и относительного ионизационного потенциала. Нами также использовалась данная зависимость, результаты которой приведены в таблице 2.4 .

Можно видеть (см. табл. 2.4), что условиям $n_T \leq 1$ и $\Delta U_{отн} \leq 0.2-0.5$, соответствующим увеличению температурного фактора, который способствует образованию простых систем (без промежуточных фаз), отвечают 16 систем серебра с Li, Na, K, Ca, Cu, Rb, Sc, Y, Cd, Cs, Ba, Au, Hg, Fr, Ra, Pa.

В зону, отвечающую условиям $n_T \leq 0.1$ и $\Delta U_{отн} \geq 0.5-6.0$, где происходит увеличение разности относительных ионизационных потенциалов компонентов, приводящее к образованию промежуточных фаз (см. табл. 2.4), попадают в основном 65 систем серебра с Be, B, C, N, Mg, Al, Si, P, S, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Se, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Po, Ac, Th, U, Np, Pu, Am.

Исходя из того, что зависимость используемых факторов (n_T и $\Delta U_{отн}$ компонентов) для прогноза промежуточных фаз в двойных системах серебра с элементами ПТ выявлена с помощью статистического анализа [31], в полученных результатах наблюдаются несколько исключений (около 8%), которые, по-видимому, связаны с близостью атомно-кристаллического строения взаимодействующих элементов.

Таблица 2.4 – Прогноз взаимодействия по значениям температурного (n_T) фактора и фактора относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{\text{отн}}$) для определения существования промежуточных фаз в системах серебра с элементами ПТ

Атомный номер	Система	n_T	$\Delta U_{\text{отн}}$	Существование промежуточных фаз
1	2	3	4	5
3	Ag-Li	0.6333549	0.125	НЕТ
4	Ag-Be	0.2080666	3.380	ДА
5	Ag-B	0.4740646	11.23	ДА
6	Ag-C	0.7739814	16.93	ДА
7	Ag-N	0.7283751	34.93	ДА
11	Ag-Na	0.7356508	0.147	НЕТ
12	Ag-Mg	0.2554568	0.860	ДА
13	Ag-Al	0.2457559	2.450	ДА
14	Ag-Si	0.2667457	5.620	ДА
15	Ag-P	0.7436540	9.430	ДА
16	Ag-S	0.6861681	15.13	ДА
19	Ag-K	0.7281730	0.344	НЕТ
20	Ag-Ca	0.1010509	0.196	НЕТ
21	Ag-Sc	0.3180816	1.110	ДА
22	Ag-Ti	0.3626996	2.910	ДА
23	Ag-V	0.4281091	4.880	ДА
24	Ag-Cr	0.4192488	7.930	ДА
25	Ag-Mn	0.1845748	14.13	ДА
26	Ag-Fe	0.3150609	2.050	ДА
27	Ag-Co	0.3003394	2.370	ДА
28	Ag-Ni	0.2833140	2.650	ДА
29	Ag-Cu	0.0877581	0.117	НЕТ
30	Ag-Zn	0.4401132	0.980	ДА
31	Ag-Ga	0.7552304	2.410	ДА
32	Ag-Ge	0.0218270	5.220	ДА
33	Ag-As	0.1188359	6.570	ДА
34	Ag-Se	0.6038804	11.43	ДА
37	Ag-Rb	0.7478658	0.390	НЕТ
38	Ag-Sr	0.1576395	0.026	НЕТ

<i>Продолжение таблицы 2.4</i>				
1	2	3	4	5
39	Ag-Y	0.3108635	0.680	НЕТ
40	Ag-Zr	0.4178824	1.730	ДА
41	Ag-Nb	0.5487049	3.500	ДА
42	Ag-Mo	0.5719723	5.140	ДА
43	Ag-Tc	0.4940695	5.330	ДА
44	Ag-Ru	0.5255082	3.630	ДА
45	Ag-Rh	0.4475212	3.260	ДА
46	Ag-Pd	0.3221918	3.610	ДА
48	Ag-Cd	0.5198868	0.640	НЕТ
49	Ag-In	0.6527001	1.240	ДА
50	Ag-Sn	0.5917785	3.040	ДА
51	Ag-Sb	0.2694099	5.830	ДА
52	Ag-Te	0.4159256	6.630	ДА
55	Ag-Cs	0.7563460	0.432	НЕТ
56	Ag-Ba	0.1932094	0.098	НЕТ
57	Ag-La	0.0371867	0.490	ДА
58	Ag-Ce	0.1341956	0.590	ДА
59	Ag-Pr	0.0266774	0.600	ДА
60	Ag-Nd	0.0440495	0.640	ДА
61	Ag-Pm	0.0593156	0.670	ДА
62	Ag-Sm	0.0816630	0.770	ДА
63	Ag-Eu	0.1147939	0.750	ДА
64	Ag-Gd	0.2200504	0.800	ДА
65	Ag-Tb	0.2406384	0.870	ДА
66	Ag-Dy	0.2658754	0.890	ДА
67	Ag-Ho	0.2919290	0.940	ДА
68	Ag-Er	0.3135405	0.990	ДА
69	Ag-Tm	0.3195820	1.020	ДА
70	Ag-Yb	0.1172191	1.130	ДА
71	Ag-Lu	0.3623711	1.110	ДА
72	Ag-Hf	0.5052000	1.530	ДА
73	Ag-Ta	0.6215968	3.580	ДА
74	Ag-W	0.6641325	5.480	ДА
75	Ag-Re	0.6417608	7.130	ДА
76	Ag-Os	0.6281936	5.780	ДА

<i>Продолжение таблицы 2.4</i>				
1	2	3	4	5
77	Ag-Ir	0.5389489	2.870	ДА
78	Ag-Pt	0.3951100	3.140	ДА
79	Ag-Au	0.0747943	0.002	НЕТ
80	Ag-Hg	1.1892724	0.630	НЕТ
81	Ag-Tl	0.5339531	1.120	ДА
82	Ag-Pb	0.5145513	2.390	ДА
83	Ag-Bi	0.5599838	3.480	ДА
84	Ag-Po	0.5739693	6.650	ДА
87	Ag-Fr	0.7574778	0.450	НЕТ
88	Ag-Ra	0.2134196	0.173	НЕТ
89	Ag-Ac	0.0650038	0.510	ДА
90	Ag-Th	0.3885319	1.100	ДА
91	Ag-Pa	0.3395622	0.530	НЕТ
92	Ag-U	0.1195730	3.390	ДА
93	Ag-Np	0.2619240	0.550	ДА
94	Ag-Pu	0.2611156	0.580	ДА
95	Ag-Am	0.1463078	0.630	ДА

Для систем на основе серебра характерным является образование фаз Лавеса [3, 48]. Как известно, фазы Лавеса, к числу которых относятся тесно связанные между собой структуры, изоморфные с соединениями $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$, а также родственным с ними соединением $CaCu_5$, образуются при определённом отношении атомных диаметров взаимодействующих компонентов. Отношения атомных диаметров серебра и элементов, образующих с ними фазы Лавеса, строго следуют этим пределам образования соединений структурных типов $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $CaCu_5$.

В соответствии с работой [39], нами получены значения атомных диаметров и теплот сублимации элементов (табл. 2.5) для установления возможности образования промежуточных фаз Лавеса в двойных системах с участием серебра.

Таблица 2.5 - Прогноз взаимодействия по значения атомного диаметра (d_i) и теплот сублимации (ΔH_i) для определения вероятности образования фаз Лавеса в системах серебра с элементами ПТ

Атомный номер	Система	d_i	ΔH_i	Образование фаз Лавеса
1	2	3	4	5
3	Ag-Li	1.051903	1.761658	НЕТ
4	Ag-Be	1.301802	1.145588	ДА
5	Ag-B	1.651429	1.941176	НЕТ
6	Ag-C	1.876623	2.514706	ДА
7	Ag-N	2.726415	52.30769	ДА
8	Ag-O	2.752381	42.50000	ДА
11	Ag-Na	1.283737	2.625483	ДА
12	Ag-Mg	1.103806	1.894150	ДА
13	Ag-Al	1.010490	1.139706	НЕТ
14	Ag-Si	1.229787	1.594118	ДА
15	Ag-P	1.325688	1.107353	ДА
16	Ag-S	1.416667	1.024096	ДА
19	Ag-K	1.598616	3.162791	ДА
20	Ag-Ca	1.377163	1.611374	ДА
21	Ag-Sc	1.124567	1.183824	ДА
22	Ag-Ti	1.010490	1.657353	НЕТ
23	Ag-V	1.098859	1.808824	ДА
24	Ag-Cr	1.160643	1.397059	ДА
25	Ag-Mn	1.111538	1.011905	ДА
26	Ag-Fe	1.120155	1.470588	ДА
27	Ag-Co	1.151394	1.501471	ДА
28	Ag-Ni	1.160643	1.511765	ДА
29	Ag-Cu	1.133333	1.192647	ДА
30	Ag-Zn	1.086466	2.186495	ДА
31	Ag-Ga	1.184426	1.047766	ДА
32	Ag-Ge	1.179592	1.022059	ДА
33	Ag-As	1.151394	2.344828	ДА
34	Ag-Se	1.24569	1.376518	ДА
37	Ag-Rb	1.709343	3.417085	ДА
38	Ag-Sr	1.487889	1.743590	ДА

<i>Продолжение таблицы 2.5</i>				
1	2	3	4	5
39	Ag-Y	1.231834	1.441176	ДА
40	Ag-Zr	1.079585	2.147059	ДА
41	Ag-Nb	1.014035	2.573529	НЕТ
42	Ag-Mo	1.062500	2.323529	ДА
43	Ag-Tc	1.228374	2.235294	ДА
44	Ag-Ru	1.090566	2.264706	ДА
45	Ag-Rh	1.074349	1.955882	ДА
46	Ag-Pd	1.047101	1.323529	НЕТ
48	Ag-Cd	1.031142	2.615385	НЕТ
49	Ag-In	1.121107	1.214286	ДА
50	Ag-Sn	1.044983	1.058824	НЕТ
51	Ag-Sb	1.003460	1.079365	НЕТ
52	Ag-Te	1.010490	1.478261	НЕТ
55	Ag-Cs	1.816609	3.777778	ДА
56	Ag-Ba	1.501730	1.619048	ДА
57	Ag-La	1.294118	1.500000	ДА
58	Ag-Ce	1.262976	1.441176	ДА
59	Ag-Pr	1.259516	1.250000	ДА
60	Ag-Nd	1.256055	1.117647	ДА
61	Ag-Pm	1.259516	1.062500	ДА
62	Ag-Sm	1.276817	1.360000	ДА
63	Ag-Eu	1.384083	1.581395	ДА
64	Ag-Gd	1.235294	1.205882	ДА
65	Ag-Tb	1.221453	1.323529	ДА
66	Ag-Dy	1.214533	1.014925	ДА
67	Ag-Ho	1.207612	1.029412	ДА
68	Ag-Er	1.200692	1.029412	ДА
69	Ag-Tm	1.193772	1.172414	ДА
70	Ag-Yb	1.342561	1.700000	ДА
71	Ag-Lu	1.186851	1.455882	ДА
72	Ag-Hf	1.086505	2.132353	ДА
73	Ag-Ta	1.010490	2.735294	НЕТ
74	Ag-W	1.054745	2.970588	ДА
75	Ag-Re	1.054745	2.720588	ДА
76	Ag-Os	1.082397	2.750000	ДА
77	Ag-Ir	1.066421	2.338235	ДА

<i>Продолжение таблицы 2.5</i>				
1	2	3	4	5
78	Ag-Pt	1.043321	1.985294	НЕТ
79	Ag-Au	1.003472	1.294118	НЕТ
80	Ag-Hg	1.041522	4.533333	ДА
81	Ag-Tl	1.176471	1.581395	ДА
82	Ag-Pb	1.211073	1.446809	ДА
83	Ag-Bi	1.076125	1.360000	ДА
84	Ag-Po	1.910035	2.000000	ДА
87	Ag-Fr	1.937716	3.777778	ДА
88	Ag-Ra	1.626298	1.619048	НЕТ
89	Ag-Ac	1.404844	1.529412	ДА
90	Ag-Th	1.228374	2.014706	ДА
91	Ag-Pa	1.121107	1.941176	ДА
92	Ag-U	1.044983	1.838235	НЕТ
93	Ag-Np	1.038062	1.661765	НЕТ
94	Ag-Pu	1.121107	1.352941	ДА
95	Ag-Am	1.079585	1.397059	ДА

Приведенные в таблице 2.5 значения отношений атомных диаметров и теплот сублимации компонентов для систем на основе серебра позволяют предположить, что фазы Лавеса образуются в системах с 66-ю элементами ПТ: Be, C, N, O, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Fr, Ac, Th, Pa, Pu, Am.

Образование фаз Лавеса экспериментально установлено [18-22] для систем серебра с натрием, бериллием, стронцием, барием, редкоземельными металлами, торием, титаном, цирконием, гафнием и теллуром. Для остальных систем серебра с элементами ПТ подобные промежуточные фазы не обнаружены, а данные об образовании химических соединений с другими тугоплавкими переходными металлами вовсе отсутствуют.

Таким образом, использование критериев температурного фактора (n_T), относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{\text{отн}}$), атомных диаметров (d_i) и

теплот сублимации (ΔH_i) элементов дало возможность спрогнозировать вероятность образования промежуточных фаз на основе серебра с некоторыми элементами периодической таблицы.

Заключение по второй главе

Во второй главе диссертационной работы проведен анализ результатов статистической оценки типов взаимодействия серебра с 80-ю элементами ПТ, который позволил уточнить для изученных систем, а для неизученных систем спрогнозировать растворимость в жидком и твердом состояниях, виды невариантных превращений и образование конгруэнтных (инконгруэнтных) соединений, различных металлических фаз и фаз Лавеса.

Например, в системах Ag-Cu, Ag-Ni, Ag-Zn, Ag-In, Ag-Tl, Ag-Ge, компоненты которых образуют сплавы с уникальными свойствами, экспериментально установлено образование ограниченных твердых растворов, перитектических или эвтектических точек, что с большей вероятностью подтверждается осуществленными прогнозами. Элементы в группе редкоземельных металлов по полученным статистическим прогнозам склонны с серебром образовывать промежуточные фазы типа Лавеса. Это подтверждается опытными данными многих работ [18-28].

Для малоизученных или неизученных систем, к которым, например, относятся системы серебра с щелочными металлами Ag-K, Ag-Rb, Ag-Cs и Ag-Fr, соответственно, прогнозами установлена частичная смешиваемость компонентов в жидком и твердом состояниях с наличием эвтектического типа невариантного превращения, как и в ранее экспериментально исследованной системе серебра с их аналогом натрием, где также рентгеновские исследования позволили установить наличие фаз Лавеса, как и в системе серебра с калием.

Графические зависимости влияния рассмотренных в данной главе факторов на возможность образования различных видов взаимодействий серебра с

элементами ПТ в жидком и твердом состояниях приведены в приложении 1 на рисунках 1-5.

На основании этого можно утверждать, что взаимодействие серебра с элементами периодической таблицы поддается прогнозу и достаточно хорошо описывается в общих чертах с помощью используемых статистических критериев.

Третья глава работы имеет продолжение по получению расчетных данных в двойных системах с участием серебра, где установлен тип взаимодействия. Отличие заключается в методике применения уже не статистического, а термодинамического анализа на основании теорий идеальных, регулярных растворов и двухзонной модели растворимости. С помощью такого подхода рассчитываются термодинамические константы межчастичного взаимодействия, активности, энергия смешения, свободная энергия Гиббса и границы растворимости различных компонентов с серебром.

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИПОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

3.1. Расчет энергии смешения для определения видов взаимодействия серебра с элементами ПТ

Как известно, закон Менделеева о периодическом изменении химических, физических и термодинамических свойств элементов в зависимости от их порядкового номера или заряда атомного ядра в наши дни получает всё новые и новые подтверждения. Почти все практически используемые свойства химических элементов характеризуются некоторой закономерной периодичностью при изменении в зависимости от своего расположения в ПТ [57]. Например, энергия смешения определяет виды взаимодействия серебра с другими элементами и позволяет спрогнозировать существование тех или иных фазовых равновесий в системе. Поэтому нам представилось интересным выявить закономерности изменений значений энергии смешения от порядкового номера в системах серебро - элементы ПТ.

В этих целях мы провели расчётный анализ взаимодействия серебра с другими элементами. При расчётах использовали уравнение Гильдебранда-Мотта, позволившее определить значения энергии смешения [32, 33, 40, 58]:

$$Q_{12} = V (\delta_1 - \delta_2)^2 - 96.4 Z/2 (E_1 - E_2)^2, \text{ кДж/г-атом}, \quad (3.1)$$

где E – электроотрицательность, V – мольный объём, δ – параметр растворимости и Z – координационное число.

Результаты анализа по двойным системам серебра с другими элементами представлены кривой зависимости порядкового номера элемента от величины энергии смешения, характеризующейся разделением на два класса со значениями больше и меньше нуля (рис. 3.1).

Установлено [3-А], что для значений энергии смешения серебра с элементами ПТ в коротких периодах наблюдается по одному максимуму: во втором периоде наибольшее значение приходится на бериллий, бор и углерод; в

третьем – на алюминий, кремний и фосфор. В длинных периодах в значениях энергии смешения наблюдается по три максимума. Первые максимумы приходятся на переходные металлы (IVA-VIIIA группы). В четвёртом периоде – на титан, ванадий, хром; в пятом периоде – на цирконий, ниобий, молибден; в шестом периоде – на теллур, йод, цезий. Вторые максимумы приходятся на следующие элементы: железо, кобальт, никель, рутений, палладий – в пятом периоде; ртуть, таллий, свинец и висмут – в шестом периоде, в седьмом периоде – на актиний, торий, и нептуний. Третьи максимумы приходятся на элементы: германий и арсен – в четвёртом периоде; кадмий – в пятом периоде; свинец и висмут – в шестом периоде; нептуний – в седьмом периоде.

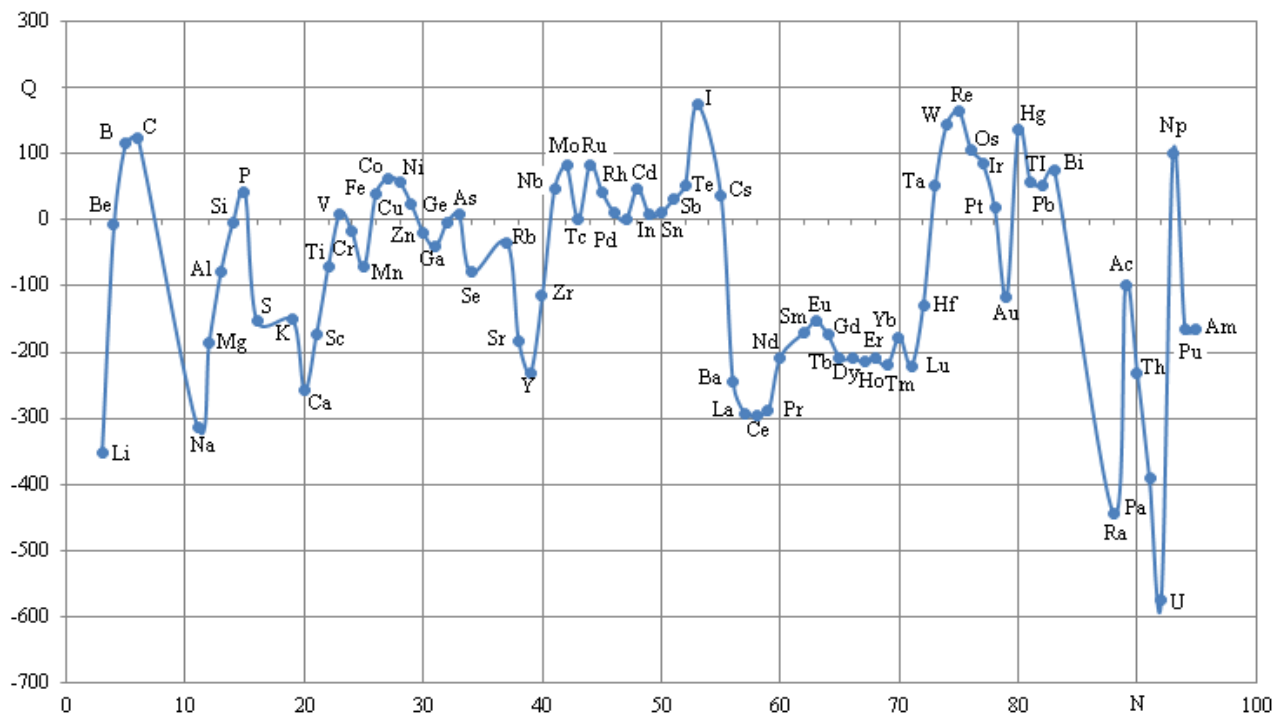


Рисунок 3.1 - Зависимость энергии смешения (Q , кДж/г-ат.) серебра с элементами ПТ от их порядкового номера (N)

Из приведенной зависимости видно, что такие элементы как B, C, P, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Cd, Sb, Te, Cs, Ta, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi, Np имеют большие (>20) положительные значения энергии смешения с серебром ($Q_{12}>0$), определяющие несмешиваемость компонентов в жидкости и образование незначительных твёрдых растворов между ними.

Отрицательные численные значения энергии смешения приобретают элементы I-III групп ПТ (кроме бора, углерода и фосфора) с серебром, которые указывают на их полную смешиваемость друг с другом в жидком состоянии и образование различных типов сплавов при кристаллизации (см. рис. 3.2).

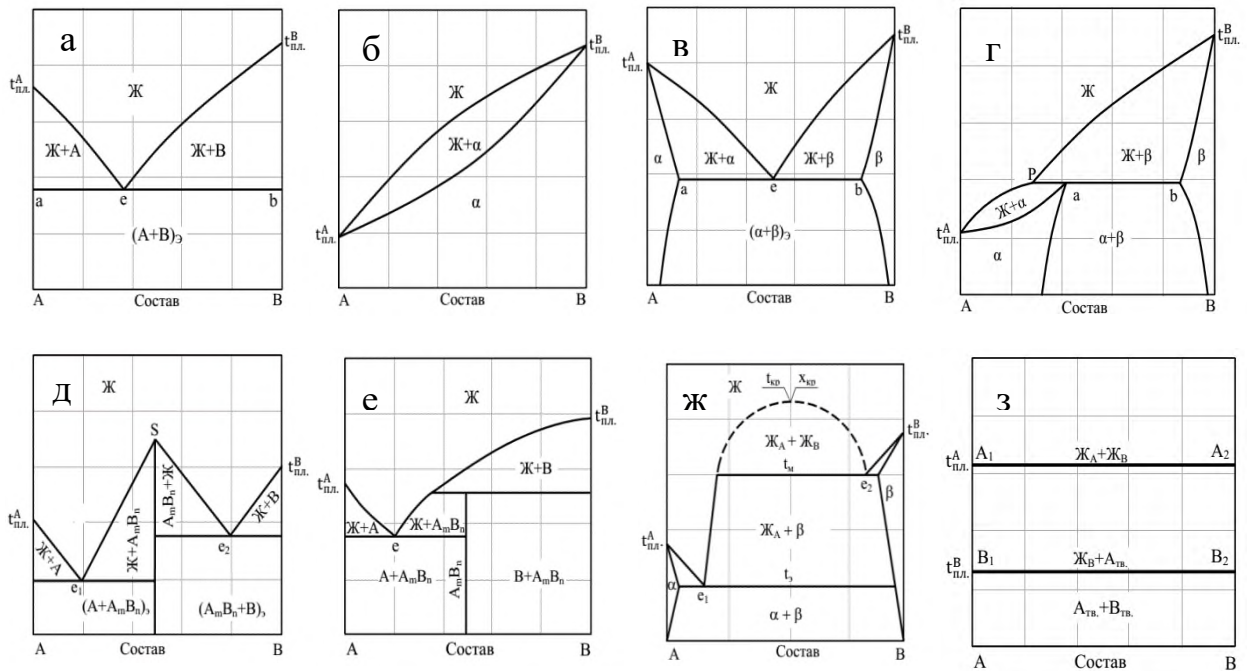


Рисунок 3.2 – Основные типы ДС двухкомпонентных систем серебра с элементами ПТ: а – эвтектического типа; б – с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях; в, г – с ограниченной растворимостью и эвтектическими, перитектическими равновесиями соответственно; д, е – с образованием устойчивого и неустойчивого соединений соответственно; ж, з – монотектического типа и с отсутствием взаимодействия соответственно

Установленную закономерность следует рассматривать как возможное средство оценки величины энергии смешения или проверки правильности экспериментальных данных по видам взаимодействия серебра с элементами периодической таблицы.

Несмотря на полученные результаты, оценка взаимодействия серебра с другими компонентами по применяемым факторам (см. Гл. II) и параметрам взаимодействия Q_{12} (см. рис. 3.1) показала, что они недостаточны для четкого разделения вида ДС с частичной смешиваемостью (монотектический тип, см.

рис. 3.3, а) и на системы, где элементы практически не растворяются друг в друге ни в жидком, ни в твёрдом состоянии (тип с отсутствием взаимодействия, см.рис. 3.3, г). Для этого, по методике [50-51], был использован критерий – степень ближнего порядка, значения которого рассчитывались по формуле:

$$(1 - \sigma) / (1 + \sigma) = \exp(-\Delta H / kT), \quad (3.2)$$

где k – постоянная Больцмана, а $\Delta H = [0.5(H_{11} + H_{22})]$.

В случае, когда ΔH положительна, σ_{12} также положительна, что указывает на существование ближнего порядка в системе. Если ΔH отрицательна, σ_{12} также будет отрицательной, то есть происходит взаимодействие одноименных частиц 1-1 (серебро-серебро) и 2-2 (элемент-элемент), но взаимодействие между парами 1-2 (серебро-элемент) – невозможно.

Энтальпии образования связей можно рассчитать для компонентов, принимая в расчет теплоты испарения [50-51]. Если представить, что имеется 1 грамм-моль атомов 1-1 и 2-2, то

$$-\Delta H_1^{am.} = 0.5zN_0H_{11} \quad \text{и} \quad -\Delta H_2^{am.} = 0.5zN_0H_{22} \quad (3.3)$$

Отсюда, с учетом уравнения:

$$Q_{12} = zN_0[H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22})], \quad (3.4)$$

где H_{12} , H_{11} и H_{22} – энтальпии связи разноимённых и одноимённых частиц; Z – координационное число (кч) сплава; N_0 – число Авогадро, получим:

$$H_{12}zN_0 = Q_{12} - \Delta H_1^{am.} - \Delta H_2^{am.} \quad (3.5)$$

Полученные расчётом значения Q_{12} и σ_{12} по уравнениям (3.1-3.5) [см.приложение 1, табл. 1-4] были проанализированы для систем серебра с другими элементами, имеющими $Q_{12} > 0$. К системам, имеющим относительно большую величину $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы серебра с В, V, Fe, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi. Их диаграммы состояния характеризуются несмешиваемостью компонентов в жидком и образованием ограниченных растворов в твёрдом состояниях, то есть в них наблюдается монотектический тип взаимодействия [3-А - 6-А].

К системе, имеющей $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$, относится лишь одна система серебра с углеродом, в которой компоненты полностью несмешиваются ни в жидком, ни в твёрдом состояниях. В ней наблюдается, в начале, кристаллизация легкоплавкого, затем тугоплавкого элементов [18-А].

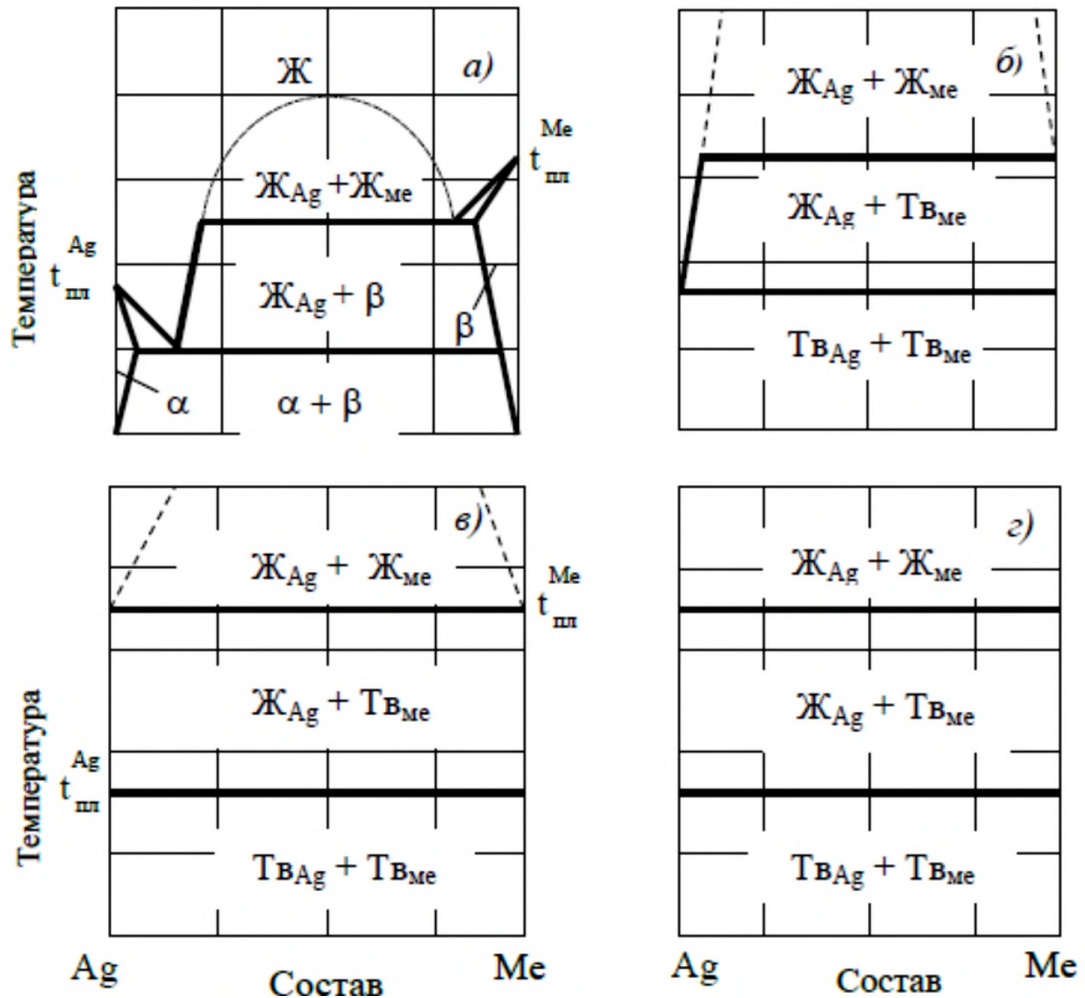


Рисунок 3.3 – Типовые диаграммы фазовых равновесий с расслаиванием с участием серебра: а,г – предельные и б,в - промежуточные виды расслаивания

Результаты прогноза согласуются с имеющимися расчётными и опытными значениями [18-28]. Однако можно заметить незначительные отклонения от этих закономерностей, связанные с индивидуальностью каждого химического элемента, т.е. его электронным строением.

Например, в системе серебра с висмутом экспериментально установлены широкие области сплавообразования как в жидком, так и в твёрдом состояниях,

(эвтектический тип взаимодействия с ограниченными твердыми растворами), хотя по значениям Q_{12} в системе предполагается несмешиваемость компонентов как при расплавлении, так и при кристаллизации.

Далее более подробно рассматриваются эти аспекты, а полученные результаты термодинамического прогноза взаимодействия в системах серебра с другими элементами применяются для их подтверждения, построения ДС, определения термодинамических констант и взаимной растворимости в них.

3.2. Термодинамическая оценка взаимодействия в малоизученных системах серебра с С, В, Cs, Fr, V, Nb, Mo, Ru, Ta, W и Re

Как известно [59], для производства драгоценных ювелирных изделий в основном применяют уникальные свойства (мягкость, пластичность, красивый цвет) золота и серебра. Наиболее удобными при расплавлении золота, серебра и их сплавов являются тигли, выполненные из графита. Использование графита в этих целях вызвано его инертностью по отношению к указанным металлам. Неотъемлемой задачей при получении сплава с наилучшими свойствами и наименьшими пороками является изучение взаимодействия участвующих в данном процессе компонентов, дабы избежать пагубного влияния примесей. Например, чтобы получить зелёное золото, его сплав с серебром легируют кадмием, а белое золото получают введением в него никеля и цинка. Подобные результаты невозможно получить, если сплав будет содержать непредусмотренные технологией случайные примеси.

Целью настоящего исследования явилось изучение взаимодействия серебра с углеродом, широко применяемых в производстве ювелирных изделий различной сортности и серийности. Кроме того, такая же оценка вида диаграммы состояния применима и для малоизученных двойных систем серебра с В, Cs, Fr, V, Nb, Mo, Ru, Ta, W и Re.

Основой научного материала явилась двойная диаграмма состояния системы Ag-C. Анализ литературы показал, что взаимодействие в указанной

системе изучалось. В работе [18] сообщается о получении химическим путём соединения C_2Ag_2 без какой либо информации о его структуре. Более поздние подтверждения существования соединения отсутствуют. В обзорной работе [18] на основании анализа данных различных авторов приведена богатая серебром часть фазовой диаграммы Ag-C, подтверждающая данные работы о том, что растворимость углерода в серебре низка и при охлаждении он кристаллизуется в виде графита. В системе Ag-C имеет место перитектическое превращение при температуре $962.23^\circ C$. Растворимость углерода в твёрдом серебре при перитектической температуре составляет 0.036% (ат.). Экстраполированное значение растворимости графита в расплаве серебра при температуре, близкой к температуре плавления серебра, составляет $<10^{-7}\%$ (ат.) C. В работе [18] указано, что растворимость углерода в расплаве серебра составляет 0.0012, 0.0025 и 0.022% (по массе) при температурах 1660, 1735 и $1940^\circ C$, соответственно, а растворимость углерода в виде графита в твёрдом серебре равна 0.026-0.04% (по массе).

На основании проведённого обзора следует, что полностью построенной диаграммы состояния двойной системы Ag-C в литературе нет. Исследования по взаимной растворимости компонентов, приведённые в работе [18], однозначно не подтверждаются. Заявление, указанное в [59] об инертности компонентов этой системы, ничем не обосновано. В связи с этим, для установления полного взаимодействия углерода с серебром мы применили метод термодинамической оценки, пути решения и результаты которой приведены в параграфе 3.1. и таблице 3.1. Исходные данные при расчёте энергии взаимообмена (Q_{12}) и степени ближнего порядка (σ_{12}) взяты из специальных справочников [54].

Анализ полученных результатов (табл. 3.1) [см.приложение 1, табл. 1-4] показал, что большие положительные значения энергии взаимообмена характеризуют изучаемую систему как систему с отсутствием взаимодействия между компонентами. Применение расчёта степени ближнего порядка понадобилось нам для однозначной оценки видов взаимодействия с

расплаиванием в системе Ag-C, так как расслаивание компонентов в жидком состоянии при их затвердевании приводит к различным типам взаимодействия (рис. 3.3).

Таблица 3.1 – К расчету параметров взаимодействия для прогноза невариантных превращений в малоизученных двойных системах Ag-Э (С, В, Cs, Fr, V, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re)

Система Ag-Э	Q ₁₂	σ ₁₂	Тип превращения			
			Со стороны блока Ag		Со стороны блока Э	
	кДж/г-ат.		Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
Ag-C	123	-0.83	ОВ	П	ОВ	О
Ag-B	116	0.57	ВЭ	О	ВМ	О
Ag-Cs	31.1	0.07	ВМ	О	ВЭ	О
Ag-Fr	40.2	0.10	ВМ	О	ВЭ	О
Ag-V	10.4	0.10	ВЭ	О	ВМ	О
Ag-Nb	45.9	0.88	ВЭ	О	ВМ	О
Ag-Mo	82.4	0.10	ВЭ	Эв	ВМ	Эв
Ag-Ru	83.0	0.10	ВЭ	Эв	ВМ	О
Ag-Ta	51.5	0.90	ВЭ	П	ВМ	О
Ag-W	146	0.10	ВЭ	О	ВМ	О
Ag-Re	164	0.10	ВЭ	О	ВМ	О

Примечание: ОВ – отсутствие взаимодействия; ВЭ – вырожденная эвтектика; ВМ – вырожденная монотектика; Эв – эвтектика; П – перитектика; О – отсутствуют сведения

Один из промежуточных видов расслаивания (рис. 3.3, б) в двухкомпонентных системах, склонных к принятию значений, характеризующихся $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 0$, определяет несмешиваемость компонентов в жидком и в твердом состояниях, но с обнаружением весьма ограниченных растворов (следов компонентов) в твердом состоянии. Согласно термодинамическим прогнозам (см. табл. 3.1) к ним относятся системы Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re.

В случае с системами, где $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$ ($\sigma_{12} \neq -1$), наступает полное отсутствие взаимодействия между компонентами как в жидком, так и в твердом

состояниях. Именно такой тип взаимодействия, т.е. его отсутствие, характерно для изучаемой нами системы углерода с серебром.

Таким образом, проведённая термодинамическая оценка взаимодействия в системах Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re способствовала построению их диаграмм состояния (рис. 3.4 и 3.5).

Из рисунка 3.4 видно, что система Ag-C относится к типу с полной несмешиваемостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях. В этой системе промежуточных фаз не образуется. При охлаждении расплава происходит последовательная кристаллизация каждого из компонентов в зависимости от их температур плавления. Температура ликвидуса в системе совпадает с температурой тугоплавкого компонента (C), а температура солидуса совпадает с температурой легкоплавкого компонента (Ag).

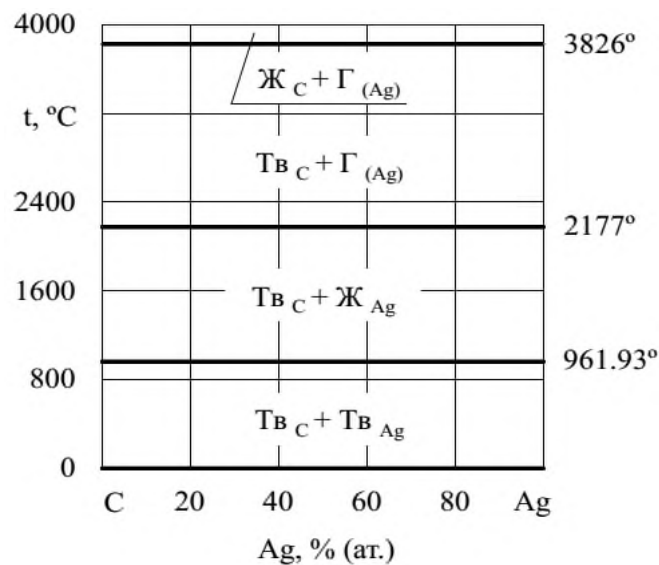


Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Ag-C [7-A – 8-A]

Изображенные на рисунке 3.5 диаграммы состояния систем Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re свидетельствуют об отсутствии смешиваемости между компонентами как в жидком, так и в твердом состояниях, но при кристаллизации в них могут быть обнаружены весьма ограниченные твердые растворы. Нонвариантные превращения в них скорее будут вырожденными, а образование интерметаллидов или промежуточных фаз маловероятно.

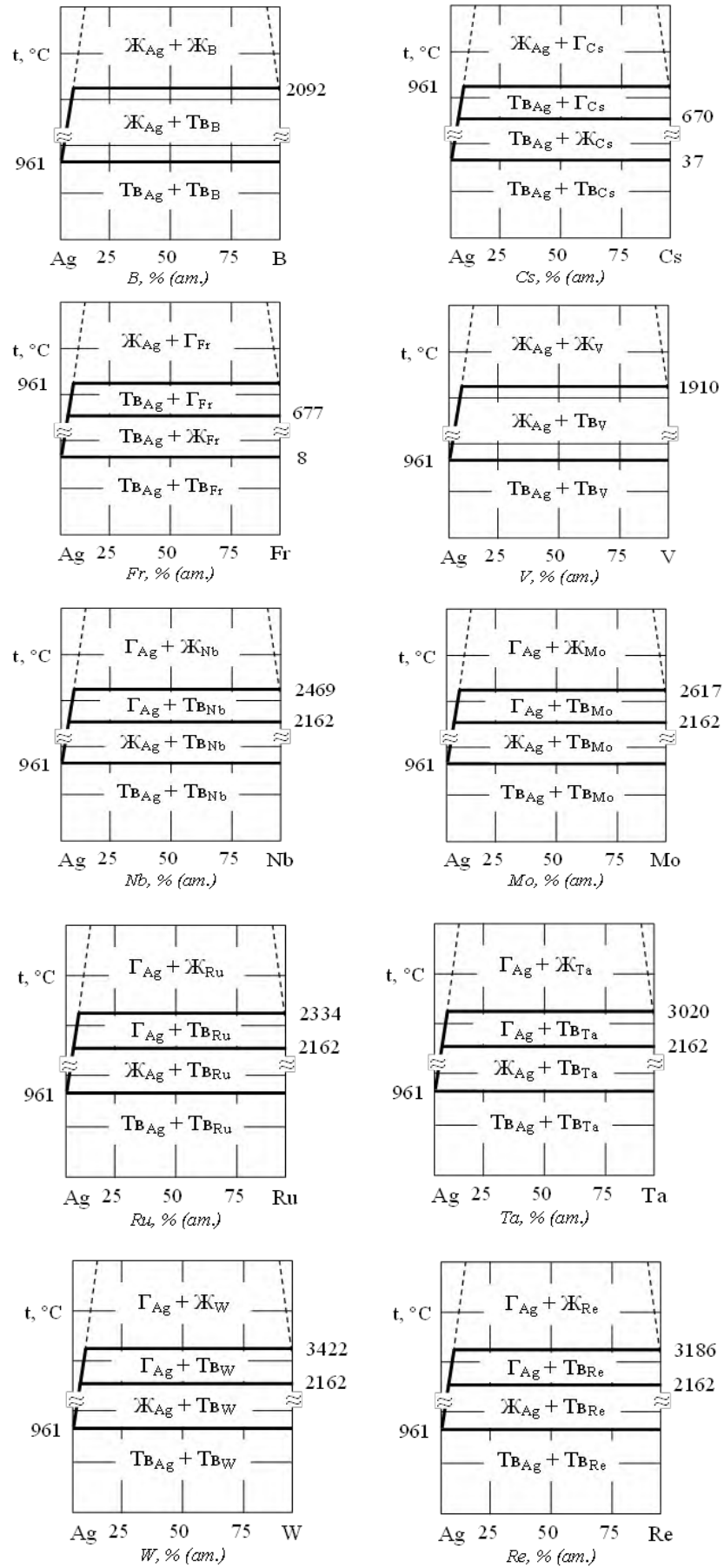


Рисунок 3.5 – Диаграммы состояния двухкомпонентных систем Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re

Полученные результаты термодинамической оценки взаимодействия в малоизученных системах Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re и впервые полностью построенные их диаграммы состояния являются теоретическим подспорьем при разработке технологии получения сплавов в ювелирном деле и литейном производстве.

3.3. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах серебра с некоторыми элементами (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra)

В современном мире интерес представляют сплавы серебра с Ca, Sr, Ba, Eu, Yb, Si, Ge, Sn и Pb, добавки которых (от 0.01 до 1%) уменьшают величину его кристаллов, тем самым предотвращая рекристаллизацию сплавов и повышая их механическую прочность и коррозионную устойчивость [14]. Взаимная растворимость этих элементов друг в друге при температуре эвтектики полностью не изучена. Приведенные данные по растворимости ставятся под сомнение, т.к. не подчиняются правилу Юм-Розери, когда с увеличением размерного фактора растворимость должна уменьшаться. Например, методом измерения удельного электросопротивления было установлено [18-21], что растворимость Si в (Ag) при температурах менее 700 °C составляет 0.002 % (по массе). Растворимость Ag в германии, изученная радиоактивным методом [18] и измерением эффекта Холла сплавов [18], не превышает 0.009 % (ат.) при температуре 800 °C. Растворимость в твердом состоянии германия в серебре не установлена. Растворимость Sn в (Ag) изменяется от 11.5 % (ат.) при температуре 724°C (температуре перитектики) до 10.7; 10.3 и 9.9 % (ат.) при температурах 500, 400 и 300 °C, соответственно [18]. Быстрой закалкой может быть получен пересыщенный твердый раствор (Ag) с 13 % (ат.) Sn [18]. Растворимость Ag в (β Sn) не превышает 0.09 % (ат.) [18]. Растворимость Pb в Ag достигает 0.3 % (ат.) при температуре 200 °C. Максимальная растворимость Ag в Pb при эвтектической температуре равна 0.19 % (ат.) [18]. Взаимной растворимости компонентов двойных систем Ag-Ca

(Sr, Ba, Ra, Eu и Yb) в твердом состоянии не обнаружено. Лишь в работе [18] указывается, что растворимость Eu в твердом серебре при температуре 712°C составляет 0.01-0.02 % (ат.), а растворимость Yb при 685°C – около 2% (ат.).

Отсутствие некоторых экспериментальных данных по взаимной растворимости компонентов в двойных системах Ag-Sn (Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) и их сомнительность побудили нас, используя расчетные методы, восполнить этот пробел. С этой целью были применены следующие расчетно-теоретические методы [60-63].

Для определения первой и второй концентрационных границ в двухкомпонентных системах использовали уравнения двухзонной модели, предназначенные для твёрдых растворов:

$$a_1 = \frac{[\Delta P(t)]^2 R_1(t) [R_2(t)]^3}{k_1 [R_1(t)]^3} \text{ и } x_1 = \frac{100}{a_1 + 1} \text{ [ат. \%]} \quad (3.6)$$

$$a_2 = \frac{[\Delta P(t)]^2 R_1(t) [R_1(t)]^3}{k_1 [R_2(t)]^3} \text{ и } x_2 = \frac{100}{a_2 + 1} \text{ [ат. \%]}, \quad (3.7)$$

где P_i – внутренний потенциал компонентов, R_i – атомные радиусы, k – предельная энергия электронов.

Оценить величину контактных потенциалов можно из формулы:

$$P = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (3.8)$$

когда h – коэффициент Планка, n – электронная удельная плотность, m – электронная масса.

Следующая формула предназначена для определения значений предельной энергии электрона (k):

$$k = 16\pi e (C_{\text{пр.}}^{\text{эл.}} - z), \quad (3.9)$$

где e – элементарный заряд, $C_{\text{пр.}}^{\text{эл.}}$ – предельная электронная концентрация металла-растворителя, z – число свободных электронов на атом.

Если учесть образование твёрдых и жидких ограниченных растворов со стороны элементов для расчёта температур фазовых равновесий, то можно использовать уравнение Ван-Лаара:

$$T_3 = \left[T_1^{\text{пл}} / 1 - \left(RT_1^{\text{пл}} \ln \frac{X_{\text{ТВ}}}{X_{\text{Ж}}} \Delta H \right) \right], \quad (3.10)$$

откуда T_1 – температура фазового перехода основного компонента; $x_{тв}$ и $x_{ж}$ – величины концентраций растворов; ΔH – энтальпия перехода фазы и R – постоянная газа.

Опытные данные по ранее построенным двойным диаграммам состояния серебра [18-21] были использованы для определения значений k .

Исходные данные и результаты расчетов по уравнениям (3.6-3.10) максимальной растворимости компонентов элементов в серебре в двойных системах Ag-Sn (Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) приведены в таблицах 3.2-3.3 [9-A] .

Таблица 3.2 – Исходные данные к расчету максимальной растворимости в двойных системах Ag-Sn (Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra)

Элемент	Обозначение				
	P, эв	R, Å	$k \cdot 10^8$, эв	$t_{пл}$, °C	ΔH , кДж/Г·ат
Ag	5.511	1.44	0.868	961	11.3
Sn	4.05	1.58	0.868	231	20.1
Ge	4.55	1.39	0.868	938	31.8
Pb	3.77	1.75	0.130	327.6	4.8
Si	4.97	1.34	0.868	1410	4.6
Yb	3.066	1.94	0.868	824	9.21
Ca	2.985	1.97	0.868	838	8.67
Eu	2.766	2.04	0.868	826	10.5
Sr	2.491	2.15	0.868	768	9.21
Ba	2.268	2.26	0.868	714	7.66
Ra	2.256	2.28	0.868	700	8.37

Можно видеть (табл. 3.2 и 3.3), что значения растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях следуют определённым закономерностям. По мере увеличения атомного радиуса второго компонента растворимость в системе монотонно уменьшается, подчиняясь правилу Юм-Розери. Полученные

результаты достаточно хорошо коррелируются с экспериментальными данными, а их дополнение расчётами может быть полезным для разработки новых и оптимизации широко применяемых составов сплавов, лигатур и модификаторов на основе серебра [9-А].

Таблица 3.3 – Результаты расчета максимальной растворимости Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra в серебре в твёрдом (x_1) и жидком (x_2) состояниях при температуре эвтектики ($t_{эв}$, °С)

Система	n_r , %	x_1 , ат.%		x_2 , ат.%		$t_{эв}$, °С	
		Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
Ag-Sn	4.3	-	8.400	3.80	2.60	221	219
Ag-Ge	15.2	-	0.020	24.5	18.60	651	642
Ag-Pb	17.4	0.8	0.750	4.50	4.50	304	302
Ag-Si	18.7	-	0.015	10.0	2.40	848	837
Ag-Yb	25.5	2.00	3.95	13.0	19.8	685	678
Ag-Ca	27.4	-	3.56	14.0	19.5	655	681
Ag-Eu	27.8	0.02	2.73	12.5	12.5	712	670
Ag-Sr	32.8	-	1.94	10.8	18.0	747	675
Ag-Ba	33.4	-	1.49	16.5	17.7	726	678
Ag-Ra	38.5	-	1.46	-	17.8	-	678

3.4. Результаты термодинамических расчетов значений констант межчастичного взаимодействия, активности и свободной энергии Гиббса из двойных диаграмм состояния систем Ag-халькогены (S, Se и Te)

Как и все благородные металлы, серебро является инертным металлом и в природе практически не вступает во взаимодействие с другими веществами. Однако, в ряду драгоценных металлов, серебро является наиболее реакционноспособным, поэтому добыча серебра ведется также путем извлечения его попутно при переработке халькогенидных руд, где оно концентрируется в виде примесей [14]. В этом случае очень важно оценить насколько могут компоненты растворяться друг в друге – ограниченно, либо неограниченно. Для оценки возможностей растворимости уже применялось большое число энергетических и других констант (размерный и

электрохимический фактор, валентности компонентов и др.) [29-53], но они не явились определяющими. Только величины энергии взаимодействия, характеризующие межчастичное взаимодействие между компонентами и учитывающие все параметры, количественно определяют [56, 58, 60-61, 64-65] условия растворимости. Значения энергии взаимодействия также важны при расчетах термодинамических свойств сплавов.

Опытные данные по термодинамическим свойствам (константы межчастичного взаимодействия, активность, свободная энергия Гиббса) компонентов систем серебра с халькогенами (S, Se и Te) отсутствуют [54, 66]. Они являются основой изучения многих других физико-химических свойств сплавов. В связи с этим мы попытались получить эти значения с использованием термодинамических представлений. Единственным источником для их расчёта к настоящему времени являются диаграммы состояния на основе изучаемых систем [56, 58, 60-61, 64-65, 9-А].

Для расчета энергии Гиббса (ΔG) при образовании раствора необходимо знать величину энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) образования:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.11)$$

Большой вклад в энергию Гиббса вносится первым слагаемым, которое почти всегда отличается от суммы энтальпий составляющих (ΔH_i^0) на величину теплоты смешения ($\Delta H^{см}$):

$$\Delta H = \Delta H_1^0 x_1 + \Delta H_2^0 x_2 + \Delta H^{см}. \quad (3.12)$$

Концентрационная зависимость теплоты смешения часто описывается симметричной параболой

$$\Delta H^{см} = x_1 x_2 Q_{12}, \quad (3.13)$$

где x – атомные доли и Q_{12} – энергия взаимодействия, которая представляет собой среднее увеличение энергии одной молекулы того или иного сорта при замене всех ее соседей молекулами другого сорта.

Это приближение регулярных растворов позволяет количественно определить пределы взаимной растворимости. Однако, теория регулярных растворов оказывается неприменимой для описания рассматриваемой системы сплавов серебра с халькогенами, так как в этих системах наблюдаются сильные

взаимодействия, которые приводят к образованию механической смеси, химических соединений и смещению области расслаиваний в сторону серебра. В подобных системах наблюдается существенная асимметрия свойств.

Для таких систем, учитывая неаддитивность энергии бинарного раствора [58, 65], можно получить значения энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G_1^0 x_1 + \Delta G_2^0 x_2 + x_1 x_2 Q_1 + x_1 x_2^2 Q_2 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.14)$$

где Q_1 и Q_2 - константы межчастичного взаимодействия, которые могут зависеть от температуры.

Из этого уравнения выводятся значения парциальных и интегральных величин. Для химических потенциалов компонентов (μ_1 и μ_2) имеем:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2(Q_1 - Q_2) + 2x_2^3 Q_2 \quad (3.15)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2(Q_1 + 2Q_2) - 2x_1^3 Q_2 \quad (3.16)$$

С помощью уравнений (3.14) и (3.16) можно удовлетворительно описать термодинамические свойства систем серебра с серой, селеном и теллуrom. В состоянии равновесия химические потенциалы компонентов для расслаивающихся систем равны

$$\mu_1' = \mu_1'' \text{ и } \mu_2' = \mu_2'', \quad (3.17)$$

где штрихи относятся к номеру фазы, а подстрочные индексы к номеру компонента. Первым компонентом будем считать серебро, а вторым - халькогены, соответственно.

С учетом уравнений (3.15) и (3.16) имеем:

$$RT \ln x_1''/x_1' + [(x_2'')^2 - (x_2')^2] (Q_1 - Q_2) + 2Q_2 [(x_2'')^3 - (x_2')^3] = 0 \quad (3.18)$$

$$RT \ln x_2''/x_2' + [(x_1'')^2 - (x_1')^2] (Q_1 + 2Q_2) - 2Q_2 [(x_1'')^3 - (x_1')^3] = 0, \quad (3.19)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $x_1' + x_2' = 1$ и $x_1'' + x_2'' = 1$.

Построенные диаграммы состояния систем Ag-S, Ag-Se и Ag-Te, представляют собой системы с расслаиванием монотектического типа, где также образуются механические смеси и химические соединения [18]. Следует отметить, что в системе Ag-Se существуют две области расслаивания.

Температуру и состав критического распада определяли по следующим уравнениям [58]:

$$T_{кр} = \frac{2(Q_1 - Q_2)}{R} x_2^{кр} (1 - x_2^{кр}) + \frac{6Q_2}{R} (x_2^{кр})^2 (1 - x_2^{кр}), \quad (3.20)$$

$$x_2^{кр} = -\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2}\right)^2 + \frac{Q_1 - Q_2}{9Q_2}}. \quad (3.21)$$

В (3.18)-(3.21) входят параметры, которые нетрудно определить, используя данные о фазовых равновесиях систем Ag-S, Ag-Se и Ag-Te. Значения констант межчастичного взаимодействия рассчитали из условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных жидкостях при температуре монотектического превращения (табл. 3.4). На основании этих данных в таблице 3.5 приведены полученные уравнения для расчета коэффициентов термодинамической активности компонентов в изучаемых системах.

Таблица 3.4 – К расчёту констант межчастичного взаимодействия и координат критического распада в системах Ag-S, Ag-Se и Ag-Te [5-А, 6-А]

Система	Т _м , К	Состав фаз, ат. доли		Q ₁	Q ₂	x _{кр.} , ат.доли	Т _{кр.} , °С
		x ₂ '	x ₂ ''				
Ag-S	1179	0.070	0.320	12852	-55616	0.1799	1092
Ag-Se	1163	0.120	0.300	16481	-38585	0.2031	956
Ag ₂ Se-Se	889	0.170	0.930	16389	5999	0.6016	1223
Ag-Te	1166	0.090	0.310	14446	-47251	0.1889	1014

Таблица 3.5 – К расчету коэффициентов термодинамической активности компонентов в системах Ag-S, Ag-Se и Ag-Te [5-А, 6-А]

Система	Т _м , К	Q ₁	Q ₂	Уравнения
Ag-S	1179	12852	-55616	$\ln f_{Ag} = 6.98 (1 - x_{Ag})^2 - 11.35 (1 - x_{Ag})^2$ $\ln f_S = -10.04 (1 - x_S)^2 + 11.35 (1 - x_S)^2$
Ag-Se	1163	16481	-38585	$\ln f_{Ag} = 5.69 (1 - x_{Ag})^2 - 7.98 (1 - x_{Ag})^2$ $\ln f_{Se} = -6.28 (1 - x_{Se})^2 + 7.98 (1 - x_{Se})^2$
Ag ₂ Se-Se	889	16389	5999	$\ln f_{Ag} = -3.34 (1 - x_{Ag})^2 + 6.18 (1 - x_{Ag})^2$ $\ln f_{Se} = 5.94 (1 - x_{Se})^2 - 6.18 (1 - x_{Se})^2$
Ag-Te	1166	14446	-47251	$\ln f_{Ag} = 6.36 (1 - x_{Ag})^2 - 9.75 (1 - x_{Ag})^2$ $\ln f_{Te} = -8.26 (1 - x_{Te})^2 + 9.75 (1 - x_{Te})^2$

Рассчитанные по уравнениям (табл. 3.5) кривые активности серебра с халькогенами (S, Se и Te), с учётом $a = f \cdot x$, приведены на рисунке 3.6.

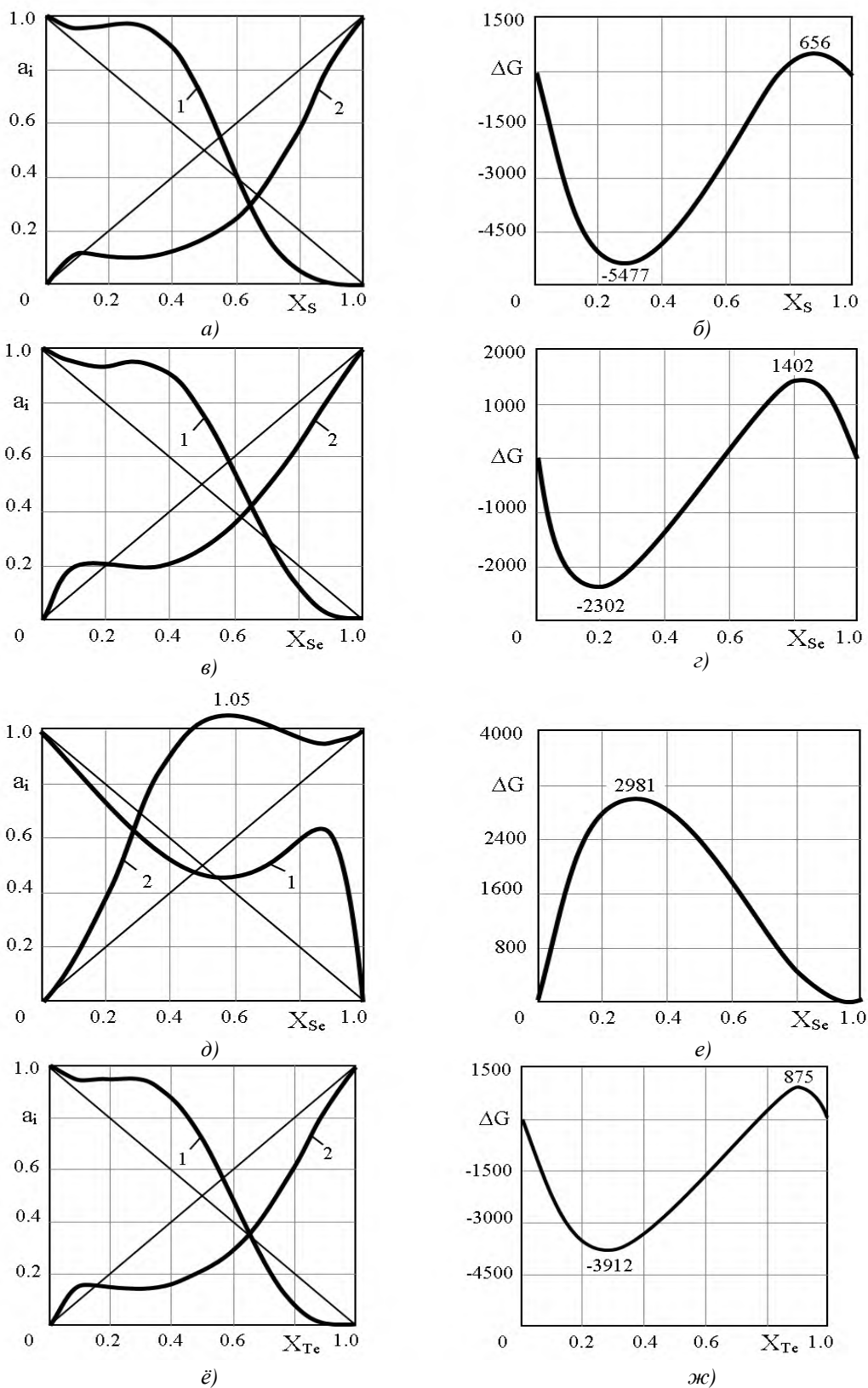


Рисунок 3.6 – Зависимость термодинамической активности (a_i) и свободной энергии Гиббса (ΔG , Дж/г-ат.) в системах Ag(1)-халькогены(2) от концентрации (X) 2-го компонента: Ag-S (а, б), Ag-Se (в, г), Ag₂Se-Se (д, е) и Ag-Te (ё, ж)

Можно видеть [5-А, 6-А], что в системах наблюдаются ассиметричные знакопеременные отклонения. Большие положительные отклонения от закона Рауля характерны для областей с низкой концентрацией обоих компонентов. Участки концентрационной зависимости активностей компонентов, где $a_i > 1$, указывают на появление ограниченной растворимости в жидком состоянии и возможности расслоения раствора на две фазы.

Точка пересечения кривых активностей определяет концентрацию раствора, соответствующую критическому распаду гомогенного раствора.

Концентрационную зависимость избыточной свободной энергии Гиббса для сплавов системы серебра с халькогенами можно определить выражением (примерно такое же значение будет для теплоты смешения, если принять $\Delta G = \Delta H \neq 0$):

$$\Delta G = \Delta H = x_1x_2 Q_1 + x_1x_2^2 Q_2, \quad (3.20)$$

где x – атомные доли.

Результаты расчётов по уравнению (3.20) показаны на рисунке 3.6. Можно видеть, что при взаимодействии серебра с халькогенами, в зависимости от величины энергии Гиббса и концентрации, возможно наблюдать как экзотермические, так и эндотермические процессы. Эти данные хорошо согласуются с характером фазового равновесия систем [18].

Таким образом, на основании построенных диаграмм состояния расслаивающихся систем Ag-S, Ag-Se и Ag-Te [18-21] нами рассчитаны константы межчастичного взаимодействия, активности компонентов и свободная энергия Гиббса в зависимости от концентрации [5-А, 6-А].

Заключение по III главе [5-А - 14-А]

В третьей главе работы с применением термодинамического анализа, основанного на теории идеальных, регулярных растворов и двухзонной модели растворимости, получены следующие расчетные данные по двойным системам серебра:

1. Значения энергии смешения (Q_{12}) и степени ближнего порядка (σ_{12}) в системах серебра с более 80-ю элементами ПТ, которые позволили уточнить вид диаграмм состояния этих систем. Например, для положительных значений энергии смешения характерно отсутствие тесного взаимодействия между компонентами изучаемых систем. При определении степени взаимодействия в них применили критерий Джуроева – степень ближнего порядка, который позволил разграничить системы серебра с монотектическим типом взаимодействия и с полным его отсутствием в жидком и твердом состояниях. В результате были впервые построены полные диаграммы состояния малоизученных двойных систем Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W, Ag-Re и Ag-Os. ДС системы серебра с углеродом характеризуется отсутствием взаимодействия между компонентами как в жидком, так и в твердом состояниях, а на ДС других систем можно наблюдать промежуточный вид расслоения.
2. Значения первой (a_1) и второй (a_2) концентрационных границ в двухкомпонентных системах Ag-Sn (Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra), позволившие для большинства из указанных систем впервые определить максимальную растворимость элементов в серебре при кристаллизации.
3. Значения констант межчастичного взаимодействия (Q_1 и Q_2), которые позволили получить уравнения для расчета коэффициентов активности (f_i) и термодинамической активности компонентов (a_i), а также свободной энергии

Гиббса (ΔG) сплавов систем серебро-халькогены, результаты которых подтвердили существование области монотектического типа взаимодействия наряду с образованием химических соединений и механических смесей в ранее изученных системах Ag-S, Ag-Se, Ag₂Se-Se и Ag-Te и позволили впервые установить в них координаты критического распада гомогенного раствора на две гетерогенные фазы.

Следует отметить, что результаты, приведённые в третьей главе диссертации, могут быть рекомендованы для научной разработки технологий легирования, рафинирования, модифицирования и получения серебра и сплавов на его основе с востребованными показателями физических, механических, химических и технологических свойств. Например, в современной промышленности известен сплав серебра с медью и никелем различного состава, который широко применяют для изготовления медицинских инструментов, столовых приборов и приборов точной механики. Однако, применение этого сплава с известными составами в ювелирном деле, которое к настоящему времени в нашей республике еще более развилось по причинам востребованности изделий народного промысла, затрудняется из-за невысоких механических и литейных характеристик, что усложняет технологию получения готовых изделий в этой области.

Исходя из вышесказанного, четвертая глава работы посвящена изучению влияния цинка на серебро и сплав системы Ag-Cu-Ni с целью разработки оптимального состава ювелирного сплава, имеющего улучшенные характеристики физико-механических и технологических свойств.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ag-Ge-Tl, Cu-Ni-Zn И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag-Cu-Ni-Zn В ОБЛАСТИ БОГАТОЙ СЕРЕБРОМ

4.1. Исходные материалы, методика и результаты эксперимента

Исследование взаимодействия сплавов систем с участием серебра проводилось с применением микроструктурного и дифференциально-термического (ДТА) методов анализа с измерением жидкотекучести, твердости, прочности и удельного электросопротивления.

Для приготовления сплавов использовали серебро чистотой 99.99%, медь - М1 99.99%, никель - Н1 99.99%, цинк – Ц1 99.99%, кадмий – Кд0 99.99%, титан - ВТ1-0 99.9%, бор – Б1-0 99.99%, германий - Г1-0 99.99% и таллий - Тл1-0 99.99% (по массе), а также лигатуры собственного производства Cu-30%Zn, Cu-10%Cd, Cu-10%Ni, Cu-10%Ti, Cu-10% В и Cu-10% Р с температурами плавления 900, 900, 1150, 1000, 1020 и 850°C, соответственно. Шихтовка сплавов была произведена с учетом угара металлов.

Технология получения исследуемого сплава системы Ag-Cu-Ni-Zn разработана с учетом того, что вводимые никель, титан и бор являются тугоплавкими компонентами в серебре, поэтому вначале готовили лигатуру «медь-цинк-никель-кадмий-титан-бор», а затем уже с помощью этой лигатуры оптимизировали упомянутый сплав на основе серебра.

Лигатуры для легирования весом до 100 грамм готовили в плавильной индукционной печи РЭЛТЕК (рис. 4.1) с использованием графито-шамотного тигля. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Для предотвращения окисления расплава использовался порошок из графитного боя. В тигель загружали навески меди и лигатуру меди с никелем Cu-10%Ni и разогревали до температуры 1100-1160°C. После расплавления меди и лигатуры давали выдержку в 2 минуты. Затем расплав тщательно перемешивали графитовой мешалкой и последовательно вводили в него тугоплавкие компоненты шихты - титан и бор. Через 2 минуты расплав снова тщательно

перемешивали, и при температуре 1150°C производилось дополнительное его раскисление лигатурой Cu-10%P. В последнюю очередь вводили небольшими порциями расчетное количество меди с цинком и кадмием в виде лигатур Cu-30%Zn и Cu-10%Cd. При этом температура расплава снижалась на 45-65°C после их введения. Через 3 минуты расплав опять перемешивали и при температуре 950-975°C разливали в изложницы из стали, в которых получали слитки (чушки).



Рисунок 4.1 – Индукционная печь РЭЛТЕК

Сплав на основе серебра готовили следующим образом. В тигле индукционной печи (рис. 4.1) расплавляли расчетное (92.7% от общей массы шихты) количество серебра. После расплавления серебра в тигель загружали 7.8% от общей массы шихты лигатуру "медь-никель-цинк-кадмий-титан-бор". После расплавления лигатуры расплав тщательно перемешивали и разливали при температуре 950-975°C в подогретую до 700°C блок-ставку (опоку).

Использование лигатуры "медь-никель-цинк-кадмий-титан-бор" собственного производства для приготовления сплава [15-А] позволило снизить температуру заливки литейных форм с 1030 до 950-975°C, что значительно уменьшило объемную усадку сплава, сократило время заливки форм металлом и создало условия для направленной кристаллизации сплава.

Химический состав полученных сплавов (см. табл. 4.1) контролировался на рентгеновском флуоресцентном микроспектрометре «Спектротрикс»

производства Германии, а также взвешиванием до и после сплавления с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Таблица 4.1 – Химический состав медной лигатуры и серебряного сплава

Сплав	Легирующие элементы, %						
	Ni	Zn	Cd	Cu	Ti	B	Ag
Лигатура	13.35	12.17	0.018	ост.	0.025	0.017	-
Сплав	0.400	1.700	0.015	5.300	0.020	0.015	ост.

Для исследования микроструктуры и физико-механических свойств отливались образцы цилиндрической формы диаметром 10-16 мм и высотой 5-10 мм. Предварительно готовились микрошлифы. Образцы сплавов для удобства помещались в специальные изложницы и фиксировались полистиролом.

Как положено [67], образцы для микроструктурного анализа предварительно отшлифовывались и отполировывались на шлифовальном станке марки МР-2. После травления реактивами $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$, промывания и высушивания они подвергались анализу на микроскопе Биомед «ММР-2» при 100-200 кратном увеличении. На рисунке 4.2 приведены характерные микроструктуры серебра и сплавов систем серебро-медь, медь-никель-цинк и серебро-медь-никель-цинк-кадмий-титан-бор. Можно видеть, что микроструктура сплавов системы серебро-медь состоит из α -твердого раствора меди в серебре. А в сплаве медь-никель-цинк структура состоит из $\alpha + \beta$ -твердых растворов никеля и цинка в меди. В сплаве системы серебро-медь-никель-цинк-кадмий-титан-бор микроструктура является мелкокристаллической, т.е. после добавок титана и бора произошло измельчение структуры исходных сплавов. Это привело к повышению физико-механических (табл.4.4) и технологических (табл.4.5) свойств.

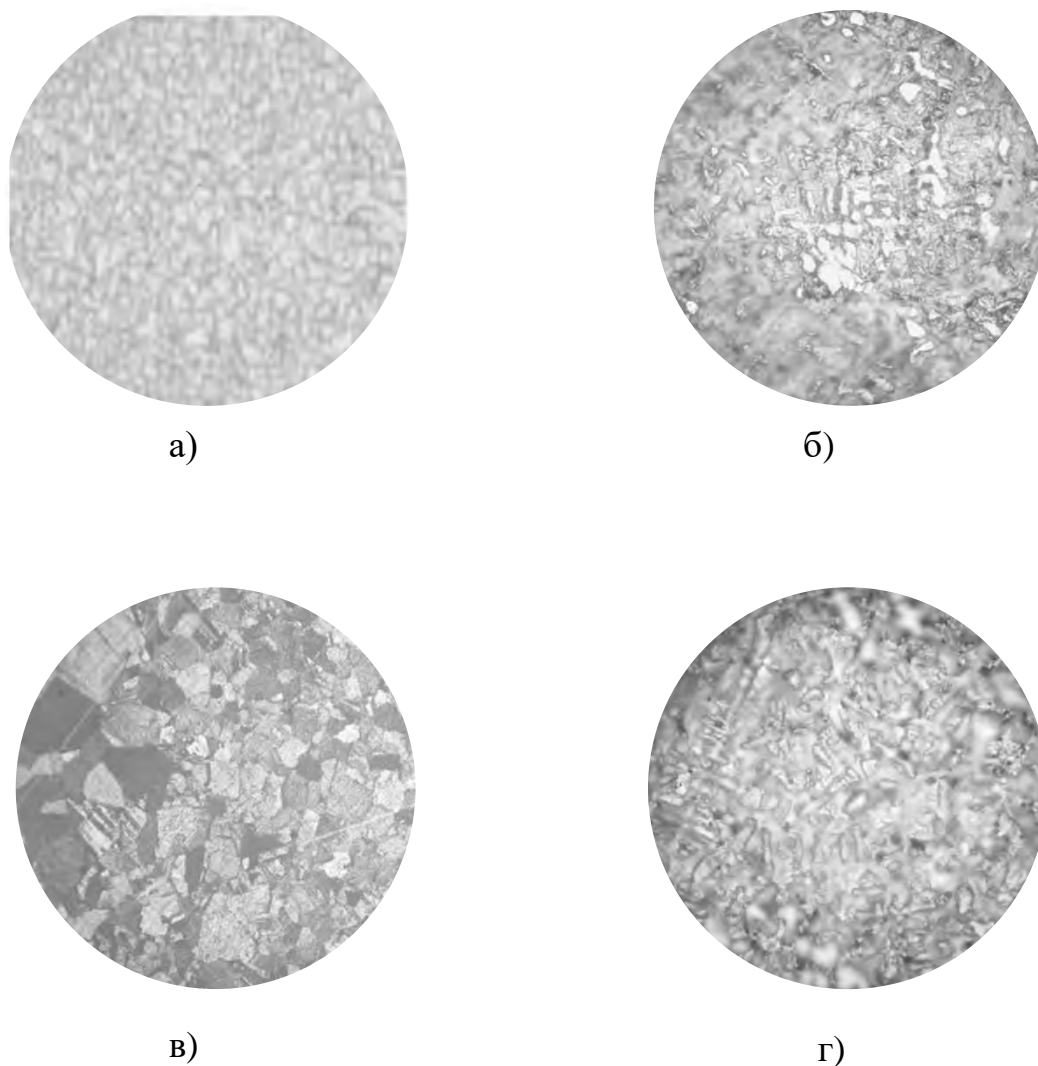


Рисунок 4.2 – Микроструктуры серебра и сплавов в литом состоянии, $\times 200$:

а) серебро (99.99% Ag) [лит.]; б) сплав марки CpM925 (92.5% Ag, 7.5% Cu);
в) лигатура на основе меди (Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B); г) сплав на основе серебра (Ag-
Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B)

Испытание образцов на физико-механические свойства проводили на приборе для измерения удельного электросопротивления С.А 6470N, разрывной машине Р-50 и установке «Motor-driven Rokwell-Brinell-Vickers Hadness Tester Manual» при различных нагрузках [67-70]. Результаты этих испытаний приведены в таблицах 4.2-4.4.

Таблица 4.2 – Влияние цинка на механические свойства серебра чистотой 99.99% (по массе)

№ п/п	Содержание Zn в % (по массе)	Твердость НВ, МПа	Прочность на растяжение σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %
1.	-	20.0	230	20
2.	0.50	21.5	238	21.5
3.	1.00	24.2	260	26.5
4.	1.50	26.6	330	26.0
5.	2.00	28.0	360	24.7

Таблица 4.3 – Влияние цинка на физико-механические свойства сплава марки СpM925 (92.5 % Ag + 7.5% Cu)

№ п/п	Содержание Zn в % (по массе)	Твердость НВ, МПа	Прочность на растяжение σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %	Прочность на разрыв σ_B , МПа	Электро-сопротивление, Ом/км	Удельное электро-сопротивление, Ом/мм ² ·м
1.	-	26.0	230	20.0	250	61.36	0.01650
2.	0.50	28.4	240	22.5	330	61.40	0.01680
3.	1.00	34.5	350	26.5	340	61.47	0.02670
4.	1.50	42.3	480	26.5	345	61.50	0.02672
5.	2.00	57.0	521	23.0	350	61.57	0.02675

Таблица 4.4 – Влияние цинка на механические свойства сплава марки СpМН (92.5 % Ag + 7.0% Cu + 0.5% Ni)

№ п/п	Содержание Zn в % (по массе)	Твердость НВ, МПа	Прочность на растяжение σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %
1.	-	72.5	652	25.0
2.	0.50	74.2	705.6	30.0
3.	1.00	78.4	706.5	35.0
4.	1.50	78.5	706.8	38.0
5.	2.00	78.5	706.5	37.0

Жидкотекучесть сплава системы Ag-Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B в соответствии с ГОСТ 16438-70 определили по спиральной пробе (рис. 4.2), заливаемой в металлические формы [71]. В наиболее распространенном варианте металл 1 заливается в форму через чашу-нарощалку 7, через сетку 2, стояк 3 и зумпф 4 и попадает в спиральный канал 5, имеющий форму трапеции высотой 8, шириной 8 сверху и 7 мм внизу. Небольшие выступы 6, нанесенные через 50 мм, облегчают измерение длины спирали. Спиральный канал позволяет получить длинные прутки в сравнительно небольших по габаритам формах. Отклонение длины пробы от среднего значения составляет около 8 %. При установке мерной чаши со стопором отклонения могут быть уменьшены до 3.5 %. В представленной работе жидкотекучесть определяли по результатам заливок трех проб при температуре 790°C и перегреве расплава на 25°C над ликвидусом. Полученное значение (табл. 4.5) длины спиральной пробы означает, что сплав системы Ag-Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B обладает высокой жидкотекучестью.

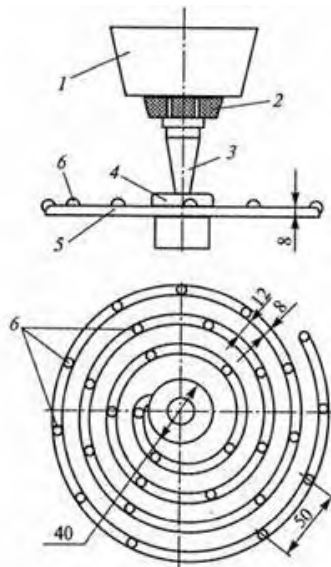


Рисунок 4.3 – Спиральная проба Самарина-Нехензди для определения жидкотекучести

Таблица 4.5 – Результаты определения жидкотекучести по спиральной пробе

Параметр	Длина спиральной пробы, мм			
	проба 1	проба 2	проба 3	среднее значение
Жидкотекучесть	508	513	515	512

Для определения температур плавления разрабатываемых легкоплавких сплавов системы Ag-Ge-Tl и фазовых превращений в ней проводили дифференциально-термический анализ образцов. С этой целью на кафедре «Металлургия» ТТУ была собрана комплексная экспериментальная установка, с помощью которой стало возможным определить температуру фазовых переходов [72]. Для измерения температуры нами использована хромель-алюмелевая термопара, которая обладает очень большой термоэлектродвижущей силой (ТЭДС) и довольно устойчива в отношении окисления. Её ТЭДС находится почти в прямолинейной зависимости от температуры, что является очень важным для получения более точных результатов простой записи кривых нагрева и охлаждения металлов и их сплавов. Кривые нагревания и охлаждения снимались на образцах с повторным переплавом. Температура для построения ДС изучаемой системы определялась по кривым охлаждения (см.рис. 4.4).

Для регистрации данных использовали универсальный цифровой прибор «UNI-T/UT71» с программным обеспечением. Результаты анализов обрабатывались на ЭВМ с помощью программы «Sigma Plot». В процессе экспериментов нами были учтены методические особенности проведения термического анализа, описанные в работах [72-73].

4.2. Обсуждение результатов экспериментальных исследований

Любые экспериментальные результаты должны иметь в основе теоретическое обоснование, иначе они не могут быть применены на практике. В нашем случае наиболее достоверным подтверждением полученных и описанных в работе исследуемых данных являются фазовые равновесия на диаграммах состояния двойных и тройных систем с участием серебра, меди, никеля, цинка и кадмия. На рисунках 4.5 и 4.6 приведены двойные [18-21] и тройные диаграммы состояния систем Ag-Cu, Ag-Zn, Ag-Ni, Ag-Cd, Cu-Zn, Cu-Ni, Cu-Cd и Cu-Zn-Ni.

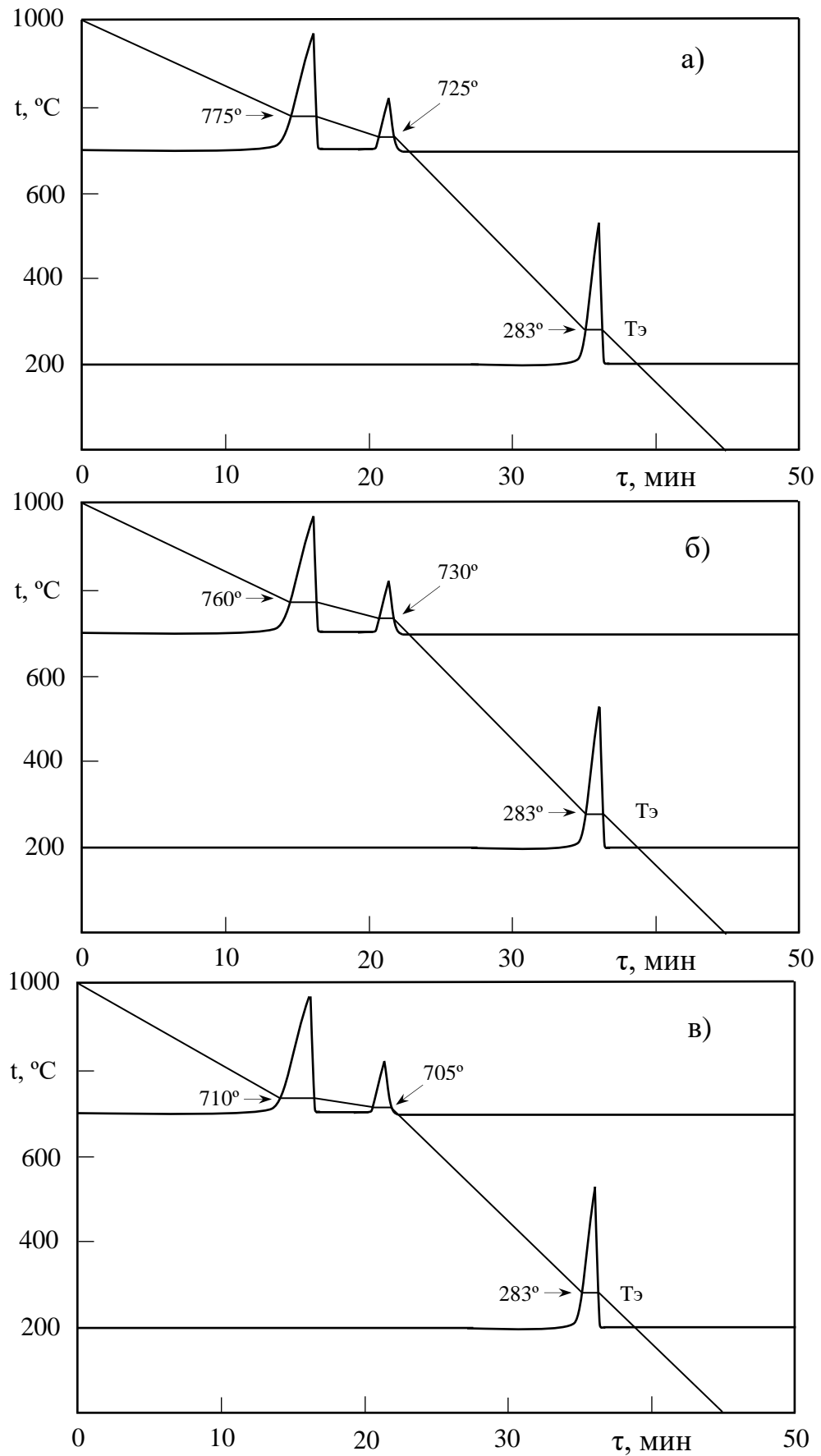


Рисунок 4.4 – Термограммы для сплавов системы Ag-Ge-Tl:

- а) с содержанием 50 % ат. Ag, 25 % ат. Ge, 25 % ат. Tl;
- б) с содержанием 25 % ат. Ag, 50 % ат. Ge, 25 % ат. Tl;
- в) с содержанием 25 % ат. Ag, 25 % ат. Ge, 50 % ат. Tl.

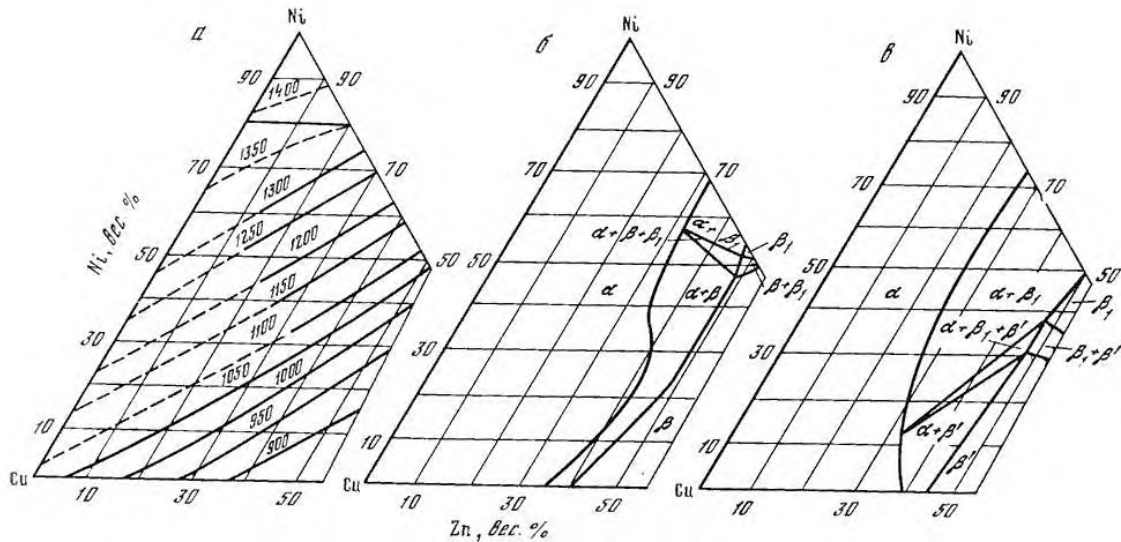


Рисунок 4.6 – Тройные диаграммы состояния системы Cu-Zn-Ni [74]

Можно видеть, что на всех двойных диаграммах состояния (рис. 4.5) характерной общностью является образование α -твердых растворов в области промышленно важных сплавов. Такой факт провоцирует в исследуемом нами сплаве на основе серебра, легированном добавками из указанных систем, твердорастворное упрочнение фаз, согласно закону Н.С.Курнакова [3]. Аналогичное положение занимают и фазовые превращения в тройной системе Cu-Zn-Ni (рис. 4.6), которая состоит из соответствующих вышеуказанных двойных систем, где происходит миграция подобного упрочнения в получаемые трехкомпонентные сплавы. Таким образом, основной структурообразующей фазой в многокомпонентном сплаве системы Ag-Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-V является твердый раствор легирующих её компонентов. Этим можно объяснить влияние меди, цинка, никеля и кадмия на повышение механических свойств серебра. Однако, если произвести поэтапное легирование серебра металлическим никелем, судя по диаграмме состояния Ag-Ni (рис. 4.5), такого эффекта не произойдет в силу малой растворимости никеля в серебре. Поэтому получение лигатуры на основе меди (с участием цинка и никеля), с которой он образует неограниченную растворимость в жидком и твердом состояниях (рис. 4.5), и в итоге за счет которой улучшается растворимость его (никеля) в серебре, является целесообразным.

Получение мелкозернистой структуры (см. рис. 4.2, г) способствует также повышению механических свойств. С этой целью сплав на основе серебра был модифицирован титаном и бором, относящимися к модификаторам первого и второго родов, соответственно. Введение модификаторов может не только измельчить зерно, но и изменить количество и характер распределения жидкой фазы по границам зёрен, что способствует получению более плотных отливок со сниженным объемом брака.

Диаграммы состояния также дают полную картину по предопределению технологических свойств литейных сплавов. В нашем случае мы имеем возможность улучшить жидкотекучесть исследуемого сплава добавками, которые образуют с ним фазы с узким интервалом температур кристаллизации. Таковыми, согласно двойным диаграммам состояния, оказались медь, цинк, кадмий, никель (рис. 4.5). Сплавы серебра, как и сплавы меди, при добавке этих компонентов кристаллизуются в узком интервале температур, поэтому обладают высокой жидкотекучестью (табл. 4.5) и дают концентрированную усадочную раковину, что придает им высокую плотность. В литом состоянии эти сплавы имеют структуру α -твердого раствора (см. рис. 4.2, б и в).

4.3. Разработка легкоплавких составов сплавов, предназначенных для пайки серебросодержащих изделий

Сплавы серебра с германием обладают хорошими литейными свойствами. Применяют эвтектические составы этих сплавов в качестве припоев в электротехнике и ювелирном деле в силу повышенных физико-механических свойств (электропроводность и прочность) [70]. Для создания новых легкоплавких составов сплавов на основе серебра с германием используется дополнительное легирование. Таким легирующим компонентом в данном случае является таллий, который образует как с серебром, так и с германием легкоплавкие эвтектические сплавы [18-21].

Анализ справочной литературы показал [18-21], что двойные диаграммы состояния систем Ag-Ge, Ag-Tl и Ge-Tl построены. В системе Ag-Ge наблюдается эвтектическое превращение при температуре 651°C и содержании 24.5% (ат.) германия. В твердом состоянии максимальная растворимость Ge в Ag составляет 10.0 % (ат.). Серебро с таллием образует диаграмму состояния с эвтектикой, которая плавится при 291°C и содержании 97.7 % (ат.) таллия [18]. Указывается на ретроградную растворимость таллия в серебре в твердом состоянии при температуре 550°C. Растворимость Tl в твердом Ag при температуре эвтектики составляет 5.1 % (ат.), а максимальная – при 500-600°C около 7.5% (ат.). Диаграмма фазового равновесия системы Ge-Tl представляет собой простую эвтектическую систему без взаимной растворимости компонентов и образования промежуточных фаз. Эвтектическая точка почти вырожденная (0.04% (ат.) Ge) и смещена к точке плавления таллия.

Трехкомпонентная система Ag-Ge-Tl не изучена [59, 75]. Моделью тройной системы является трехгранная призма, опирающаяся на равносторонний треугольник. Верхняя часть призмы является поверхностью ликвидуса. В тройной системе, где все три компонента неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии, поверхность ликвидуса имеет наиболее простой вид – это поверхность чечевицеобразного зерна, обрезанного с трех сторон. В нашем случае эта поверхность оказывается сложной, состоящей из нескольких пересекающихся между собой поверхностей, поэтому изучение тройной системы Ag-Ge-Tl представляет определенные методические трудности.

Применение математических методов планирования экспериментов [76-97], позволяющих уменьшить материальные затраты и получить требуемые результаты, было предложено Шеффе [78]. Нами для построения поверхности ликвидуса системы Ag-Ge-Tl математическая модель и формулы для расчета коэффициентов выводились аналогично работам [81-82].

Была выбрана модель четвертой степени для трехкомпонентной системы:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 +$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j^2 x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} \beta_{ijkl} x_i x_j x_k x_l,$$

где y – свойство системы, т.е. температура плавления; β_i , β_{ij} , γ_{ij} , δ_{ij} и β_{ijk} – коэффициенты регрессии и x_i , x_j и x_k – число компонентов.

По результатам определения температуры плавления сплавов рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии из следующих соотношений:

$$\beta_1 = y_1 = 961;$$

$$\beta_2 = y_2 = 938;$$

$$\beta_3 = y_3 = 304;$$

$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 = 630;$$

$$\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3 = 190;$$

$$\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3 = 756;$$

$$\gamma_{12} = 8/3 (-y_1 + 2y_{1112} - 2y_{1222} + y_2) = -1192;$$

$$\gamma_{13} = 8/3 (-y_1 + 2y_{1113} - 2y_{1333} + y_3) = -258.667;$$

$$\gamma_{23} = 8/3 (-y_2 + 2y_{2223} - 2y_{2333} + y_3) = -1264;$$

$$\delta_{12} = 8/3 (-y_1 + 4y_{1112} - 6y_{12} + 4y_{1222} - y_2) = -1501.33;$$

$$\delta_{13} = 8/3 (-y_1 + 4y_{1113} - 6y_{13} + 4y_{1333} - y_3) = -706.667;$$

$$\delta_{23} = 8/3 (-y_2 + 4y_{2223} - 6y_{23} + 4y_{2333} - y_3) = -733.3333;$$

$$\beta_{1123} = 32 (3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + 8/3 (6y_1 - y_2 - y_3) - 16 (y_{12} + y_{13}) - 16/3 (5y_{1112} + 5y_{1113} - 3y_{1222} - 3y_{1333} - y_{2223} - y_{2333}) = 7264;$$

$$\beta_{1223} = 32 (3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + 8/3 (6y_2 - y_1 - y_3) - 16 (y_{12} + y_{23}) - 16/3 (5y_{1222} + 5y_{2223} - 3y_{1112} - 3y_{2333} - y_{1113} - y_{1333}) = -6104;$$

$$\beta_{1233} = 32 (3y_{1233} - y_{1123} - y_{1233}) + 8/3 (6y_3 - y_1 - y_2) - 16 (y_{13} + y_{23}) - 16/3 (5y_{1333} + 5y_{2333} - 3y_{1113} - 3y_{2223} - y_{1112} - y_{1222}) = -2749.333333.$$

Матрица планирования и результаты экспериментальных данных (см. табл. 4.6) по двойным диаграммам состояния, составляющих систему Ag-Ge-Tl, брались из данных рисунка 4.7. Температуры плавления сплавов, лежащих в

центре концентрационного треугольника (рис. 4.7), определены по данным термического анализа [73].

Таким образом, модель четвертой степени для поверхности ликвидуса системы серебро-германий-таллий по данным таблицы 4.6 имеет вид:

$$y = 961x_1 + 938x_2 + 304x_3 - 630x_1x_2 + 190x_1x_3 + 756x_2x_3 - 1192x_1x_2(x_1 - x_2) - 258.667x_1x_3(x_1 - x_3) - 1264x_2x_3(x_2 - x_3) - 1501.33x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 706.667x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 733.33x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 7264x_1^2x_2x_3 - 6104x_1x_2^2x_3 - 2749.33x_1x_2x_3^2, \quad (4.1)$$

где x_1 , x_2 и x_3 – содержание в сплавах Ag, Ge и Tl в атомных долях.

Полученное уравнение регрессии (4.1) позволяет не только предсказывать температуру начала кристаллизации сплавов данной системы без дополнительных экспериментов, но и определять области, линии и точки фазовых равновесий.

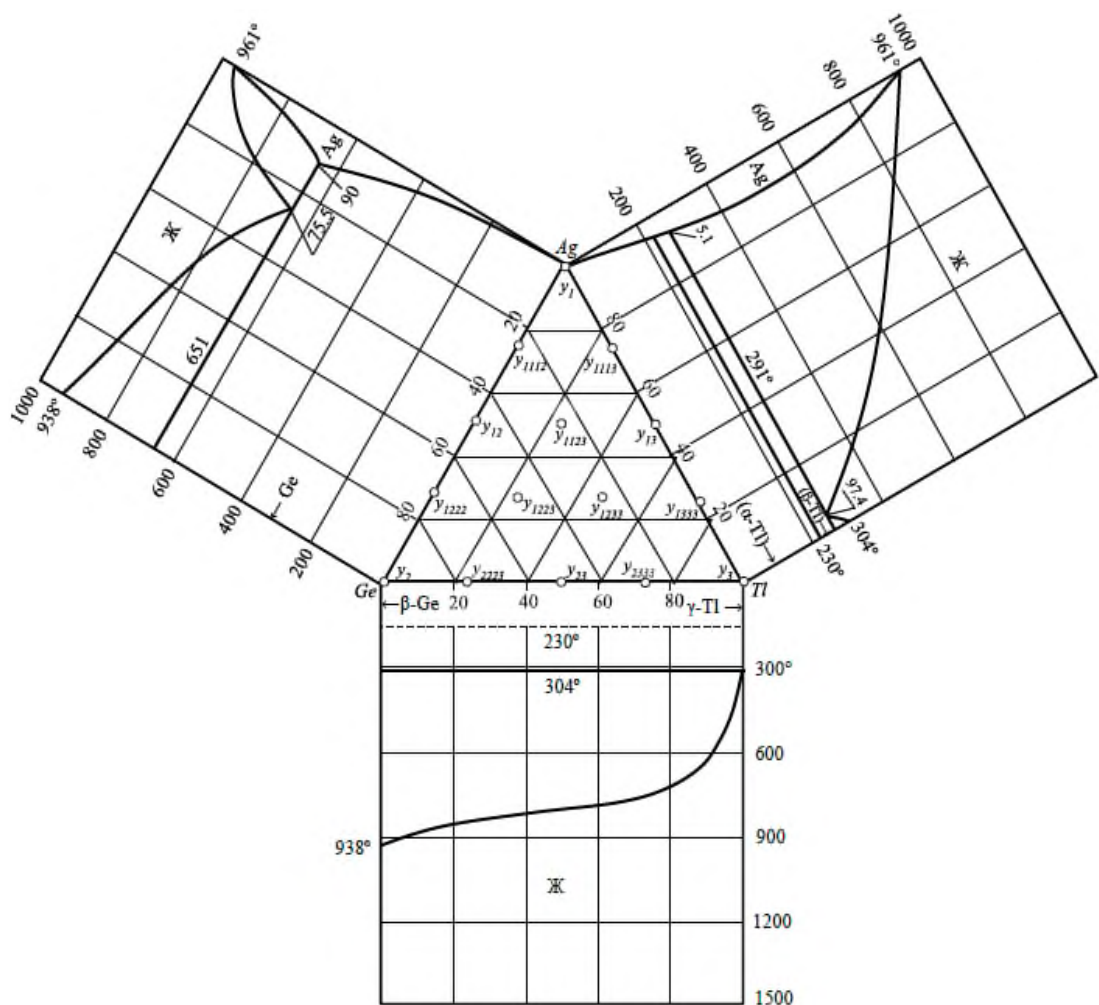


Рисунок 4.7 – Развёртка тройной системы Ag-Ge-Tl

Таблица 4.6 – Матрица планирования и результаты эксперимента системы Ag-Ge-Tl

№/№ п/п	Код сплава	Состав сплавов						Температура ликвидуса, °C
		в кодовом масштабе, доли единиц			в натуральном выражении ат.%			
		x ₁	x ₂	x ₃	Ag	Ge	Tl	
1.	y ₁	1.0	0.0	0.0	100	0	0	961
2.	y ₂	0.0	1.0	0.0	0	100	0	938
3.	y ₃	0.0	0.0	1.0	0	0	100	304
4.	y ₁₂	0.5	0.5	0.0	50	50	0	792
5.	y ₁₃	0.5	0.0	0.5	50	0	50	680
6.	y ₂₃	0.0	0.5	0.5	0	50	50	810
7.	y ₁₁₁₂	0.75	0.25	0.00	75	25	0	655
8.	y ₁₂₂₂	0.25	0.75	0.00	25	75	0	867
9.	y ₁₁₁₃	0.75	0.00	0.25	75	0	25	775
10.	y ₁₃₃₃	0.25	0.00	0.75	25	0	75	495
11.	y ₂₂₂₃	0.00	0.75	0.25	0	75	25	840
12.	y ₂₃₃₃	0.00	0.25	0.75	0	25	75	760
13.	y ₁₁₂₃	0.50	0.25	0.25	50	25	25	765
14.	y ₁₂₂₃	0.25	0.50	0.25	25	50	25	745
15.	y ₁₂₃₃	0.25	0.25	0.50	25	25	50	720

Для геометрического представления полученной поверхности ликвидуса строили изотермы ликвидуса через каждые 50°С (две линии ликвидуса через 25°С, см. рис. 4.8).

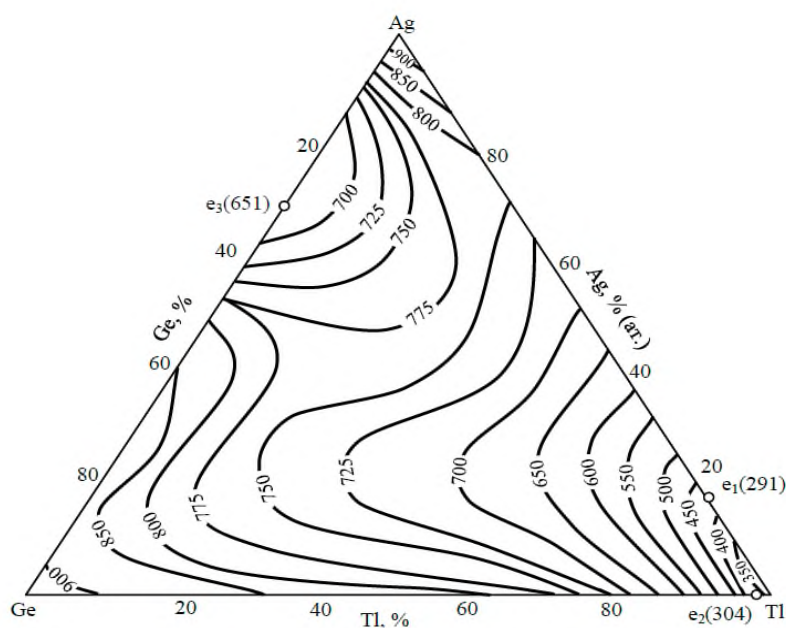


Рисунок 4.8 – Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ag-Ge-Tl

Полученная проекция системы (рис. 4.8) хорошо передаёт геометрический образ поверхности ликвидуса. На ней изображены температуры плавления всех тройных сплавов. Однако, требуемую для нас информацию о координатах образования тройных эвтектических составов этот метод не позволил выявить. В связи с этим, для определения координат тройных эвтектик был применен метод компьютерного моделирования построением пространственной трехмерной модели Т-х-у диаграммы тройной системы Ge-Ag-Tl, представленной в 3D модели реальной системы в соответствии с основными принципами геометрической термодинамики (правилами фаз и соприкасающихся пространств состояний).

4.4. Построение 3D модели Т-х-у диаграммы для тройной системы Ge-Ag-Tl

Целью данной работы явилось построение Т-х-у диаграммы тройной системы Ge-Ag-Tl для визуализации и уточнения протекающих в ней физико-химических процессов. Данные для расчета модели Т-х-у диаграммы тройной системы Ge-Ag-Tl приведены на рисунке 4.7.

Модель разрабатывалась для низкотемпературной части фазовой диаграммы: при её построении учитывалось образование одной низкотемпературной полиморфной модификации таллия, равной 230°C.

Исходя из строения двойных диаграмм состояния систем Ag-Ge, Ag-Tl и Ge-Tl на линиях ликвидуса и солидуса при температурах 651 °C, 291 °C и 304 °C соответственно (рис.4.7) образуются точки минимума, которые способствуют образованию тройной эвтектической точки.

На основе данных о строении бинарных систем (рис. 4.7) и поверхностей ликвидуса (рис. 4.8) при помощи программы «Конструктор фазовых диаграмм» (разработка СККМ ИФМ СО РАН) [98-100] была построена Т-х-у диаграмма тройной системы Ge-Ag-Tl (А-В-С) (рис. 4.9-4.13) с учетом одной низкотемпературной полиморфной модификации таллия С1.

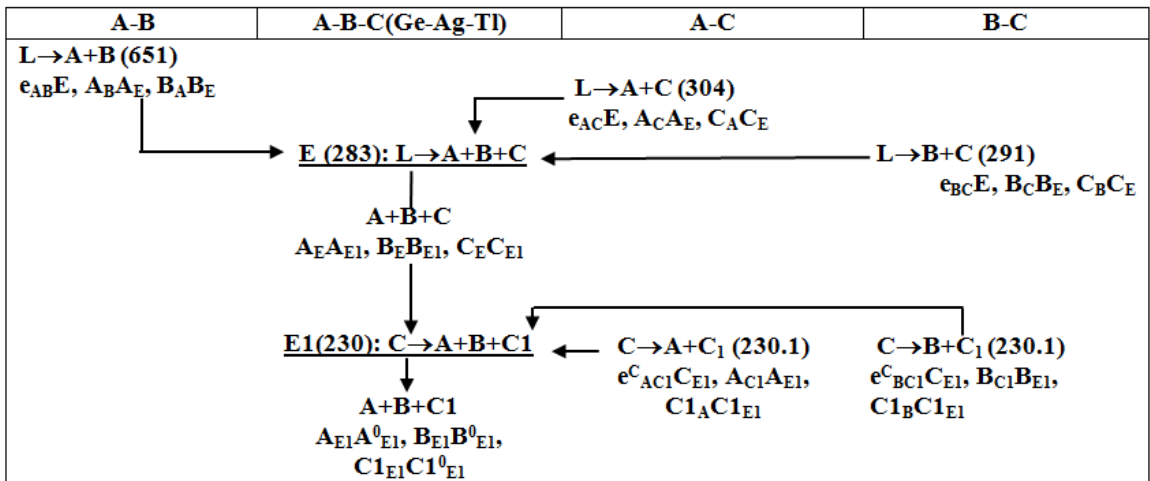


Рисунок 4.9 – Схема фазовых состояний (модернизированная схема фазовых реакций) с двумя эвтектоидными превращениями в системе Ge-Ag-Tl

Можно видеть (рис. 4.9-4.11), что аллотропии таллия проявляется в виде двух эвтектоидных реакций $C \rightarrow A+C1$ в системе с Ge и реакции $C \rightarrow B+C1$ в системе с Ag. Фазовые области, связанные с полиморфизмом, значительно усложняют строение фазовой диаграммы (рис. 4.10), а использование прототипа (рис. 4.11) дает возможность отобразить их более наглядно.

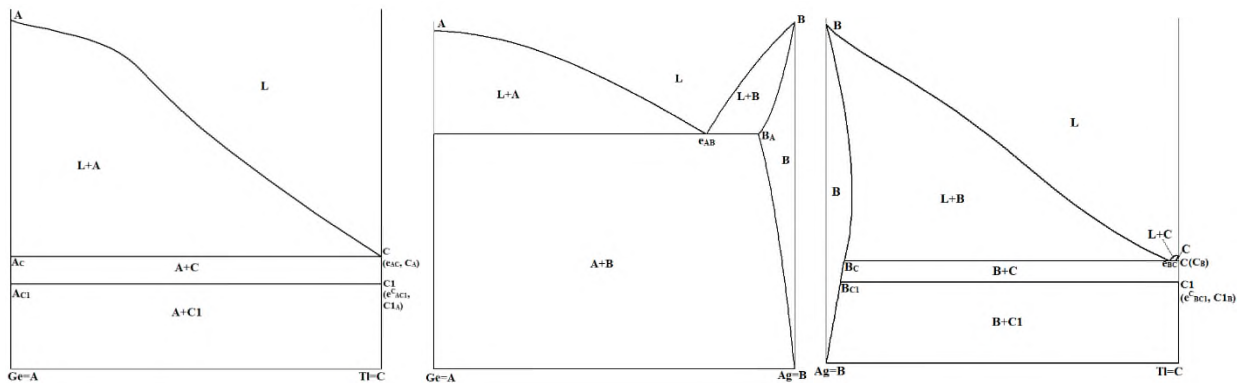


Рисунок 4.10 – Бинарные ограничения Т-х-у диаграммы Ge-Ag-Tl (A-B-C)

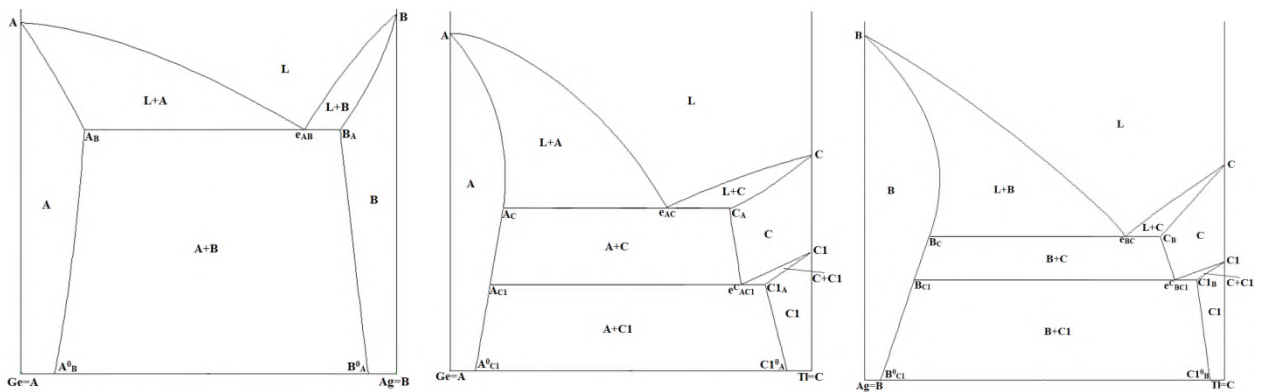


Рисунок 4.11 – Бинарные прототипы Т-х-у диаграммы Ge-Ag-Tl (A-B-C)

Из-за вырожденности линий солидуса и сольвуса не только компонента С (П), на 3D модели реальной системы в точке С также находятся точки C_A , C_B , e_{AC} , e_{AC1}^C . В точке C1 - $C1_A$, C_{E1} , e_{BC1}^C , $C1_B$, $C1_{E1}$. На x-y проекции диаграммы в точке С - C_A , C_B , e_{AC} , e_{AC1}^C , C1, $C1_A$, C_{E1} , e_{BC1}^C , $C1_B$, $C1_{E1}$, $C1_A^0$, $C1_{E1}^0$, $C1_B^0$.

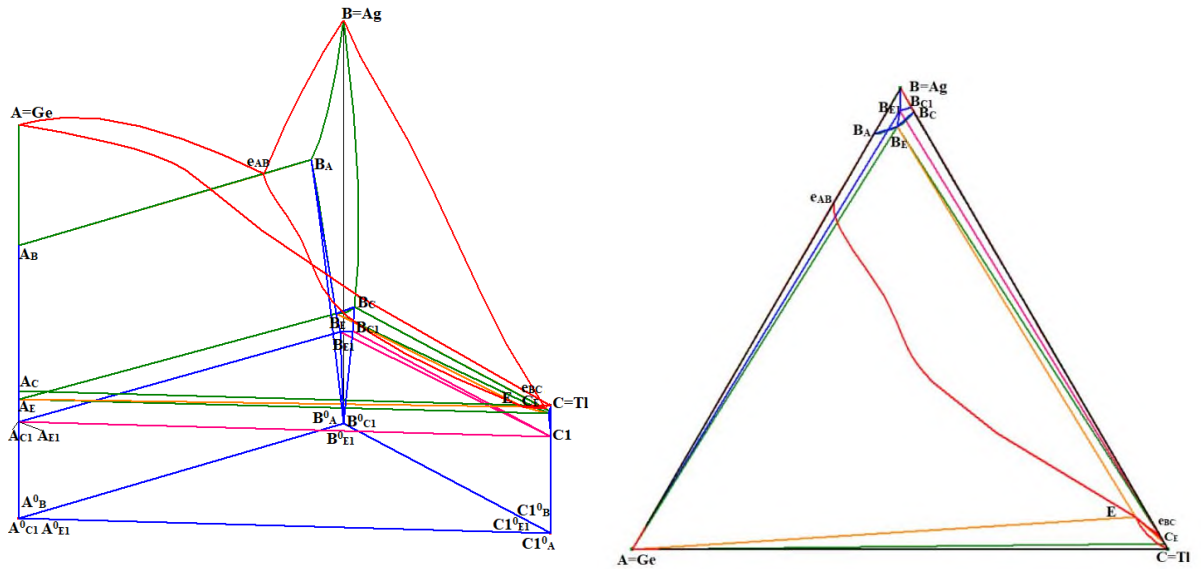


Рисунок 4.12 – 3D модель T-x-y диаграммы Ge-Ag-Tl (слева) - С (C_A , C_B , e_{AC} , e_{AC1}^C), C1 ($C1_A$, C_{E1} , e_{BC1}^C , $C1_B$, $C1_{E1}$). Ее x-y проекция (справа) – С (C_A , C_B , e_{AC} , e_{AC1}^C , C1, $C1_A$, C_{E1} , e_{BC1}^C , $C1_B$, $C1_{E1}$, $C1_A^0$, $C1_{E1}^0$, $C1_B^0$)

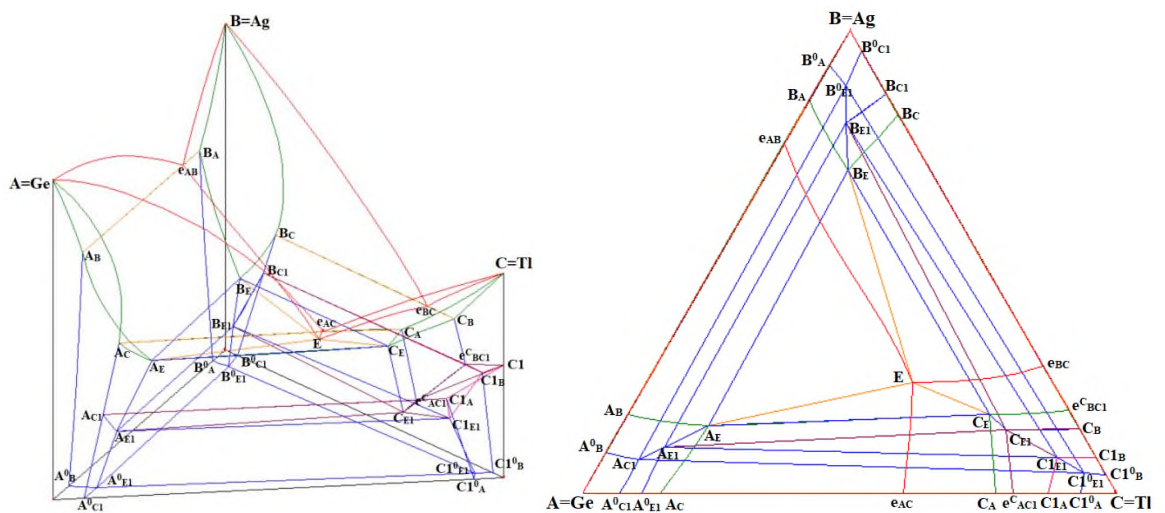


Рисунок 4.13 – 3D модель прототипа T-x-y диаграммы Ge-Ag-Tl (слева) и ее x-y проекция (справа)

Диаграмма строится по 36 базовым точкам (табл. 4.7), состоит из 47 поверхностей (табл. 4.8) [3 ликвидуса, 3 солидуса, 2 трансуса, 21 линейчатая поверхность, 8 горизонтальных симплексов] и 21 фазовой области (4

однофазные области, 3 двухфазные области с расплавом, 6 двухфазных областей без расплава, 3 трехфазные области с расплавом, 4 трехфазные области без расплава).

Таблица 4.7 – Координаты базовых точек диаграммы Ge-Ag-Tl

№	Точка	z_1	z_2	z_3	T	№	Точка	z_1	z_2	z_3	T
1	A	1	0	0	938	19	C_{E1}	0	0	1	230
2	B	0	1	0	961	20	C₁	0	0	1	230
3	C	0	0	1	304	21	A_{C1}	1	0	0	230
4	e_{AC}	0	0	1	304	22	C_{1A}	0	0	1	230
5	e_{BC}	0	0.025	0.975	291	23	B_{C1}	0	0.959	0.041	230
6	e_{AB}	0.245	0.755	0	651	24	C_{1B}	0	0	1	230
7	E	0.025	0.075	0.9	283	25	B_{E1}	0.025	0.952	0.023	230
8	A_B	1	0	0	651	26	A_{E1}	1	0	0	230
9	B_A	0.1	0.9	0	651	27	C_{1E1}	0	0	1	230
10	A_C	1	0	0	304	28	A⁰_{E1}	1	0	0	0
11	C_A	0	0	1	304	29	B⁰_{E1}	0	1	0	0
12	B_C	0	0.95	0.05	291	30	C⁰_{E1}	0	0	1	0
13	C_B	0	0	1	291	31	C⁰_A	0	0	1	0
14	A_E	1	0	0	283	32	C⁰_B	0	0	1	0
15	B_E	0.048	0.916	0.036	283	33	B⁰_A	0	1	0	0
16	C_E	0	0.013	0.987	283	34	B⁰_{C1}	0	1	0	0
17	e^C_{AC1}	0	0	1	230	35	A⁰_B	1	0	0	0
18	e^C_{BC1}	0	0	1	230	36	A⁰_{C1}	1	0	0	0

Результаты ДТА показали, что кривые охлаждения тройного сплава с образованием двойной и тройной эвтектик, состоящих из числа компонентов системы Ag-Ge-Tl, указывают на проявление трех термических эффектов: выделение первичных кристаллов; выделение двойной и тройной эвтектик. Можно видеть (табл. 6), что тройные эвтектики образуются во всех тройных сплавах, кристаллизующихся при температурах 230 и 283°C. Природа первичных кристаллов и двойной эвтектики зависит от того, в какой области области диаграммы будет находиться концентрационная точка сплава. Сплавы,

отвечающие точкам E, В_E и В_{E1} состоят из тройных эвтектик. В этой системе это самый легкоплавкий сплав. Процесс кристаллизации в них начнется при температурах 230 и 283°С с одновременным выделением кристаллов всех трех компонентов.

Таблица 4.8 – Поверхности геометрических линий в системе Ge-Ag-Tl

№	Обозначение поверхности	Контур поверхности	№	Обозначение поверхности	Контур поверхности
Ликвидус-Солидус					
1	q _A	Ae _{AB} Ee _{AC}	4	s _A	AA _B A _E A _C
2	q _B	Be _{AB} Ee _{BC}	5	s _B	BB _A B _E B _C
3	q _C	Ce _{AC} Ee _{BC}	6	s _C	CC _A C _E C _B
Трансус					
7	t ^q _{C1}	C1e ^C _{CB1} C _{E1} e ^C _{AC1}	8	t ^s _{C1}	C1C1 _B C1 _{E1} C1 _A
Сольвус					
9	v _{AB}	A _B A _E A _{E1} A ⁰ _{E1} A ⁰ _B	14	v _{BC1}	B _{C1} B _{E1} B ⁰ _{E1} B ⁰ _{C1}
10	v _{AC}	A _C A _{C1} A _{E1} A _E	15	v _{CA}	C _A C _E C _{E1} e ^C _{AC1}
11	v _{AC1}	A _{C1} A _{E1} A ⁰ _{E1} A ⁰ _{C1}	16	v _{CB}	C _B C _E C _{E1} e ^C _{BC1}
12	v _{BA}	B _A B _E B _{E1} B ⁰ _{E1} B ⁰ _A	17	v _{C1A}	C1 _A C1 _{E1} C1 ⁰ _{E1} C1 ⁰ _A
13	v _{BC}	B _C B _E B _{E1} B _{C1}	18	v _{C1B}	C1 _B C1 _{E1} C1 ⁰ _{E1} C1 ⁰ _B
Линейчатые поверхности					
19	q ^r _{AB}	A _B A _E Ee _{AB}	30	s ^r _{AC1}	A _{C1} A _{E1} C1 _{E1} C1 _A
20	q ^r _{BA}	B _A B _E Ee _{AB}	31	q ^r _{BC1}	B _{C1} B _{E1} C _{E1} e ^C _{BC1}
21	s ^r _{AB}	B _A B _E A _E A _B	32	q ^r _{C1B}	C1 _B C1 _{E1} C _{E1} e ^C _{BC1}
22	q ^r _{AC}	A _C A _E Ee _{AC}	33	s ^r _{BC1}	B _{C1} B _{E1} C1 _{E1} C1 _B
23	q ^r _{CA}	C _A C _E Ee _{AC}	34	v ^r _{AB (EE1)}	A _E B _E B _{E1} A _{E1}
24	s ^r _{AC}	A _C A _E C _E C _A	35	v ^r _{AC (EE1)}	A _E C _E C _{E1} A _{E1}
25	q ^r _{BC}	B _C B _E Ee _{BC}	36	v ^r _{BC (EE1)}	B _E C _E C _{E1} B _{E1}
26	q ^r _{CB}	C _B C _E Ee _{BC}	37	v ^r _{AB (E1⁰)}	A _{E1} B _{E1} B ⁰ _{E1} A ⁰ _{E1}
27	s ^r _{BC}	C _B C _E B _E B _C	38	v ^r _{AC1 (E1⁰)}	A _{E1} C _{E1} C ⁰ _{E1} A ⁰ _{E1}
28	q ^r _{AC1}	A _{C1} A _{E1} C _{E1} e ^C _{AC1}	39	v ^r _{BC1 (E1⁰)}	B _{E1} C _{E1} C ⁰ _{E1} B ⁰ _{E1}
29	q ^r _{C1A}	C1 _A C1 _{E1} C _{E1} e ^C _{AC1}			
Горизонтальные симплексы					
40	h ^E _{ABC}	A _E B _E C _E	44	h ^{E1} _{ABC1}	A _{E1} B _{E1} C _{E1}
41	h _{ABE}	A _E B _E E	45	h _{ABE1}	A _{E1} B _{E1} E1
42	h _{ACE}	A _E C _E E	46	h _{AC1E1}	A _{E1} C _{E1} E1
43	h _{BCE}	B _E C _E E	47	h _{BC1E1}	B _{E1} C _{E1} E1

Практическое применение результатов моделирования свойств тройной системы Ge-Ag-Tl состоит в экономии средств на проведение реальных

экспериментов, а также в более качественной визуализации проводимых опытов.

Таким образом, полученные базовые точки сплавов системы Ag-Ge-Tl, среди которых можно видеть координаты легкоплавких сплавов (табл. 4.7 и 4.8), необходимы для разработки составов припоев, используемых для пайки серебродержащих изделий в различных отраслях народного хозяйства.

Заключение по четвертой главе

1. При разработке составов промежуточных сплавов систем Ag-Ge-Tl, Cu-Ni-Zn и оптимизации составов сплавов системы Ag-Cu-Ni-Zn в области богатой серебром исследование взаимодействия компонентов сплавов указанных систем проводилось с применением микроструктурного и дифференциально-термического методов анализа с измерением жидкотекучести, твердости, прочности и удельного электросопротивления.
2. Для приготовления сплавов использовали серебро чистотой 99.99%, медь - М1 99.99%, никель - Н1 99.99%, цинк – Ц1 99.99%, кадмий – Кд0 99.99%, титан - ВТ1-0 99.9%, бор – Б1-0 99.99%, германий - Г1-0 99.99% и таллий - Тл1-0 99.99% (по массе), а также лигатуры собственного производства Cu-30%Zn, Cu-10%Cd и Cu-10%Ni.
3. Использование лигатуры "Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B" собственного производства для приготовления исследуемого сплава позволило снизить температуру заливки литейных форм с 1030 до 950-975°C, что значительно уменьшило объемную усадку сплава, сократило время заливки форм металлом и создало условия для его направленной кристаллизации.
4. Характерные микроструктуры сплава системы Ag-Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-B, полученные в результате анализа, показали их мелкокристалличность после добавок титана и бора, что привело к повышению его физико-механических и технологических свойств.

5. Установлено, что основной структурообразующей фазой в многокомпонентном сплаве системы Ag-Cu-Ni-Zn-Cd-Ti-V является твердый раствор легирующих её компонентов. Этим объясняется влияние меди, цинка, никеля и кадмия на повышение механических и технологических свойств серебра согласно закону Н.С.Курнакова.
6. Применением математических методов планирования экспериментов была выбрана модель четвертой степени для изучения тройной системы Ag-Ge-Tl с целью разработки легкоплавких составов сплавов, предназначенных для пайки серебросодержащих изделий. По результатам определения температур плавления сплавов рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, которое позволило не только предсказывать температуру начала кристаллизации сплавов данной системы без дополнительных экспериментов, но и определить области, линии и точки фазовых равновесий. Это дало возможность построить проекцию поверхности ликвидуса тройной системы Ag-Ge-Tl, которая хорошо передаёт геометрический образ поверхности ликвидуса. На ней изображены температуры плавления всех тройных сплавов. Температуры плавления сплавов, лежащих в центре концентрационного треугольника, определены по данным термического анализа.
7. Для определения координат тройных эвтектик был применен метод компьютерного моделирования построением пространственной трехмерной модели T-x-y диаграммы тройной системы Ge-Ag-Tl, представленной в 3D модели реальной системы в соответствии с основными принципами геометрической термодинамики (правилами фаз и соприкасающихся пространств состояний).
8. Практическое применение результатов моделирования свойств тройной системы Ge-Ag-Tl состоит в экономии средств на проведение реальных экспериментов, а также в более качественной визуализации проводимых опытов.

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты исследования:

1. Проведена систематизация видов взаимодействия серебра с 90-ами элементами ПТ и установлено, что к настоящему времени построено всего 56 диаграмм состояния двойных систем серебро-элементы ПТ, что составило 62 %, а 38% - ещё предстоит изучить и построить.

2. Установлен тип взаимодействия в ранее неизученных и малоизученных двойных системах серебра с применением прогностических критериев В.М. Воздвиженского, В.П. Гладышева, Л.С. Даркена, Р.В. Гурри, У. Юм-Розери, Б.Мотта, Х. Джонса, Л.К. Полинга, А.Р. Миедемы, О. Кубашевского, И.Х. Гильдебранда и др.

3. Впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых, разноимённых частиц и степень ближнего порядка) серебра с элементами ПТ Д.И.Менделеева, что позволило рассчитать и впервые построить полные ДС для 11 двойных систем Ag-C, Ag-B, Ag-Cs, Ag-Fr, Ag-V, Ag-Nb, Ag-Mo, Ag-Ru, Ag-Ta, Ag-W и Ag-Re.

4. Впервые определены термодинамические свойства (константы межчастичного взаимодействия, активность и энергия Гиббса) при температуре монотектического распада жидких сплавов систем Ag-S, Ag-Se, Ag₂Se-Se, Ag-Te из их построенных двойных ДС и установлены в них координаты критического распада гомогенного раствора на две гетерогенные фазы.

5. Впервые определена максимальная растворимость элементов (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) в серебре при кристаллизации.

6. Впервые получены результаты экспериментального исследования взаимодействия элементов в многокомпонентной Ag-Cu-Ni-Zn и тройной Ag-Ge-Tl системах с применением современных методов физико-химического анализа.

7. Произведена оптимизация стандартного сплава марки CrM925 и впервые установлено совместное влияние никеля, цинка, кадмия, титана и бора на физико-механические и технологические свойства стандартного серебра в сплавах с содержанием до 5.3% меди, 1.7% цинка, 0.4% никеля, 0.02% титана,

0.015% кадмия, 0.015% бора и остальное серебро, а также разработаны составы легкоплавких сплавов на основе системы Ag-Ge-Tl, предназначенных для пайки серебряносодержащих изделий.

8. Оптимизированный состав серебряного сплава прошел внедрение в филиале ООО Равшан «Зари тольик» (г.Душанбе, РТ), в результате которого получен годовой экономический эффект 449650.17 сомони в ценах 2022 года.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

Проведенный комплекс исследований позволил достаточно обоснованно произвести выбор оптимального состава серебряносодержащего сплава [до 5.3% (по массе) меди, 1.7% (по массе) цинка, 0.4% (по массе) никеля, 0.02% (по массе) титана, 0.015% (по массе) кадмия, 0.015% (по массе) бора и остальное серебро] и рекомендовать его в промышленное производство, поскольку он имеет ряд преимуществ по сравнению с известными сплавами, а также разработать новый состав сплава на основе тройной системы Ag-Ge-Tl, рекомендуемый в качестве легкоплавкого сплава для пайки серебряносодержащих изделий.

ЛИТЕРАТУРА***Список использованной литературы:***

- [1]. Луговой, В.П. Технология ювелирного производства / В.П. Луговой. – Минск: Новое издание, 2012. – 526 с.
- [2]. Сплав на основе серебра: пат. № RU 2207394 РФ / А.Н. Савченко, В.Н. Тилипалов В.Н.: опуб. 27.06.2003.
- [3]. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ: Учеб. пособие для хим. фак. гос. ун-тов / Н.С. Курнаков; под ред. В.Я. Аносова и М.А. Ключко; при участии Н.В. Агеева [и др.]. – М.; Л.: АН СССР, 1970. – 562 с.
- [4]. Баландин, Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г.Ф. Баландин. – М.: Машиностроение, 1973. – 288 с.
- [5]. Бочвар, А.А. Металловедение / А.А. Бочвар. – М.: Metallurgizdat, 1956. – 495 с.
- [6]. Гуляев, Б.Б. Физико-химические основы синтеза сплавов / Б.Б. Гуляев. – Л.: ЛГУ, 1980. – 192 с.
- [7]. Гуляев, Б.Б. Синтез сплавов / Б.Б. Гуляев. – М.: Metallurgiya, 1984. – 160 с.
- [8]. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах. Изд. 2-е, перераб. и доп. / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476с.
- [9]. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. Пер. с англ. – М.: Metallurgiya, 1979. – 640 с.
- [10]. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов и др. – М.: Машиностроения, 1986. – 420 с.
- [11]. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков – М.: Metallurgiya, 1974. – 399 с.
- [12]. Гаврилин, И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И.В. Гаврилин: Владимир. гос. ун-т. – Владимир, 2000. – 260 с.
- [13]. Мысик, Р.К. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов / Р.К. Мысик, А.В. Сулицын, С.В. Брусницын. – Екатеринбург: Изд. Уральского ун-та, 2016. – 145 с.

- [14]. Рипан, Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1971. – Т.1-2 – 1431с.
- [15]. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Госхимиздат, 1967. – Т.2. – 689 с.
- [16]. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1978. – 704 с.
- [17]. Корнилов, И.И. Металлохимические свойства элементов Периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеев, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. – М.: Наука, 1966. – 351 с.
- [18]. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. ак. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т.1. – 992 с.
- [19]. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. ак. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т.2. – 1024 с.
- [20]. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. ак. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – Т.3, кн.1. – 872 с.
- [21]. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. ак. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т.3, кн.2. – 448 с.
- [22]. Хансен, А. К. Структуры двойных сплавов / А. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgy, 1962. – Т.1-2. – 1488 с.
- [23]. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот. – М.: Metallurgy, 1970. – Т.1-2. – 917 с.
- [24]. Шанк, Ф.А. Структура двойных сплавов / Ф.А. Шанк. – М.: Metallurgy, 1979. – 706 с.
- [25]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.-Л.: Наука, 1959. – Т. 1. – 755 с.
- [26]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.-Л.: Наука, 1962. – Т. 2. – 982 с.
- [27]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.-Л.: Наука, 1976. – Т. 3. – 814 с.
- [28]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К.

- Каган. – М.-Л.: Наука, 1979. – Т. 4. – 576 с.
- [29]. Юм-Розери, У. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз. В сб.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах / У. Юм-Розери. – М.: Мир, 1970. – 408 с.
- [30]. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 256 с.
- [31]. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. – М.: Metallurgia, 1975. – 224 с.
- [32]. Mott, V. The theory of the properties of Metals and Alloys / V. Mott, N. Jones. – Lnd.: 1936. – 362 p.
- [33]. Mott, V.W. Liquid immiscibility in metals systems / V.W. Mott // Philos, Magasin, 1975. – V.8. – № 2. – P. 259-283.
- [34]. Полинг, Л.К. Природа химической связи / Л.К. Полинг. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 160 с.
- [35]. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition Metals heat of formation and charge transfer in alloys / A.R. Miedema, J. less // Common metals, 1973. – V.32. – № 1. – P. 117-138.
- [36]. Kubaschevsky, O. The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds / O. Kubaschevsky. – L.: Asad. Press, 1959. – 306 p.
- [37]. Watson, R.E. Volume effect in transition-metal alloying / R.E. Watson, L.H. Bennett // Acta Metall., 1982. – V.30. – № 10. – P.1941-1955.
- [38]. Кауфман, Л. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
- [39]. Теслюк, М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса / М.Ю. Теслюк. – М.: Наука, 1969. – 136 с.
- [40]. Hildebrand, I.H. The solubility of nonelectrolytes / I.H. Hildebrand, R.I. Scott. – N.-Y.: Reinhold publ, 1950. – 488 p.
- [41]. Machlin, E.S. Correction terms to pair potential model values of the energy of formation for transition elements polyvalent element phases / E.S. Machlin //

- CalPHad, 1982. – V.5. – №1. – P.1-17.
- [42]. Hillert, M. Empirical-method of predicting and representing termodinamic properties of ternary solution phases / M. Hillert // CalPHad, 1980. – V.4. – № 1. – P.1-12.
- [43]. Делингер, У. Теоретическое металловедение / У. Делингер. – М.: Металлургия, 1960. – 286 с.
- [44]. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1978. – 292 с.
- [45]. Пинес, Б.Я. К расчёту простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов / Б.Я. Пинес // ЖЭТФ, 1943. – № 11. – С. 411-417.
- [46]. Данилов, В.И. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах / В.И. Данилов, Д.С. Каменецкая // Журн. физ. химии, 1948. – № 1. – С. 81-89.
- [47]. Аптекарь, И.Л. Анализ возможных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем / И.Л. Аптекарь, Л.Г. Исаева // Журн. физ. химии, 1977. – № 9. – С. 2353-2355.
- [48]. Курнаков, Н.С. Избранные труды / Под ред. О.Е. Звягинцевой. – М.: Изд. АН СССР, 1960, 1961, 1963. – Т. I-III. – 595, 611, 567 с.
- [49]. Воздвиженский, В.М. Статистический метод прогноза взаимодействия компонентов (прогноз по критериям). В сб.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / В.М. Воздвиженский. – М.: Наука, 1973. – С. 103-108
- [50]. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка – критерий для определения разновидностей расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов // Доклады АН ТаджССР, 1986. – Т. 29. – № 1. – С. 32-35.
- [51]. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка и разновидности диаграмм состояния расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев // Материалы V Всес. науч. совещания. – М.: 1989. – С. 9.
- [52]. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Пер. с англ. С.Н.Горина. / У. Пирсон. – М.: Мир, 1977. – Ч. 1 и 2. – 424 и 472 сс.

- [53]. Гладышев, В.П. / В.П. Гладышев // Физика металлов и металловедение, 1963. – Т.15. – № 2. – С. 203.
- [54]. Физико-химические свойства элементов / Под ред. Г.В.Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965. – 807 с.
- [55]. Савицкий, Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля. – М.: Наука, 1977. – 194 с.
- [56]. Джураев, Т.Д. Расчётные и экспериментальные исследования физико-химического взаимодействия щелочноземельных металлов с элементами периодической системы / Т.Д. Джураев // Диссертация кандидата химических наук. – Душанбе: Институт химии АН Таджикской ССР, 1972. – 228 с.
- [57]. Вигдорович, В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией / В.Н. Вигдорович. – М.: Metallurgy, 1969. – 296 с.
- [58]. Бурылев, Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения / Б.П. Бурылев. – Ростов – на – Дону: Ростовский университет, 1984. – 160 с.
- [59]. Технологии приготовления сплавов драгоценных металлов из чистых металлов [Электронный ресурс]. Портал ООО Индукционные установки – оборудование для ювелиров и литья. 2012. Режим доступа: <http://www.mexel.narod.ru/SplavAu.html>.
- [60]. Бескровный, А.К. Определение границ растворимости в сплавах / А.К. Бескровный. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1964. – 37 с.
- [61]. Бескровный, А.К. К расчёту температур плавления металлов. В сб.: Применение новых материалов в сельскохозяйственном машиностроении / А.К. Бескровный. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1966. – С. 32-33.
- [62]. Джураев, Т.Д. Оценка взаимодействия алюминия с РЗМ / Т.Д. Джураев, Р.А. Алтынбаев, А.В. Вахобов // Доклады АН ТаджССР, 1987. – Т. 30. – № 1. – С. 41-43.
- [63]. Джураев, Т.Д. К расчету взаимной растворимости щелочноземельных и редкоземельных металлов в твердом состоянии / Т.Д. Джураев // Доклады АН ТаджССР, 1989. – Т. 32. – №10. – С. 681-684.

- [64]. Джураев, Т.Д. Разработка композиций и сплавов кальция, стронция и бария / Т.Д. Джураев // Диссертация доктора химических наук. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1991. – 327с.
- [65]. Мельвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия. / Э.А. Мельвин-Хьюз. – М.: ИЛ, 1962. – Т.2. – 1148с.
- [66]. Экспериментальное определение стандартных термодинамических свойств минералов и фазовых отношений в системах Ag - Au - X, где X = S, Se, Te [Электронный ресурс]. Портал disserCat – Электронная библиотека диссертаций. 2009. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/>.
- [67]. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алеховского. – Л.: Химия, 1988. – 56 с.
- [68]. Авдеев, Б.А. Техника определения механических свойств металлов / Б.А. Авдеев. – М.: Metallurgizdat, 1976. – 352 с.
- [69]. Благородные металлы / Под ред. Е. М. Савицкого. – М.: Metallurgiya, 1984. – 592 с.
- [70]. Бреполь, Э. Теория и практика ювелирного дела / Э. Бреполь. Пер. с нем. под ред. Л.А. Гутова и Г.Т. Оболдуева. – 4-е изд. – Л.: Машиностроение, 1982. – 384 с.
- [71]. Литейное производство: Учеб. пособие / Под ред. В.Д. Белова. – 3-е изд. – М.: Изд. дом МИСиС, 2015. – 487 с.
- [72]. Рахимов, Ф.К. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов европия и иттербия. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Фаррух Каюмович Рахимов. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 2015. – 161 с.
- [73]. Джураев, Т.Д. Разработка универсальной установки для определения теплофизических свойств веществ / Т.Д. Джураев, М.Б. Акрамов, Ф. Мирзоев, Ф.К. Рахимов // Материалы VI-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 20-летию XVI сессии верховного совета Республики

- Таджикистан. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2012. – С. 63-65.
- [74]. Новиков, И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов / И.И. Новиков. – М.: Наука, 1966. – 156 с.
- [75]. Диаграммы состояния тройных металлических систем / Под ред. Н.В. Агеева. – М.: Наука, 1972. – 189 с.
- [76]. Налимов, В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 340 с.
- [77]. Чемлева, Т.А. Применение симплекс решетчатого планирования при исследовании диаграмм состав свойства / Т.А. Чемлева, Н.Г. Микешина // Новые идеи в планировании эксперимента. – М.: Наука, 1969. – С.191-208.
- [78]. Новик, Ф.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-свойство / Ф.С. Новик, Р.С. Минц, Ю.С. Мальков // Заводская лаборатория, 1967. – Т. 33. – №7. – С.840-847.
- [79]. Чемлева, Т.А. Планирования эксперимента при построении диаграмм состав и свойства / Т.А. Чемлева // Применение металлических методов для исследования многокомпонентных систем. – М.: Metallurgy, 1974. – С.11-42.
- [80]. Новик, Ф.С. Применение метода симплексных решеток для исследования термо Э.Д.С. сплавов системы Au-Pd-Pt / Ф.С. Новик, И.С. Гилденторн, И.Л. Рогельберг, Т.Ф. Тарасова, В.М. Карболин // Заводская лаборатория, 1975. – Т.41. – №3. – С.335-337.
- [81]. Вахобов, А.В. Построение диаграммы состояния Sr-Al-Si и Ba-Al-Si методом симплексного планирования / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, И.Н. Ганиев // Заводская лаборатория, 1977. – Т.43. – №1. – С.73-75.
- [82]. Джураев, Т.Д. Построение поверхности ликвидуса Al-Sr-Nd методом симплексных решеток / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов, К.К. Эшонов // Заводская лаборатория, 1975. – Т.41. – №3. – С.335-337.
- [83]. Ахназарова, С.Л. Статистические методы планирования и обработки экспериментов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: МИТХТ им. Д.И. Менделеева, 1972. – 152 с.

- [84]. Новик, Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении / Ф.С. Новик. – Раздел IV. - М., 1970. – 149 с.
- [85]. Махмудов, М. Исследование взаимодействия стронция с алюминием и магнием и разработка сплавов на их основе. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.01 / Махмудов Мухамаджон. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 1982. – 135 с.
- [86]. Махмудов, М.М. Поверхность ликвидуса алюминиевого и магниевого углов диаграммы магний-алюминий-стронций / М.М. Махмудов, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // Докл. АН Тадж.ССР, 1981. – Т. 24. – №7. – С.435-438.
- [87]. Махмудов, М.М. Фазовое равновесие в системе Mg-Al-Sr / М.М. Махмудов, О.И. Бодак, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // Известия АН СССР. Металлы, 1981. – №6. – С.216-220.
- [88]. Одинаев, Х.О. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Pr при 673К / Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В.Кинжибало // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1988. – №5. – С. 91-94.
- [89]. Вахобов, А.В. Квазибинарные разрезы и проекция поверхности ликвидуса системы Al-Mg-ScAl₂ / А.В.Вахобов, Х.О.Одинаев, И.Н.Ганиев // Известия АН СССР, Металлы, 1991. – №4. – С. 195-197.
- [90]. Одинаев, Х.О. Квазибинарные разрезы и поверхность ликвидуса системы Al-Mg-YAl₂ / Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1990. – №6. – С. 90-95.
- [91]. Муслимов, И.Ш. Квазибинарные разрезы системы Mg-Al-Va / И.Ш. Муслимов, И.Р. Исмоилов, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, Т.Д. Джураев // Политехнический вестник ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2019. – №3 (47). – С. 60-63.
- [92]. Джураев, Т.Д. Поверхность ликвидуса квазитройных разрезов системы Mg-Al-Va / Т.Д. Джураев, И.Р. Исмоилов, Ф.К. Рахимов, И.Ш. Муслимов // Политехнический вестник ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2020. – №1 (49). – С. 79-82.
- [93]. Рахимов, Ф.К. Исследование квазибинарных разрезов Mg₂Va-VaAl₄ и Mg₂Al₃-

- $BaAl_4$ / Ф.К. Рахимов, И.Р. Исмоилов // Политехнический вестник ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2020. – №1 (49). – С. 79-82. Рахимов, Ф.К. Исследование квазибинарных разрезов $Mg_2Ba-BaAl_4$ и $Mg_2Al_3-BaAl_4$ / Ф.К. Рахимов, И.Р. Исмоилов // Политехнический вестник ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2020. – №1 (49). – С. 79-82.
- [94]. Джураев, Т.Д. Диаграммы состояния и термодинамика сплавов иттербия / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2018. – 139 с.
- [95]. Джураев, Т.Д. Построение поверхности ликвидуса квазитройной системы $Ba-Mg_2Ba-BaAl_4$ / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, И.Р. Исмоилов, И.Ш. Муслимов // Материалы международной научно-практической конференции «Перспектива развития науки и образования», – Душанбе: ТТУ имени акад. М.С.Осими, 2019. – С. 37-40.
- [96]. Джураев, Т.Д. Поверхность ликвидуса квазитройной системы $Mg-Mg_{17}Ba_2-Mg_{17}Al_{12}$ / Т.Д. Джураев, И.Р. Исмоилов, Ф.К. Рахимов Ф.К. // Материалы Международной научно-практической конференции «Полиграфия: состояние и перспективы её развития» – Душанбе: ТТУ имени акад. М.С.Осими, 2020. – С. 155-158.
- [97]. Джураев, Т.Д. Исследование квазибинарного разреза $Mg_2Ba-BaAl_4$ / Т.Д. Джураев, И.Р. Исмоилов, Ф.К. Рахимов Ф.К. // Материалы V-ой Республиканской научно - практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и соискателей, посвященная Дню науки «Наука – основа инновационного развития» – Душанбе: ТТУ имени акад. М.С.Осими, 2020. – С. 155-158.
- [98]. Луцьк, В.И. / В.И. Луцьк, В.П. Воробьева // ЖФХ, 2015. – Т. 89. – № 10. – С. 1511-1519.
- [99]. Lutsyk, V.I. / V.I. Lutsyk, V.P. Vorob'eva // J. Therm. Anal. Calorim, 2010. – V. 101. – No 1. – P. 25-31.
- [100]. Парфенова, М.Д. Проверка Т-х-у диаграммы $Au-Bi-Sb$, построенной по

результатам термодинамических расчетов / М.Д. Парфенова, В.П. Воробьева, В.И. Луцык // Материалы международной научно-практической конференции на тему: «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2021. – С. 39-43.

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

- [1-А]. Джураев, Т.Д. Систематизация видов взаимодействия серебра с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева / Т.Д. Джураев, К.Б. Нурув, **Р.А. Нимонов**, Ш.Б. Курбонов., М. Мустафои // Материалы III научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Наука – основа инновационного развития». Душанбе: ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2018. – С. 179-181.
- [2-А]. Джураев, Т.Д. Систематизация видов взаимодействия серебра с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева / Т.Д. Джураев, К.Б. Нурув, **Р.А. Нимонов**, Ш.Б. Курбонов, М. Мустафои // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности РТ и пути их решения». Душанбе: МИСиС, 2018. – С. 29-31.
- [3-А]. **Нимонов, Р.А.** Виды взаимодействия серебра с элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева / **Р.А. Нимонов**, Т.Д. Джураев, М.Т. Тошев // Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности». Душанбе: ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С. 108-112.
- [4-А]. **Нимонов, Р.А.** Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах серебра с некоторыми элементами (Sn, Ge, Pb, Si, Yb, Ca, Eu, Sr, Ba и Ra) / **Р.А. Нимонов** // Политехнический вестник ТТУ им. акад. М.С.Осими, 2022. – №3(59). – С. 47-52.

- [5-A]. **Нимонов, Р.А.** Определение констант межчастичного взаимодействия, активности и свободной энергии Гиббса в системах Ag-халькогены (S, Se и Te) / **Р.А. Нимонов** // Политехнический вестник ТГУ им. акад. М.С.Осими, 2022. – №4(60). – С. 77-82.
- [6-A]. Джураев, Т.Д. Термодинамические свойства сплавов серебра с халькогенами (S, Se и Te) / Т.Д. Джураев, **Р.А. Нимонов**, М.Т. Тошев, К.Б. Нуров // Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности». Душанбе: ТГУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С. 112-118.
- [7-A]. Джураев, Т.Д. Термодинамическая оценка взаимодействия углерода с золотом, серебром, кадмием и цинком / Т.Д. Джураев, К.Б. Нуров, **Р.А. Нимонов**, Б.М. Мирзоева, Ш.Б. Курбонов, С.С. Садыкова // Доклады АН РТ, 2019. – Т. 62. – № 1-2. – С.567-570.
- [8-A]. Джураев, Т.Д. Построение диаграмм фазового равновесия углерода с золотом, серебром, кадмием и цинком / Т.Д. Джураев, К.Б. Нуров, **Р.А. Нимонов**, Б.М. Мирзоева, Ш.Б. Курбонов, С.С. Садыкова // Материалы IV республиканской научно-практической конференции «Наука – основа инновационного развития». Душанбе: ТГУ им.акад. М.С.Осими, 2019. – С. 171-176.
- [9-A]. Джураев, Т.Д. Расчет термодинамических свойств сплавов системы Cu-Nb / Т.Д. Джураев, М.Т. Тошев, **Р.А. Нимонов** // Вестник педагогического университета, 2021. – № 1(10-11). – С.82-85.
- [10-A]. **Нимонов, Р.А.** Прогноз типа взаимодействия и расчёт диаграммы фазового равновесия в системе меди с калием / **Р.А. Нимонов**, М.Т. Тошев, Т.Д. Джураев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Основные вопросы комплексной переработки хлопка в Республике Таджикистан». Душанбе: ТГУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С.147-149.
- [11-A]. Тошев, М.Т. Прогноз типа взаимодействия и расчёт диаграммы фазового равновесия в системе меди с францием / М.Т. Тошев, **Р.А. Нимонов**, Т.Д.

Джураев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Основные вопросы комплексной переработки хлопка в Республике Таджикистан». Душанбе: ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С.150-153.

- [12-А]. **Нимонов, Р.А.** Оценка параметров и видов взаимодействия меди с элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева / **Р.А. Нимонов**, М.Т. Тошев, К.Б. Нурув, Т.Д. Джураев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Повышение информированности об использовании водных ресурсов – важная и актуальная проблема современного мира». Душанбе: ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С. 407-411.
- [13-А]. Тошев, М.Т. Прогноз типа взаимодействия и расчёт диаграммы фазового равновесия в системе меди с рубидием / М.Т. Тошев, **Р.А. Нимонов**, Т.Д. Джураев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Повышение информированности об использовании водных ресурсов – важная и актуальная проблема современного мира». Душанбе: ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2021. – С. 411-414.
- [14-А]. Джураев, Т.Д. Анализ видов взаимодействия золота с элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, **Р.А. Нимонов**, Б.М. Мирзоева // Материалы III научно-практической конференции аспирантов и студентов «Наука-основа инновационного развития». Душанбе: ТТУ имени акад. М.С.Осими, 2018. – С. 168-169.
- [15-А]. **Нимонов, Р.А.** Сплав на основе серебра / **Р.А. Нимонов**, Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, М.Т. Тошев и др. // Малый патент № ТЈ 1265. Приоритет от 20.05.2022 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**(результаты расчетов по прогнозу
взаимодействия в двойных системах Ag-Э)**

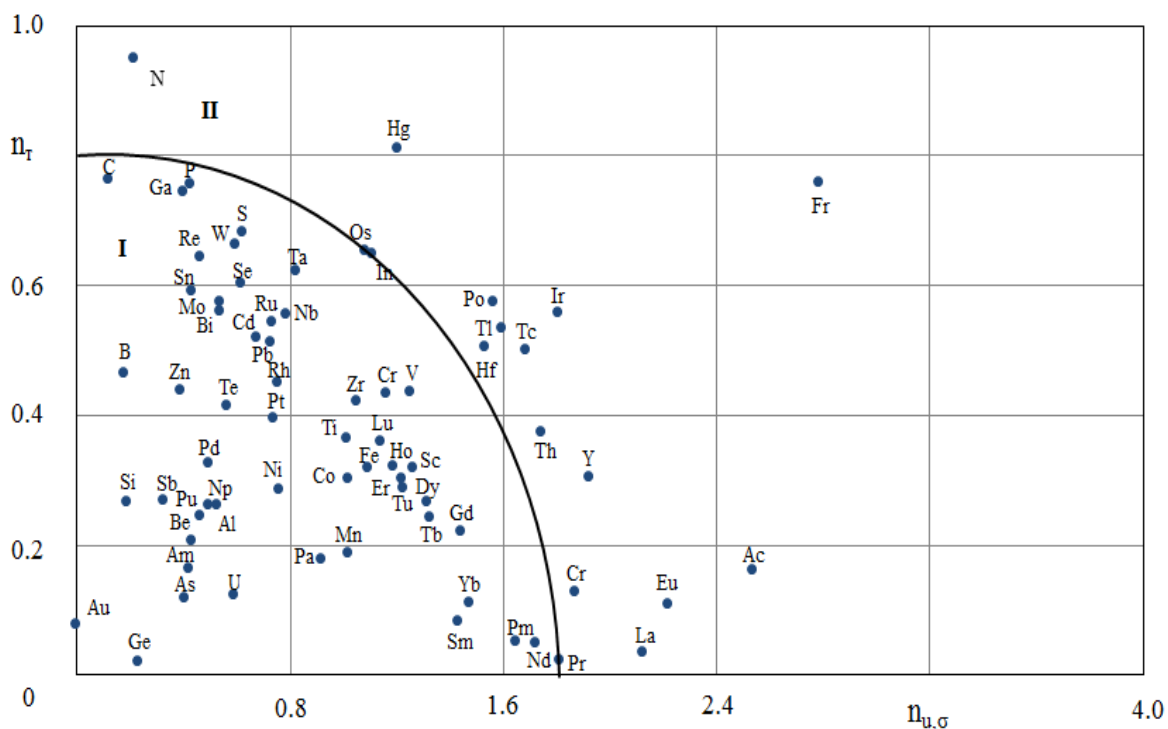


Рисунок 1 – Результаты совместного учёта температурного (n_T) и объединённого (поверхностного натяжения и ионизационного потенциала) факторов ($n_{\sigma,u}$) для определения вероятности смешиваемости в жидком состоянии систем серебра с элементами ПТ

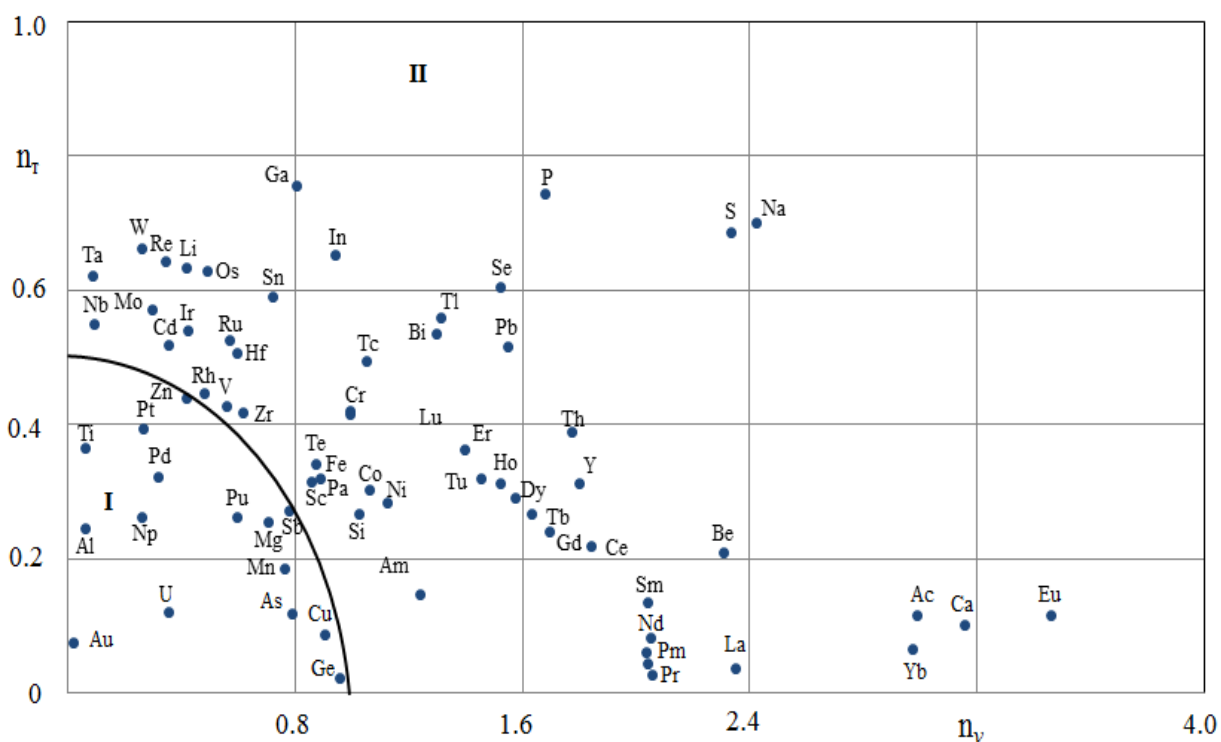


Рисунок 2 – Результаты совместного учёта температурного (n_T) и объёмного (n_v) факторов для определения вероятности образования неограниченных и ограниченных растворов в твёрдом состоянии на основе серебра с элементами ПТ

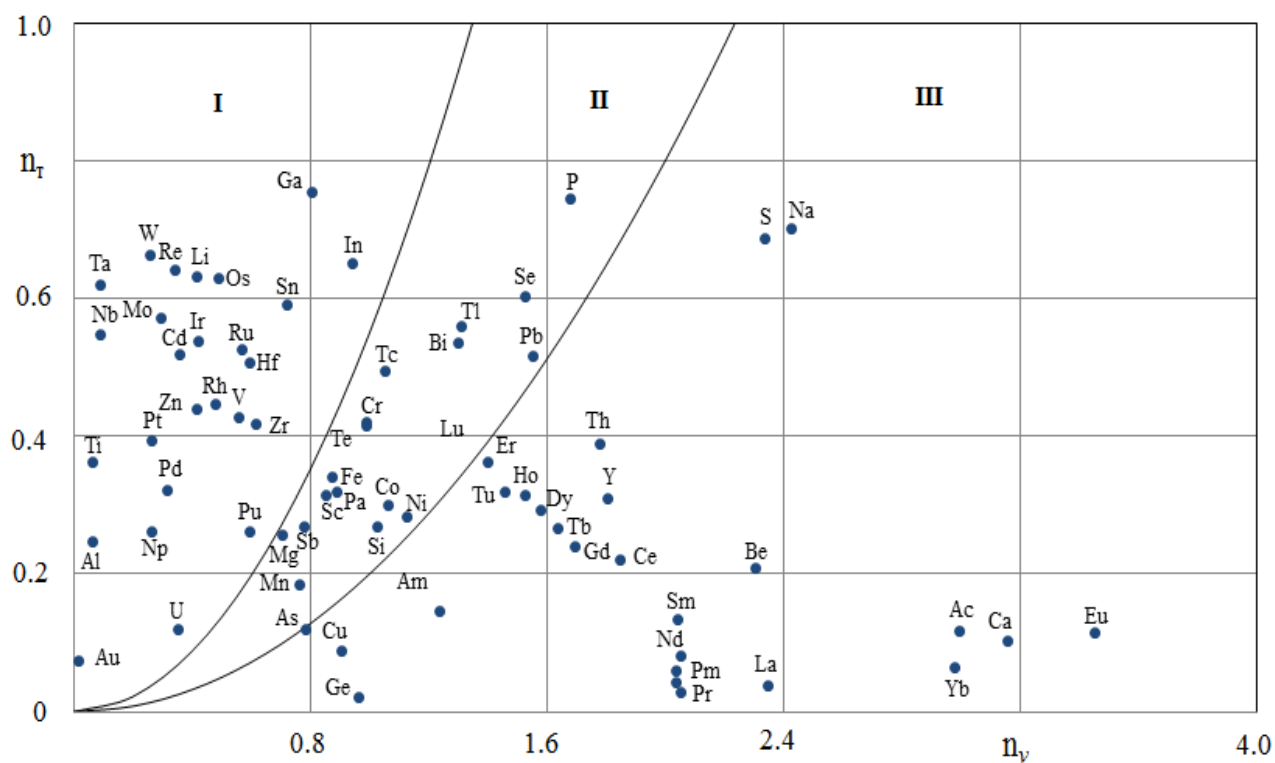


Рисунок 5 – Результаты совместного учёта температурного (n_t) и объёмного (n_v) факторов для определения вероятности образования перитектических (кривая I) и эвтектических (кривая II) превращений в системах серебра с другими элементами

Таблица 1 – Значение параметров взаимодействия серебра с s- и p-элементами ПТ

Порядков. номер	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ ₁₂
		кДж/Г-ат			
3	Ag-Li	-352	-398	-159	0.10
4	Ag-Be	-6.00	-537	-122	0.10
5	Ag-B	116	-136	-442	0.57
6	Ag-C	123	-334	-165	-0.83
11	Ag-Na	-311	-271	-140	0.10
12	Ag-Mg	-184	-271	-140	0.10
13	Ag-Al	-76.5	-526	-135	0.10
14	Ag-Si	-3.10	-116	-150	0.10
16	Ag-S	-153	-180	-141	0.86
19	Ag-K	-152	-225	-104	0.10
20	Ag-Ca	-256	-293	-143	0.10
31	Ag-Ga	-40.0	-613	-113	0.10
32	Ag-Ge	-3.00	-190	-133	0.59
33	Ag-As	7.70	-965	-112	0.95
34	Ag-Se	-79.0	-102	-113	0.94
37	Ag-Rb	-33.2	-208	-799	0.97
38	Ag-Sr	-182	-27.3	-125	0.10
49	Ag-In	7.00	-402	-103	0.10
50	Ag-Sn	11.2	-100	-114	0.95
51	Ag-Sb	31.5	-875	-102	0.93
52	Ag-Te	54.0	-648	-847	0.87
53	Ag-I	174	-357	-431	0.87
55	Ag-Cs	37.1	-199	-651	0.90
56	Ag-Ba	-244	-489	-144	0.10
81	Ag-Ti	58.0	-301	-811	0.96
82	Ag-Pb	52.0	-327	-854	0.97
83	Ag-Bi	76.0	-690	-827	0.82
88	Ag-Ra	-443	-342	-172	0.10

Таблица 2 – Значение параметров взаимодействия серебра с d- и f-элементами ПТ

Порядков. номер	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ ₁₂
		кДж/Г-ат			
22	Ag-Ti	-70.9	-786	-165	0.10
23	Ag-V	10.4	-127	-156	0.10
24	Ag-Cr	-18.5	-989	-139	0.10
25	Ag-Mn	-70.9	-463	-126	0.10
26	Ag-Fe	39.7	-100	-129	0.98
27	Ag-Co	63.6	-706	-128	0.10
28	Ag-Ni	57.5	-704	-129	0.10
29	Ag-Cu	22.8	-563	-119	0.10
30	Ag-Zn	-19.9	-216	-866	0.98
40	Ag-Zr	-113	-101	-914	0.10
41	Ag-Nb	45.9	-181	-619	0.88
42	Ag-Mo	82.4	-158	-167	0.10
43	Ag-Tc	1.40	-108	-186	0.10
44	Ag-Ru	83.0	-108	-169	0.10
45	Ag-Rh	12.5	-921	-158	0.10
46	Ag-Pd	11.3	-634	-130	0.10
48	Ag-Cd	47.4	-586	-695	0.93
72	Ag-Hf	-128	-101	-203	0.10
73	Ag-Ta	51.5	-195	-202	0.10
74	Ag-W	146	-209	-194	0.10
75	Ag-Re	164	-129	-179	0.10
76	Ag-Os	107	-130	-191	0.10
77	Ag-Ir	85.0	-111	-273	0.10
78	Ag-Pt	18.3	-942	-166	0.10
79	Ag-Au	-115	-610	-153	0.10
80	Ag-Hg	-136	-214	-421	0.10
89	Ag-Ac	-98.0	-641	-153	0.10
90	Ag-Th	-233	-953	-217	1.00
91	Ag-Pa	-390	-907	-243	1.00
92	Ag-U	-574	-390	-277	1.00
93	Ag-Np	-228	-228	-194	0.10
94	Ag-Pu	-166	-166	-167	0.10
95	Ag-Am	-167	-167	-145	0.10

Таблица 3 – Значение параметров взаимодействия серебра с редкоземельными металлами

Порядков. номер	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ ₁₂
		кДж/Г-ат			
21	Ag-Sc	-173	-56.3	-159	0.10
39	Ag-Y	-230	-71.3	-187	0.10
57	Ag-La	-292	-67.8	-196	1.00
58	Ag-Ce	-294	-67.2	-196	1.00
59	Ag-Pr	-287	-55.8	-181	0.10
60	Ag-Nd	-207	-53.2	-162	0.10
62	Ag-Sm	-169	-29.8	-126	0.10
63	Ag-Eu	-153	-44.0	-122	0.10
64	Ag-Gd	-174	-58.6	-161	0.10
65	Ag-Tb	-209	-60.7	-171	0.10
66	Ag-Dy	-209	-49.6	-158	0.10
67	Ag-Ho	-214	-48.6	-157	0.10
68	Ag-Er	-216	-46.3	-154	0.10
69	Ag-Tm	-196	-40.2	-144	0.10
70	Ag-Yb	-177	-27.7	-123	0.10
71	Ag-Lu	-220	-66.1	-179	0.10

Таблица 4 – Значение параметров взаимодействия серебра с элементами периодической системы, имеющими $Q_{12} > 0$

Порядков. номер	Система	Q_{12}	H_{22}	H_{12}	σ_{12}
		кДж/Г-ат			
5	Ag-B	116	-136	-442	0.57
6	Ag-C	123	-334	-165	-0.83
23	Ag-V	10.4	-127	-156	0.10
26	Ag-Fe	39.7	-100	-129	0.98
27	Ag-Co	63.6	-707	-128	0.10
28	Ag-Ni	57.5	-704	-129	0.10
29	Ag-Cu	22.8	-563	-119	0.10
33	Ag-As	7.70	-965	-112	0.95
41	Ag-Nb	45.9	-181	-612	0.88
42	Ag-Mo	82.4	-158	-167	0.10
43	Ag-Tc	1.40	-108	-186	0.10
44	Ag-Ru	83.0	-108	-169	0.10
45	Ag-Rh	42.5	-921	-158	0.10
46	Ag-Pd	11.3	-634	-130	0.10
48	Ag-Cd	47.4	-186	-695	0.10
49	Ag-In	7.00	-402	-103	0.93
50	Ag-Sn	11.2	-100	-114	0.10
51	Ag-Sb	31.5	-875	-102	0.95
52	Ag-Te	54.0	-648	-847	0.93
53	Ag-I	174	-357	-431	0.87
55	Ag-Ce	37.1	-199	-651	0.07
73	Ag-Ta	51.5	-195	-202	0.90
74	Ag-W	146	-209	-194	0.10
75	Ag-Re	164	-129	-179	0.10
76	Ag-Os	107	-130	-191	0.10
77	Ag-Ir	85.0	-111	-273	0.10
78	Ag-Pt	18.3	-942	-166	0.10
80	Ag-Hg	136	-214	-421	0.10
81	Ag-Ti	58.0	-301	-811	0.35
82	Ag-Pb	52.0	-327	-854	0.96
83	Ag-Bi	76.0	-690	-827	0.97

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

(акты о внедрении и справки)

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 1265

БА ИХТИРОӢ

Хула дар асоси нуқра

Дорандаи
нахустпатент Нимонов Ривож Амирович

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Джураев Т.Дж., Рахимов Ф.К., Муслимов И.Ш.,
Тошев М.Т., Нимонов Р.А., Мирзоева Б.М., Хочиев Е.К.,
Абдурахмонов Б.Ф.

Аввалияти ихтироъ 10.01.2022

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 10.01.2022

Аризаи № 2201622

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 20 майи с. 2022 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 10 январи с. 2022 то 10 январи с. 2032

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор филиала ООО Равшан «Зари точик»

Кудратов Р.Р.

» октября 2022 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся старший преподаватель кафедры «Металлургия» Механико - технологического факультета Таджикского технического университета имени академика М.С.Осими Нимонов Ривож Амирович, с одной стороны, и от ООО Равшан «Зари точик», технолог Каримов Б.Ё., ювелир Зайдуллоева Г.Б., Абдуллозода Н.А., Исроилов Д.Р. с другой стороны, заключили настоящий акт о том, что в ООО Равшан «Зари точик» проведены опытно-промышленные испытания и принят к внедрению запатентованный под номером *TJ № 1265* сплав на основе серебра.

Были проведены испытания образцов сплава на основе серебра марки SrM925 , легированного цинком, никелем, кадмием, титаном, бором. Данные, полученные при испытании механических и технологических свойств сплава показали, что легирующие добавки резко повышают твердость, прочность и жидкотекучесть исходного сплава.

Для повышения механических и технологических свойств сплав содержит в % (по массе): медь 5.2-5.5; цинк 1.50-1.75; никель 0.30-0.60; титан 0.015-0.025; кадмий 0.013-0.018; бор 0.012-0.017; серебро остальное. Твердость сплава составляет в среднем 78.5 НВ.

Проведенные опытные работы показали, что из разработанного состава сплава легко можно получать литые изделия, в том числе цельнолитые изделия в "блок модель", которые ранее получить из стандартного сплава марки SrM 925 было практически невозможно.

За счет повышения твердости, жидкотекучести и формозаполняемости заявляемого сплава стало возможным получение цельнолитых сложно-фасонных отливок. При этом резко снизился процент брака отливок: по дефектам газоусадочного характера с 16 до 2.5-3.5%, а по дефектам "недолив" и "неслитины" - с 11 до 0.3-2%.

Использование лигатуры "медь-никель-цинк-титан-бор" собственного производства для приготовления сплава позволило снизить температуру заливки литейных форм с 1030 до 950-975°C, что значительно уменьшило объемную усадку сплава, сократило время заливки форм металлом и создало условия для направленной кристаллизации сплава.

На основании вышеизложенного считаем целесообразным рекомендовать оптимальный состав серебросодержащего сплава в промышленное производство, поскольку они имеют ряд преимуществ по сравнению с известными сплавами на основе сплава марки SrM925 .

От ТТУ им. акад. М.С.Осими

Ст.преподаватель

Нимонов Р.А.

От ООО Равшан «Зари точик»

Технолог

Каримов Б.Ё.

Ювелир

Зайдуллоева Г.Б.

Ювелир

Абдуллозода Н.А.

Ювелир

Исроилов Д.Р.

« 17 » 10 2022 г.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,
E-mail: info@ttu.tj, Web: www.ttu.tj

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
д.т.н., доцент  Махмадизода М.М.
« _____ » _____ 2022 г.





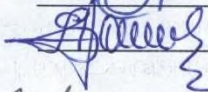

Акт внедрения

Научно-техническая разработка старшего преподавателя кафедры «Металлургия» Механико-технологического факультета Таджикского технического университета имени академика М.С.Осими Нимонова Ривожа Амировича, являющаяся результатом его диссертационного исследования на тему «Физико-химические основы оптимизации сплавов на основе серебра», внедрена в учебный процесс дисциплины «Технология изготовления и обработка ювелирных изделий», используется в процессе лабораторных работ по теме «Изготовление ювелирных изделий на основе сплавов серебра». Оптимизированный состав нового сплава на основе серебра используется на практических занятиях дисциплины «Технология ювелирного производства» при разработке технологии получения ювелирных изделий и реализации их в материале. Ювелирные изделия, выполненные студентами по технологии, разработанной Нимоновым Ривожем Амировичем, представляются на выставках ювелирного дела и дизайна.

Рассмотрено на заседании учебно-методической комиссии Механико-технологического факультета ТТУ имени акад. М.С.Осими.

Декан факультета «МТ»
Заведующий кафедрой «Металлургия»
Начальник Учебно-методического управления
ЗАВЕРЯЮ:
Начальник ОК и СР ТТУ имени
акад. М.С.Осими



 Гадоев С.А.
 Рахимов Ф.К.
 Фохаков А.С.
 Шарипова Д.А.



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Таджикский технический университет
имени академика М. Осими

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Нимонов Р.А.
Самоцитирование
рассчитано для: Нимонов Р.А.
Название работы: Диссертация Нимонова Р.А. 8.02.2023
Тип работы: Кандидатская диссертация
Подразделение:

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	35.73%	СОВПАДЕНИЯ	16.82%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	64.27%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	70.41%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%	ЦИТИРОВАНИЯ	9.91%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	2.86%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 09.02.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 09.02.2023 08:18

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с.3-106
Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования издательства Wiley; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразирования по коллекции издательства Wiley; Патенты СССР, РФ, СНГ; СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; Модуль поиска "ttu"; Кольцо вузов; Издательство Wiley; Переводные заимствования

Работу проверил: Каюмов Махмадзоир Махмадраджобович

ФИО проверяющего

Дата подписи:

09.02.2023

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.