

В. А. НЕМИЛОВ, А. Т. ГРИГОРЬЕВ, Т. А. СТРУНИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ — ПАЛЛАДИЙ

Сплавы металлов платиновой группы с алюминием изучены мало; в литературе описана лишь диаграмма плавкости системы платина — алюминий, систематически исследованной впервые М. Ф. Шурыгиным¹; система же палладий — алюминий до сего времени не была исследована. Благодаря специфическим свойствам, палладий и его сплавы находят широкое применение; поэтому большое значение имеет исследование новых сочетаний его с другими металлами. Нами исследована система палладий — алюминий методами физико-химического анализа: термическим, методом микроструктуры и рентгенофазовым анализом. Исходными материалами для приготовления сплавов служили палладий, аффинированный восстановлением его из солянокислого раствора муравьиной кислотой, и алюминий, с общим содержанием примесей, равным 0,001 вес. %. Сплавление производили в кристаллической печи, в корундизовых тиглях под слоем шлака. В качестве шлака для сплавов, богатых алюминием, применяли смесь хлористых калия и натрия, дающих непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 664° и концентрации NaCl, равной 50% (мол.). Для сплавов, богатых палладием, в качестве шлака применяли предварительно обезвоженный хлористый барий. Полученные при сплавлении корольки подвергали термическому анализу; кривые охлаждения записывали с помощью регистрирующего пирометра системы Н. С. Курнакова. Вес королька колебался от 20 г, для сплавов, богатых алюминием, до 25 г для сплавов с высоким содержанием палладия.

Все сплавы после записи кривой охлаждения подвергали химическому анализу. Определение палладия проводили восстановлением хлористого палладия до металлического муравьинокислым натрием.

Определение вели в присутствии уксуснокислого натрия по индикатору метилрот, причем для связывания алюминия к раствору добавляли виннокислый натрий. Алюминий определяли по разности. Состав сплавов по анализу и данные термического анализа приведены в табл. 1 и представлены графически на фиг. 1.

Как видно из диаграммы, в системе алюминий — палладий имеется несколько химических соединений — Al_3Pd , Al_3Pd_2 и $AlPd$, образующихся по перитектической реакции.

Перед исследованием микроструктуры все сплавы отжигали в трубчатой вакуумной печи. Сплавы, богатые палладием, выдерживали 8 час. при 900°, а затем медленно охлаждали в течение 28 час. Сплавы, богатые алюминием, выдерживали при 550° в течение 10 час. и медленно охлаждали в продолжение 20 час. до комнатной температуры.

Таблица 1

Состав сплавов по анализу				Температура, °С			
Состав, вес. %		Состав, ат. %		Термические остановки на кривых охлаждения			
Pd	Al	Pd	Al				
7,46	92,59	2	98	—	—	630	—
14,13	85,87	4	96	646	—	630	—
20,14	79,86	6	94	—	—	630	—
26,14	73,86	8,19	91,81	697	—	630	—
33,69	66,31	11,39	88,61	697	—	630	—
36,3	63,7	12,57	87,43	799	—	630	—
51,84	48,16	21,38	78,62	797	910	630	—
59,14	38,60	26,75	73,75	797	904	—	—
68,62	31,38	35,56	64,44	793	902	760	—
69,48	30,52	36,55	63,45	975	—	786	—
79,8	20,2	37,00	63,00	1065	—	—	—
72,37	27,63	39,82	60,18	928	—	—	—
77,0	23,0	45,9	54,1	—	1310	—	—
82,9	15,1	55,0	45,0	906	1312	—	—
85,5	14,5	59,82	40,18	—	1312	—	—
86,7	13,3	62,2	37,8	1311	1390	1041	—
88,1	11,9	65,08	34,92	1056	1225	1048	—
90,29	9,71	70,18	29,82	1402	—	—	—
92,13	7,87	74,76	25,24	1298	—	—	—
93,34	6,66	77,96	22,04	1246	—	1042	1130
95,0	5,0	82,08	17,20	—	—	1042	1083
95,6	4,40	84,60	15,4	1308	—	—	—
96,16	3,84	86,3	13,7	1407	—	—	—
99,1	0,90	96,5	3,5	1440,9	—	—	—

Травление сплавов, богатых палладием, производили 4% спиртовым раствором азотной кислоты. Сплавы алюминиевой стороны травили смесью азотной (1%), соляной (1%) и плавиковой (1%) кислот в водном растворе.

Данные микроструктуры хорошо согласуются с результатами термического анализа. Уже небольшая добавка палладия (2 ат. %) к алюминию вызывает понижение температуры начала его кристаллизации и образование при застывании сплава значительных количеств эвтектической смеси из алюминия и химического соединения Al_3Pd (фиг. 2). Растворимость палладия в алюминии нами не исследовалась.

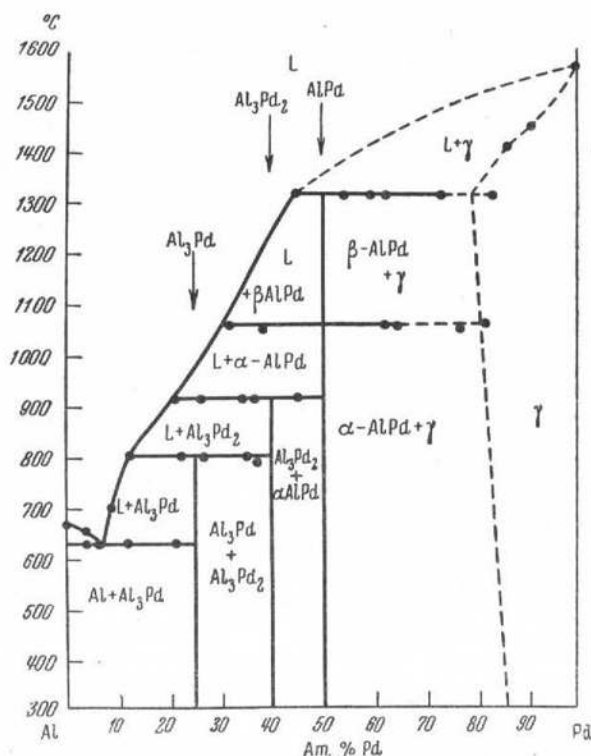
В сплавах с содержанием палладия до 6 ат. % первичные выделения состоят из алюминия или его твердого раствора с незначительным содержанием палладия; в сплаве с 8,19 ат. % палладия первичные выделения белой фазы на фоне тонкой эвтектической смеси принадлежат уже химическому соединению Al_3Pd (фиг. 3).

Эвтектическая точка отвечает, следовательно, приблизительно 7 ат. % палладия, эвтектическая температура равна 630°. С повышением содержания палладия в сплавах, количество химического соединения Al_3Pd постепенно увеличивается и в сплаве с 21,38 ат. % палладия поле химического соединения Al_3Pd занимает большую часть шлифа (фиг. 4). Температура образования этого соединения 794°.

Рентгеновское исследование показало, что химическое соединение Al_3Pd обладает ромбической решеткой со следующими параметрами:

$$\left. \begin{aligned} a &= 7,07 \pm 0,005 \\ b &= 7,51_6 \pm 0,005 \\ c &= 5,07_7 \pm 0,005 \end{aligned} \right\} kX$$

В сплаве с 26,75 ат. % палладия (фиг. 5), наряду с основной массой химического соединения Al_3Pd , появляются небольшие количества следую-



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Al—Pd

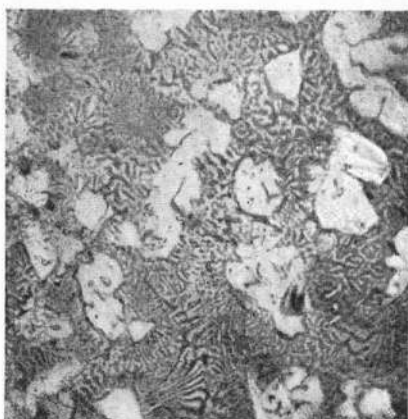
щего соединения Al_3Pd_2 , постепенно нарастающие с повышением концентрации палладия (сплав с 35,56 ат. % палладия, фиг. 6). Сплав с содержанием 39,82 ат. % Pd практически состоит целиком из полиэдров химического соединения Al_3Pd_2 (фиг. 7). Это соединение также образуется по перитектической реакции при температуре около 910° . Оно имеет гексагональную решетку со следующими параметрами:

$$\left. \begin{aligned} a &= 4,209_5 \pm 0,001 \text{ kX} \\ c &= 5,156 \pm 0,002 \text{ kX} \\ c/a &= 1,225 \end{aligned} \right\}$$

На фиг. 8 изображена микроструктура сплава, отвечающего по своему составу химическому соединению AlPd . Это соединение образуется при температуре около 1300° из жидко-твердого комплекса и существует в двух модификациях α и β ; переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ происходит при $t = 1045^\circ$. По данным рентгеноструктурного анализа высокотемпературная модификация β обладает кубической объемноцентрированной решеткой типа



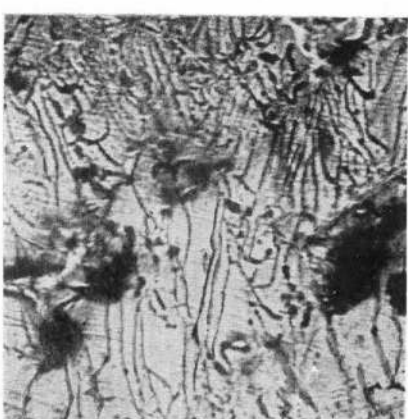
2



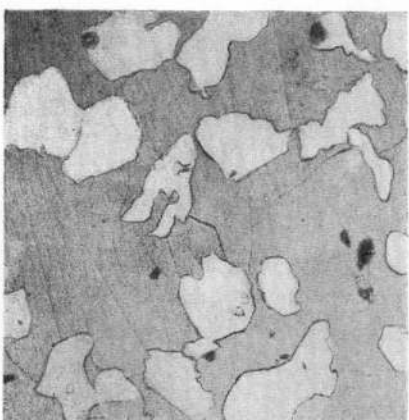
3



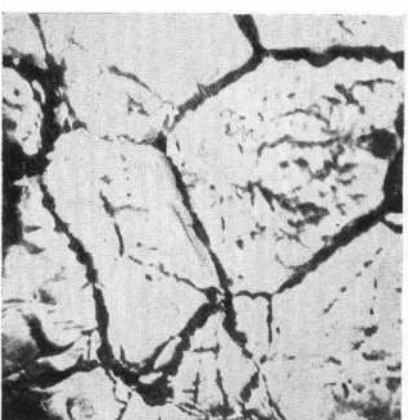
4



5



6

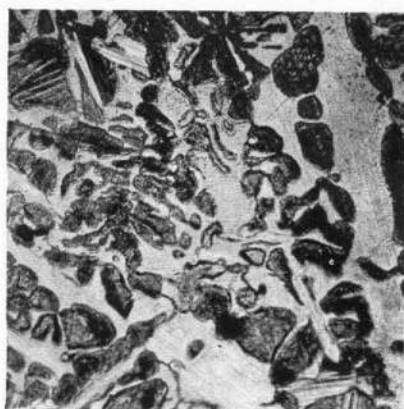


7

- Фиг. 2. 2 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 3. 8,19 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 4. 21,38 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 5. 26,75 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 6. 35,56 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 7. 39,82 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$



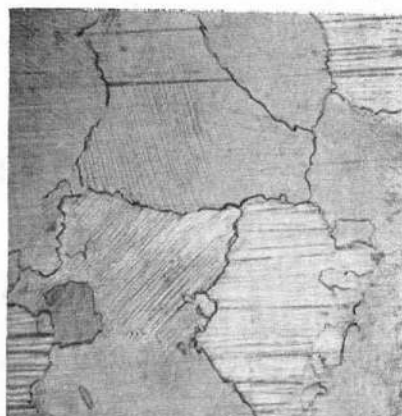
8



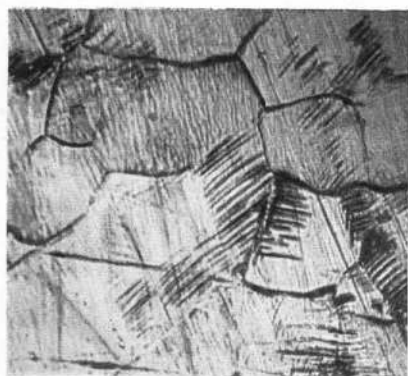
9



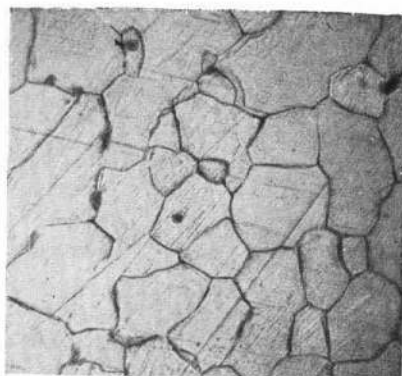
10



11



12



13

Фиг. 8. 50,0 ат. % Pd, отожжен; $\times 50$
Фиг. 9. 62,2 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 10. 70,00 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 11. 82,08 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 12. 84,6 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$
Фиг. 13. 86,3 ат. % Pd, отожжен; $\times 100$

CsCl ($a = 3,043 \pm 0,0008 \text{ kX}$); модификация α , устойчивая ниже 1045° , имеет гексагональную решетку:

$$\begin{aligned} a &= 3,951_6 \pm 0,001 \text{ kX} \\ c &= 5,603 \pm 0,002 \text{ kX} \\ c/a &= 1,420 \end{aligned}$$

При содержании палладия в 62,2 ат. % отожженный сплав состоит из двух составляющих: химического соединения AlPd и, повидимому, из твердого раствора алюминия в палладий (фиг. 9). Область сплавов с более высоким содержанием палладия является, видимо, более сложной и нуждается в дополнительном исследовании: так, например, сплав с 70,18 % Pd (фиг. 10) после отжига обладает тонкой структурой, напоминающей эвтектоидную.

Сплав с 82,8 ат. % Pd (фиг. 11) имеет структуру быстро застывшего, невыравнявшегося твердого раствора, а после отжига состоит из полиэдров, покрытых штриховатостью, что свидетельствует о превращении в твердом состоянии, природа которого подлежит дальнейшему исследованию. Такая же штриховатость наблюдается у отожженного сплава с 84,6 ат. % Pd (фиг. 12). Сплав с 86,3 ат. % Pd в литом и отожженном состоянии обнаруживает характерную для твердого раствора структуру (фиг. 13). Приведенные в настоящей работе данные по рентгеновскому анализу сплавов алюминия с палладием любезно предоставлены нам доцентом Ю. П. Симановым; пользуемся случаем выразить ему глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Методами термического и рентгеновского анализа, а также методом микроструктуры исследованы сплавы алюминия с палладием. Полученные данные дали возможность построить диаграмму состояния этой системы.

2. В системе установлено наличие трех химических соединений — Al_3Pd , Al_3Pd_2 и AlPd , плавящихся с разложением. Методами термического и рентгеновского анализа показано, что соединение AlPd существует в двух модификациях α и β с точкой взаимного перехода при 1045° .

3. Показано, что со стороны алюминия твердый раствор может иметь лишь незначительную протяженность, тогда как со стороны палладия область твердого раствора простирается примерно до 20 ат. %.

4. Область высоких концентраций палладия (60—80 ат. % Pd) требует дальнейшего исследования.

Поступило в редакцию
23 июня 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шурьгин. *Rev. Metallurg.*, 1912, 9, 874/83; С. г., 1912, 155, 156.