

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ и Р. С. ПОЛЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ЗОЛОТО — МЕДЬ

Литературных данных по исследованию системы палладий — золото — медь до настоящего времени не было. Двойным системам, образующим эту тройную систему, посвящено большое число исследований.

Современная диаграмма состояний системы золото — медь установлена Н. Курнаковым, С. Жемчужным и М. Заседателевым [1] в 1914 г. методами термического анализа, твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента. На примере системы золото — медь авторами впервые установлен случай образования определенных химических соединений — дальтонидов — при охлаждении твердых растворов, а именно: Cu_3Au при 371° и CuAu при 367° . Н. С. Курнаковым и Н. В. Агееевым [2] в 1931 г. произведено исследование системы методом электросопротивления при высоких температурах. Ими установлено, что образование соединений из твердых растворов происходит при несколько более высоких температурах, чем предполагалось раньше, а именно: при $425—450^\circ$.

В настоящем исследовании для сплавов системы золото — медь использованы данные Курнакова, Жемчужного и Заседателева, так как дальнейшие исследования системы, кроме материалов по рентгеновскому исследованию, не внесли ничего существенно нового в данные, полученные этими авторами.

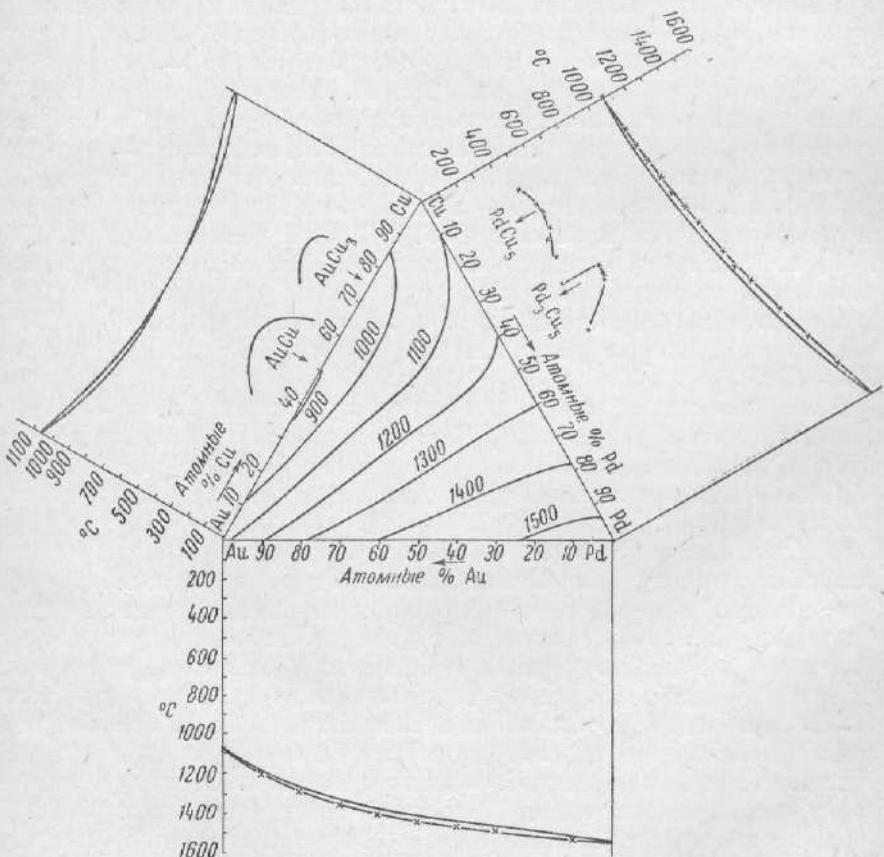
Иогансон и Линде [3] в 1925—1927 гг. установили, что при образовании химического соединения CuAu , одновременно с процессом упорядочения, происходит и переход кубической гранецентрированной решетки в тетрагональную. При образовании соединения Cu_3Au при упорядочении сохраняется гранецентрированная кубическая решетка твердого раствора. Данные Иогансона и Линде подтверждены другими исследователями [4]. Ле Блан и Венер [5] высказали предположение о существовании соединения Cu_3Au_2 , установленного ими методами термического анализа, электропроводности и термоэлектродвижущей силы. Структура решетки этого соединения не отличается от решетки соединения CuAu [6, 7].

Брониевский и Бесоловский [8], на основании изучения физических свойств сплавов и термического анализа, не подтвердили существования соединения Cu_3Au_2 .

Система палладий — медь многократно исследована различными авторами. В связи с изучением системы палладий — золото — медь система палладий — медь подвергнута нами новому подробному исследованию [9]. В результате изучения системы методами дифференциального термического анализа, твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента установлено, что при охлаждении твердого раствора

образуются определенные химические соединения Cu_5Pd и Cu_5Pd_3 , а не соединения Cu_3Pd и CuPd , как это предполагалось раньше другими исследователями.

Система золото — палладий изучена весьма подробно. Диаграмма плавкости, полученная Руэром [10], установившая наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов, нашла полное подтверждение в дальнейших исследованиях. Рентгенографические исследования системы, произведенные различными авторами, в том числе Штенцелем и Вертсом [11], установившими линейное изменение параметров решетки с изменением состава в атомных процентах, подтвердили наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Исследования электросопротивления и других физических свойств сплавов, произведенные Гейбелем [12] и другими авторами, в том числе В. А. Немиловым и сотрудниками [13], показали плавное изменение свойств при изменении состава и подтвердили выводы, полученные методами термического и рентгеноструктурного анализа. На фиг. 1 приведены диаграммы состояний двойных систем.



Фиг. 1. Диаграммы состояний двойных систем и изотермы поверхности ликвидуса системы палладий — золото — медь

Настоящее исследование произведено методами термического анализа, микроструктуры, твердости по Бринеллю, электросопротивления и его температурного коэффициента. В качестве исходных материалов применялись: золото 999 пробы, палладий с содержанием примесей до 0.01% и

электролитическая медь. Приготовление сплавов весом от 15 до 25 г производилось в высокочастотной печи. Угар при плавке составлял не больше 0,5%, что не могло оказать существенного влияния на ход кривых, выражающих свойства сплавов, поэтому анализы сплавов не производились.

Термический анализ

Запись кривых охлаждения производилась при помощи платино-платинородиевой термопары и пирометра Н. С. Курнакова. Для расплавления сплавов применялась криптолильная печь.

Сплавы областей диаграммы, где можно было предполагать наличие влияния двойных химических соединений Cu_3Au , CuAu , Cu_5Pd и Cu_5Pd_3 (разрезы диаграммы с постоянным содержанием меди от 80 до 40 ат. %), кроме обычного термического анализа, были подвергнуты исследованию в твердом состоянии при помощи дифференциального метода. Эти сплавы были предварительно отожжены в вакууме 10 суток при 900 — 1000° (в зависимости от температуры плавления сплава), 5 суток при 600° , 3 суток при 500° , 2 суток при 300 — 400° и затем охлаждены с печью. В качестве эталона служила электролитическая медь. Кривые температура — время записывались для каждого сплава по три раза: кривая нагревания до 700° , охлаждения и нового нагревания. Нагревание длилось около 45 мин., охлаждение — около $1\frac{1}{2}$ час. При охлаждении наблюдался гистерезис температуры превращения, поэтому были приняты как более правильные температуры превращений при нагревании.

Результаты термического анализа приведены в таблице (стр. 48) и на диаграммах фиг. 2.

Линии ликвидус у всех разрезов с постоянным содержанием меди представлены линиями, плавно поднимающимися от золото-медной стороны к палладиево-медной. На фиг. 1 представлены изотермы поверхности ликвидус для всей системы, показывающие плавное повышение температуры начала кристаллизации от стороны золото — медь к палладиевому углу. В сплавах разрезов с постоянным содержанием меди 80, 75, 70, 60, 50 и 40 ат. % в твердом состоянии наблюдаются температурные превращения, вызванные превращениями в системах золото — медь и палладий — медь в связи с образованием в твердом состоянии двойных химических соединений.

Кривые температур превращений в твердом состоянии в разрезах с 80, 75 и 70 ат. % меди представляют собой кривые с пологим максимумом; превращения в твердом состоянии в этих разрезах связаны со взаимодействием химических соединений Cu_3Au и Cu_5Pd , образующих друг с другом твердые растворы, что вполне возможно, так как оба соединения имеют одинаковую кристаллическую решетку.

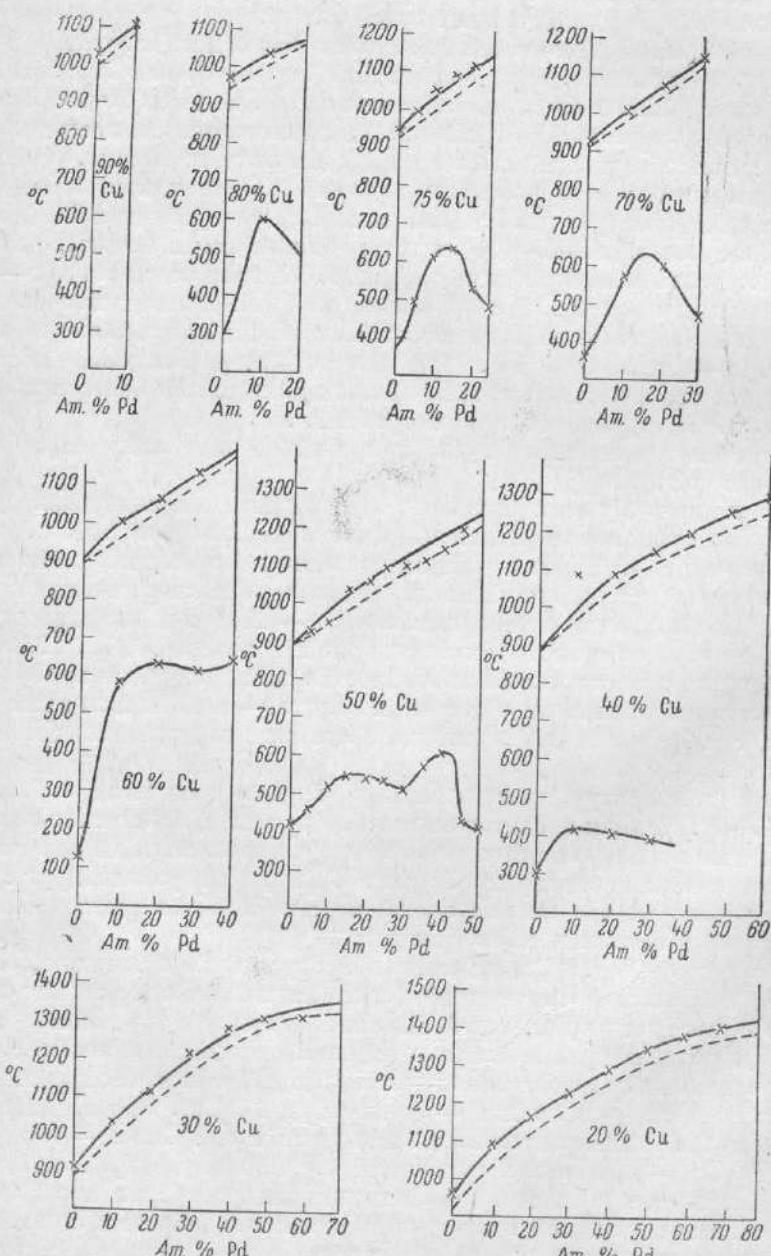
В разрезе с 60 ат. % меди кривая превращений в твердом состоянии сначала резко возрастает при прибавлении палладия к золото-медному сплаву, затем идет почти горизонтально к палладиево-медной стороне.

В этом разрезе превращения в твердом состоянии связаны с образованием в двойной системе медь — золото химического соединения CuAu и в системе медь — палладий — соединения Pd_3Cu_5 . Эти соединения обладают различными кристаллическими решетками: CuAu — тетрагональной, а Pd_3Cu_5 — объемноцентрированной. Поэтому образование этими соединениями непрерывной области твердых растворов мало вероятно.

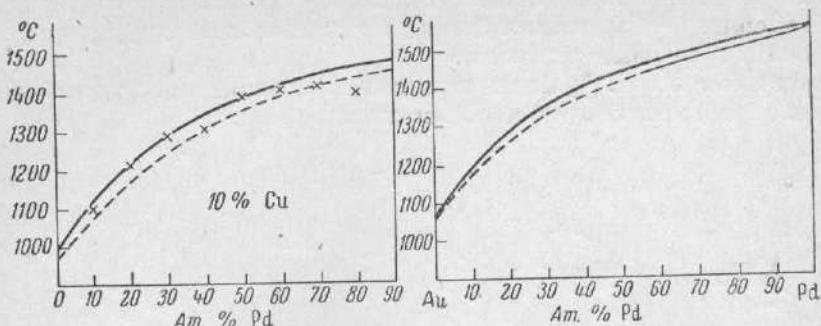
Наличие превращений в твердом состоянии в разрезе с 50 ат. % меди характеризуется двумя кривыми с пологими максимумами, соприкасающимися при содержании 30 ат. % палладия. Одна кривая связана с образованием химического соединения CuAu , образующего твердые растворы

при замене части меди палладием, другая — с образованием химическим соединением Cu_5Pd_3 твердых растворов в области тройной диаграммы. В разрезе с 40 ат. % меди превращения в твердом состоянии наблюдаются только у золото-медной стороны и связаны с образованием соединения CuAu .

В разрезах с постоянным содержанием меди 30, 20 и 10 ат. % меди превращений в твердом состоянии не наблюдается, так как эти разрезы лежат далеко от имеющихся в двойных системах химических соединений.



Фиг. 2. Термические диаграммы разрезов системы палладий — золото — медь с постоянным содержанием меди



Фиг. 2 (продолжение)

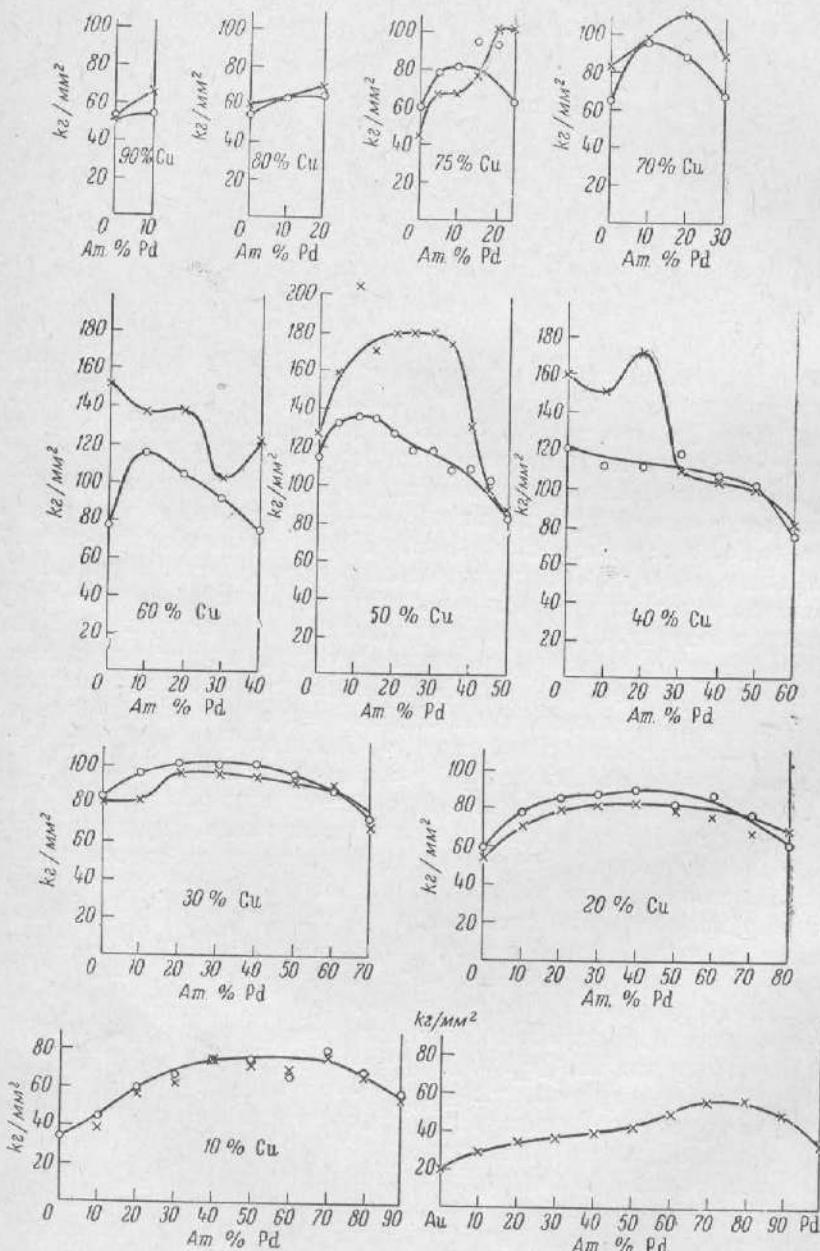
Твердость

У всех сплавов после отжига в вакууме в течение 10 суток при 900—1000° (в зависимости от температуры плавления), 5 суток при 600°, 3 суток при 500° и 2 суток при 300—400° и медленного охлаждения, была исследована твердость по Бринеллю при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. После измерения твердости отожженных сплавов все образцы были закалены посредством выдержки при 800—900° в течение 1 часа под слоем расплавленной смеси хлористого бария с фтористым натрием и закалки в холодной воде, после чего вновь была измерена твердость. Результаты измерений твердости отожженных и закаленных сплавов приведены в таблице и на диаграммах фиг. 3. Кривые твердости закаленных сплавов являются плавными кривыми, характерными для непрерывных рядов тройных твердых растворов. Кривые твердости отожженных сплавов вследствие влияния наличия в двойных системах химических соединений, образующихся при охлаждении твердых растворов, именно: Cu_3Au , CuAu , Cu_5Pd и Cu_5Pd_3 , имеют в некоторых разрезах тройной системы своеобразный характер. Кривые твердости для отожженных сплавов разрезов с 90 и 80 ат. % меди представлены почти прямыми линиями, идущими от золотомедной стороны к палладиево-медной. Кривая твердости отожженных сплавов разреза с 75 ат. % меди имеет более сложный вид. При увеличении содержания палладия твердость сплавов в этом разрезе сначала резко возрастает, затем переходит в почти горизонтальный участок, после чего вновь резко возрастает к палладиево-медной стороне. Такой своеобразный ход кривой твердости в разрезе с 75 ат. % меди объясняется влиянием наличия двойных химических соединений, именно: Cu_3Au , лежащего в одном конце разреза, и Cu_5Pd , лежащего недалеко от другого конца разреза на стороне треугольника медь — палладий.

Влияние других двойных химических соединений сказывается на форме кривой твердости для отожженных сплавов разреза с постоянным содержанием меди 60 ат. %. Твердость отожженного двойного золото-медного сплава достигает значительной величины. Это является результатом близости химического соединения CuAu , которое обладает незначительной твердостью; однако вследствие образования твердых растворов твердость сплавов в двойной системе по сторонам от этого соединения сильно возрастает. При увеличении содержания палладия в сплавах этого разреза твердость сначала падает, затем кривая, делая волнообразный изгиб, вновь понижается и потом повышается к палладиево-медной стороне, где значи-

тельная разница в твердости отожженного и закаленного палладиево-медного сплава объясняется близостью химического соединения Cu_5Pd_3 , образующего твердые растворы.

В разрезе с 50 ат. % меди твердость отожженных сплавов изменяется по кривой с высоким, но пологим максимумом.

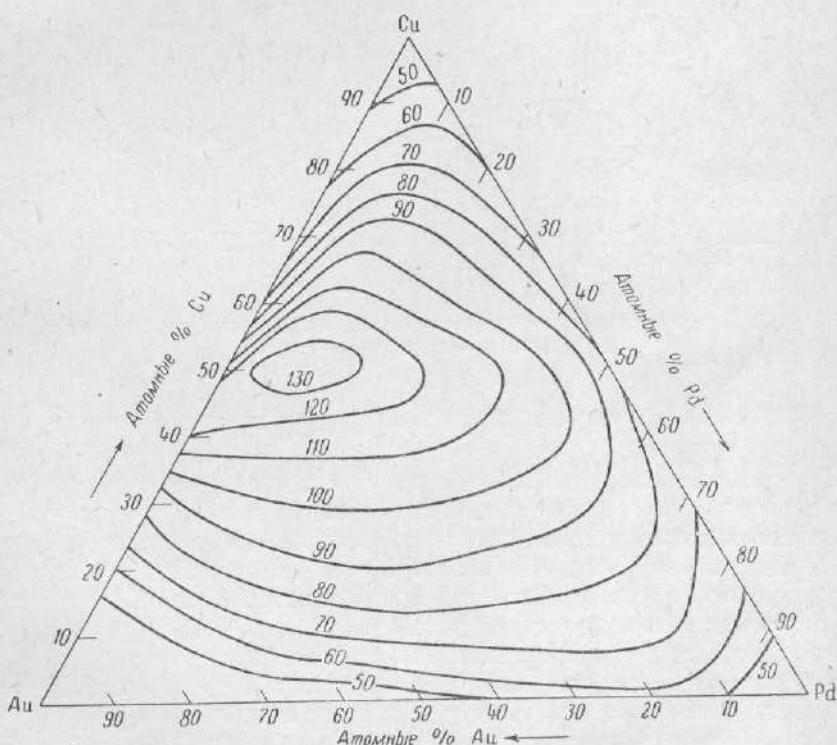


Фиг. 3. Диаграммы твердости по Бринеллю разрезов системы палладий — золото — медь с постоянным содержанием меди

—○—○— закаленные сплавы;
—×—×—×— отожженные сплавы

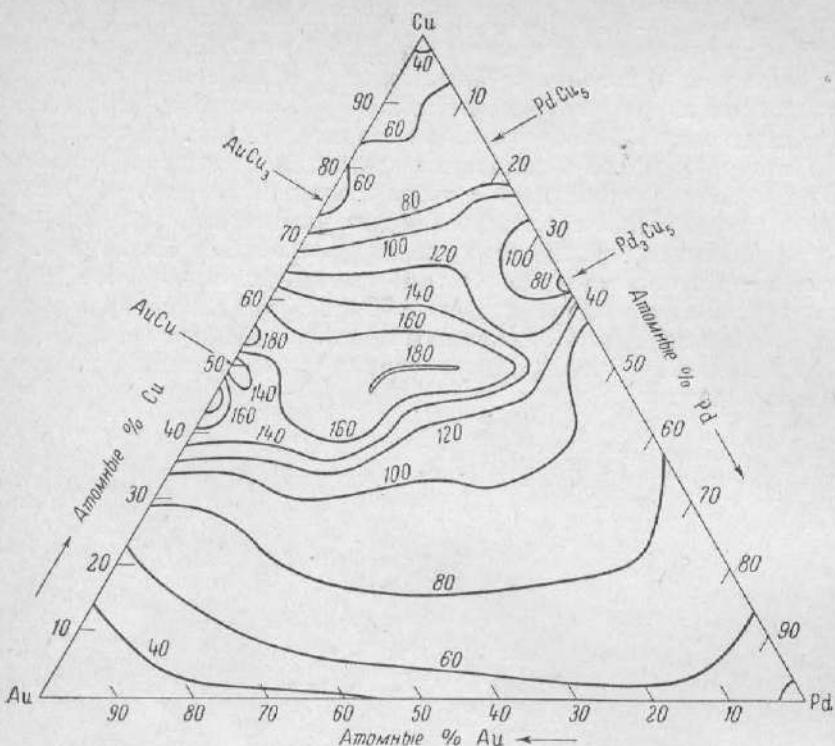
В разрезе с 40 ат. % меди в левой части кривой твердости оказывается влияние близости химического соединения CuAu. Твердость двойного золото-медного сплава с 40 ат. % меди в отожженном состоянии резко отличается от твердости закаленного сплава [1]. Влияние близости химического соединения CuAu оказывается только до 30 ат. % палладия; при дальнейшем увеличении содержания палладия твердость отожженных сплавов практически совпадает с твердостью закаленных, т. е. влияния химических соединений палладия с медью уже не наблюдается.

В остальных исследованных разрезах диаграммы с 30, 20 и 10 ат. % меди твердость отожженных сплавов не отличается от твердости закаленных сплавов, за исключением разреза с 30 ат. % меди, в котором у золотомедной стороны на кривой отожженных сплавов наблюдается небольшой изгиб, являемый, повидимому, результатом влияния химического соединения CuAu.



Фиг. 4. Линии одинаковой твердости для закаленных сплавов системы золото — палладий — медь

На фиг. 4 и 5 представлены кривые одинаковой твердости для закаленных и отожженных сплавов. У закаленных сплавов (фиг. 4) максимум твердости лежит около середины стороны медь — золото; от этого максимума твердость веерообразно понижается во все стороны концентрационного треугольника. Гораздо более сложную форму имеет диаграмма для отожженных сплавов (фиг. 5). Это объясняется влиянием химических соединений — дальтонидов: AuCu_3 , AuCu , PdCu_6 и Pd_3Cu_5 , образующихся при охлаждении твердых растворов.



Фиг. 5. Линии одинаковой твердости для отожженных сплавов системы золото — палладий — медь

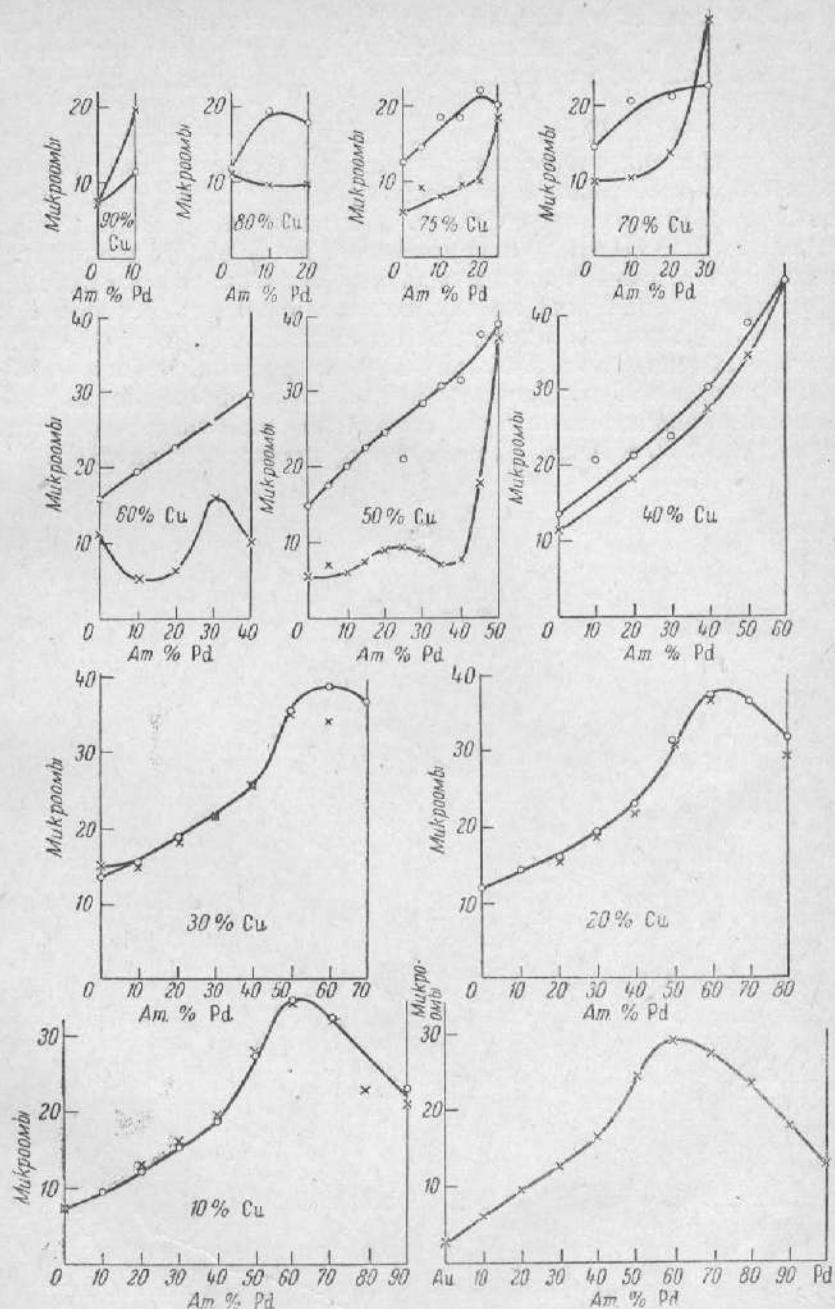
Электросопротивление и его температурный коэффициент

Образцы для измерения электросопротивления приготовлялись посредством насасывания в фарфоровые трубочки и дальнейшей прокатки и протяжки в проволоки диаметром около 1 мм. Все образцы были подвергнуты термической обработке по режиму, указанному в разделе «Твердость», и удельные электросопротивления измерены при 25 и 100° как в отожженном, так и в закаленном состоянии.

Результаты измерений приведены в таблице и на диаграммах фиг. 6. Электросопротивление разрезов с постоянным содержанием меди для закаленных сплавов представлено плавными кривыми, в разрезах с 80, 75 и 70 ат. % меди — кривыми с пологими максимумами, в разрезах с 60 и 50 ат. % меди — почти прямыми, в разрезе с 40 ат. % меди — кривой с небольшой вогнутостью в сторону оси абсцисс.

Кривые удельных электросопротивлений закаленных сплавов разрезов с 30, 20 и 10 ат. % меди осуществляют постепенный переход к кривой удельных электросопротивлений системы золото — палладий (фиг. 6). Кривая для разреза с 30 ат. % меди имеет пологий максимум у медно-палладиевой стороны; по мере уменьшения содержания меди в разрезах с 20 и 10 ат. % меди этот максимум постепенно передвигается к центру диаграммы.

Более сложный вид имеют кривые электросопротивления отожженных сплавов (фиг. 6). В разрезах с 90, 80, 75 и 70 ат. % меди эти кривые обладают выпуклостью, направленной к оси абсцисс. Вследствие влияния наличия химических соединений Cu_3Au и Cu_5Pd кривые удельных электро-



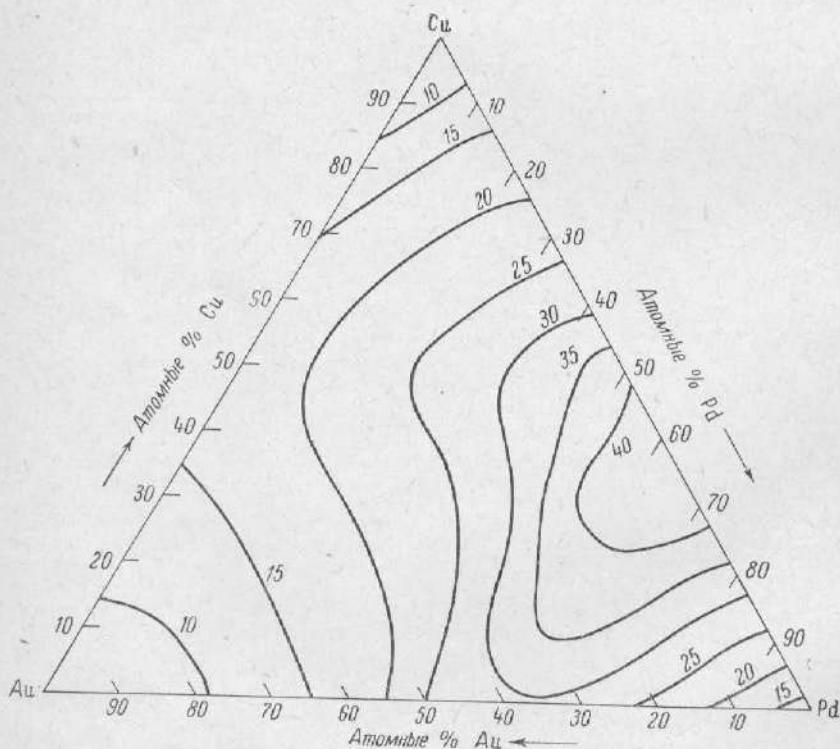
Фиг. 6. Диаграммы удельного электросопротивления разрезов системы палладий — золото — медь с постоянным содержанием меди
 ○ — ○ — о — закаленные сплавы;
 × — × — × — отожженные сплавы

сопротивлений отожженных сплавов далеко отстоят от кривых для закаленных сплавов, располагаясь антибатно к кривым закаленных сплавов. Такое различие в формах кривых для закаленного и отожженного состояний, однако, совершенно не указывает на различие химического взаимо-

действия. В обоих случаях мы имеем образование непрерывных областей твердых растворов. Необычная для твердых растворов форма кривых для отожженных сплавов часто наблюдается для твердых растворов в тройных системах.

В разрезах с 60 и 50 ат. % меди кривые удельного электросопротивления отожженных сплавов также резко отличаются от кривых закаленных сплавов. Здесь несомненно сказывается влияние химических соединений CuAu и Cu₅Pd₃. Так, в разрезе с 60 ат. % меди кривая состоит из двух ветвей: одной от 0 до 30 ат. % и другой от 30 до 40 ат. % палладия.

Электросопротивление обоих двойных сплавов резко отличается от электросопротивления этих же сплавов в закаленном состоянии. В разрезе с 50 ат. % палладия влияние соединения Cu₅Pd₃ уже исчезает, влияние же соединения CuAu, лежащего на этом разрезе, проявляется очень сильно. В разрезе с 40 ат. % меди кривые электросопротивления для отожженных и закаленных сплавов расположены очень близко одна от другой, в разрезах с 30, 20 и 10 ат. % меди они практически совпадают.



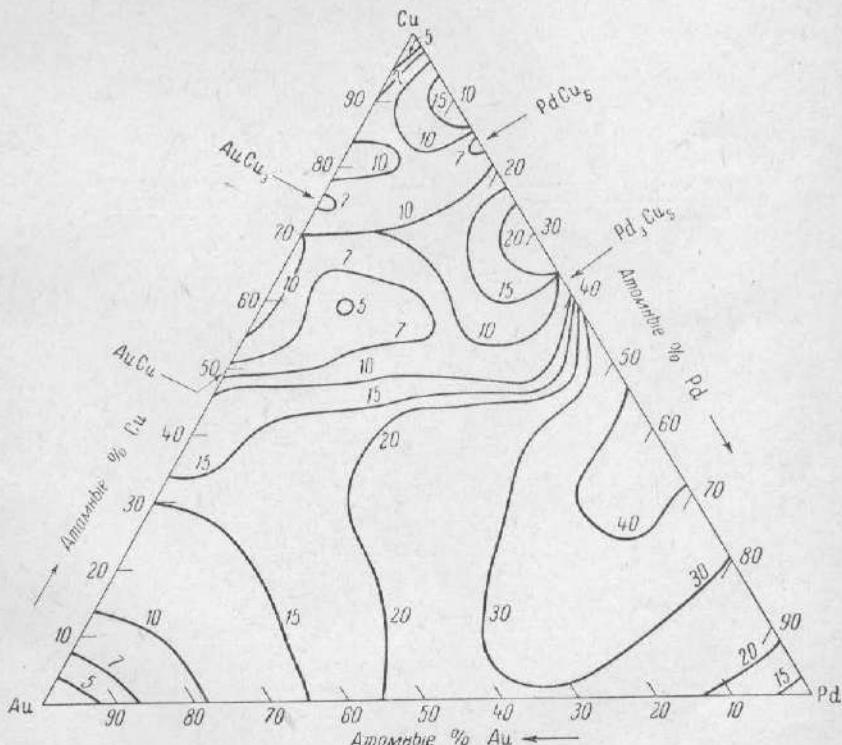
Фиг. 7. Линии одинакового удельного электросопротивления для закаленных сплавов системы палладий — золото — медь

На фиг. 7 представлены кривые одинакового электросопротивления закаленных сплавов. Максимум электросопротивления лежит на стороне медь — палладий около 60 ат. % палладия. От этого максимума электросопротивление плавно понижается к углам треугольника. Образование двойных химических соединений — дальтонидов — в системах золото — медь и палладий — медь сильно усложняет вид диаграммы электросопротивлений для отожженных сплавов (фиг. 8).

Результаты вычисления температурного коэффициента электросопротивления в интервале 25—100° приведены в таблице и на фиг. 9.

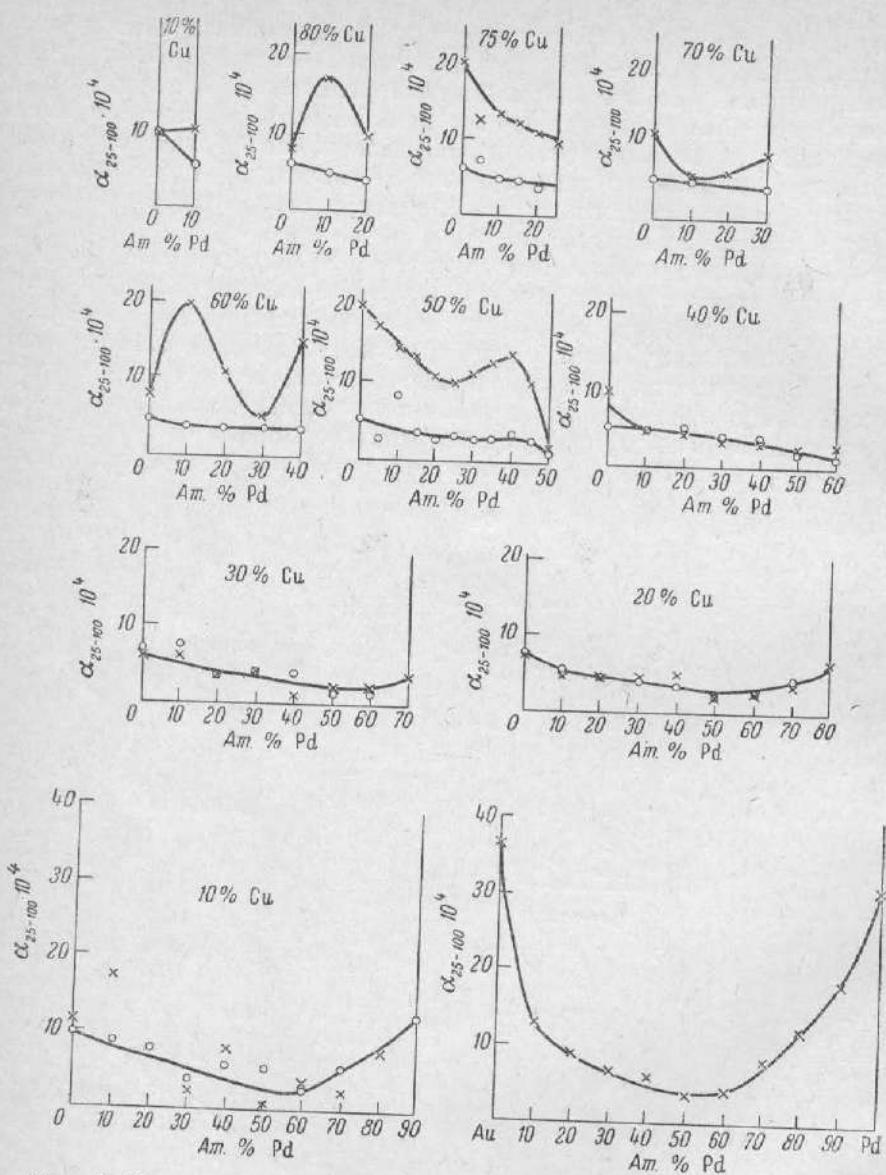
Температурный коэффициент электросопротивления закаленных сплавов разрезов с большим содержанием меди выражается почти прямыми линиями, которые по мере уменьшения содержания меди становятся вогнутыми и в двойной системе золото — палладий превращаются в нормальную для непрерывного ряда твердых растворов двойной системы кривую с пологим минимумом.

Иной вид имеют кривые температурного коэффициента электросопротивления для отожженных сплавов. В разрезе с 80 ат. % меди температурный коэффициент изменяется по кривой с пологим максимумом. В разрезах с 75 и 70 ат. % меди температурный коэффициент электросопротивления изменяется по кривым с пологим минимумом, но сами кривые на диаграммах далеко отстоят от кривых для закаленных сплавов. Это является следствием образования определенных химических соединений — дальтонидов — в двойных системах. В разрезе с 60 ат. % меди по мере за-



Фиг. 8. Линии одинакового удельного электросопротивления для отожженных сплавов системы палладий — золото — медь

мены золота палладием температурный коэффициент электросопротивления сначала возрастает к 10 ат. % палладия, затем падает к 30 ат. % и снова возрастает к палладиево-медной стороне. В разрезе с 50 ат. % меди сильное влияние на форму кривой температурного коэффициента электросопротивления отожженных сплавов оказывает химическое соединение AuCu. При увеличении содержания палладия температурный коэффициент сначала уменьшается, проходит через пологий минимум, затем увеличивается, проходит через пологий максимум и вновь понижается к пал-

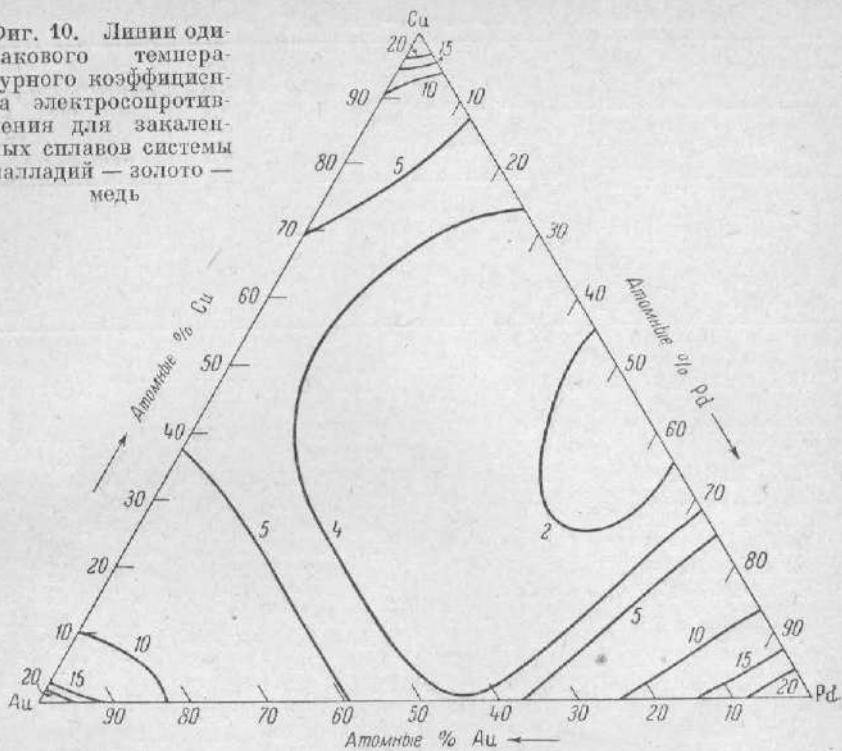


Фиг. 9. Диаграммы температурного коэффициента электросопротивления разрезов системы палладий — золото — медь с постоянным содержанием меди

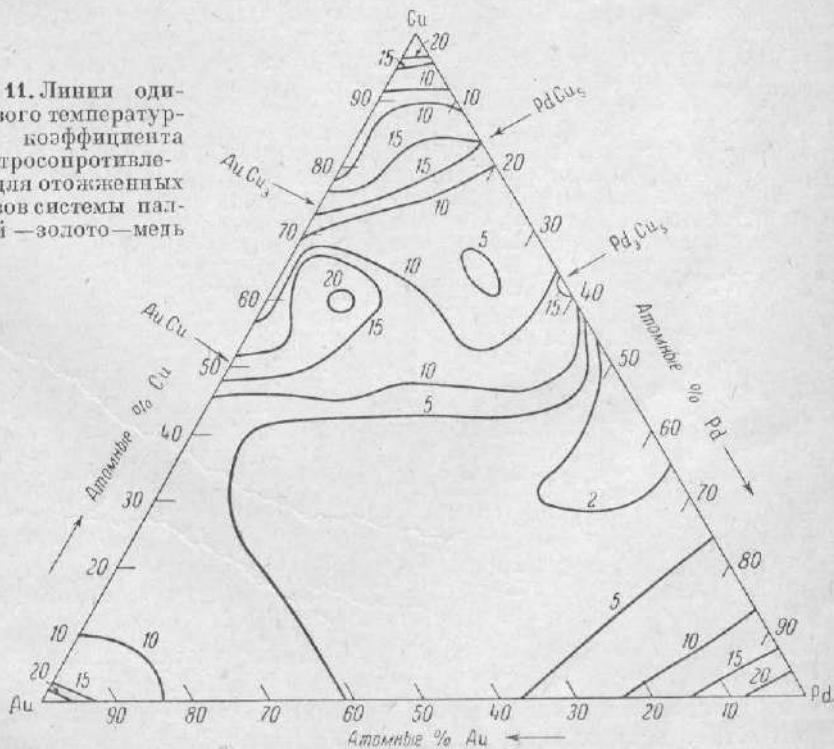
○—○—○ — закаленные сплавы;
×—×—× — отожженные сплавы

ладиево-медной стороне. В разрезе с 40 ат. % меди только у двойного золото-медного сплава величины температурного коэффициента для отожженного и закаленного состояний отличны; в остальной части разреза кривые изменения температурного коэффициента для закаленного и отожженного состояний полностью совпадают. В разрезах с 30, 20 и 10 ат. % меди обе кривые практически совпадают. На фиг. 10 и 11 представлены кривые одинакового температурного коэффициента электросопротивления системы для закаленного и отожженного состояний.

Фиг. 10. Линии одинакового температурного коэффициента электросопротивления для закаленных сплавов системы палладий — золото — медь



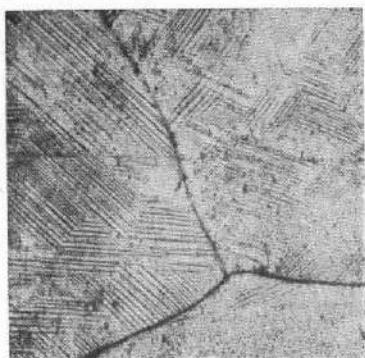
Фиг. 11. Линии одинакового температурного коэффициента электросопротивления для отожженных сплавов системы палладий — золото — медь



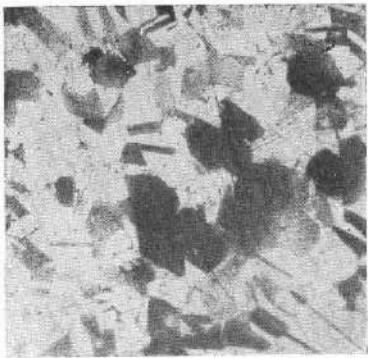
Свойства сплавов медь — палладий — золото

Состав сплавов						Температура (в °С)	Твердость по Бринеллю (в кг/мм²)	Удельное электросопротивление отожженных сплавов (в микроомах)	Удельное электросопротивление закаленных сплавов (в микроомах)	Температурный коэффициент электросопротивления отожженных сплавов α_{25-100}					
(в ат. %)	(в вес. %)					напала кристаллизации	предращения в твердом состоянии	отожженных сплавов	закаленных сплавов	при 25°	при 100°				
Cu	Pd	Au	Cu	Pd	Au										
80	10	10	62.61	13.12	24.27	1037	596	62.5	62	9.69	10.93	17.77	19.40	20.10	4.87
75	20	5	60.45	27.05	12.50	1119	530	103	92.5	10.44	11.08	8.34	22.46	22.97	3.05
75	15	10	57.17	12.19	23.64	1089	630	76	94.5	9.60	10.32	10.23	18.88	14.49	4.37
75	10	15	54.23	12.13	33.64	1051	607	66.5	80.5	8.35	9.16	13.48	18.77	19.39	4.45
75	5	20	33.94	37.98	28.08	995	492	66.5	78	9.41	10.29	12.82	14.96	15.75	7.17
70	20	10	52.01	24.94	23.05	1075	596	110	87	12.98	13.55	5.94	21.85	22.86	6.26
70	10	20	47.08	11.27	41.70	1005	572	97.5	97	10.08	10.51	5.77	20.66	21.43	4.98
60	30	10	42.44	35.62	21.94	1127	616	102	92	16.05	16.66	5.14	26.34	27.01	3.42
60	20	20	38.56	21.57	39.87	1062	628	139	105	6.90	7.48	11.36	22.90	23.48	3.41
60	10	30	35.32	9.90	54.78	995	568	137	116	5.43	6.23	20.49	19.83	20.39	3.80
50	45	5	35.45	53.50	11.05	1203	429	97.5	103	17.84	19.19	10.35	37.99	38.69	2.69
50	40	10	33.75	45.36	20.94	1152	610	130	109	7.90	8.57	14.08	31.74	32.60	3.65
50	35	15	32.20	37.83	29.97	1110	578	174	108	7.02	7.69	13.03	30.51	31.19	2.99
50	30	20	30.79	31.01	38.20	1101	516	180	117.5	8.63	9.36	11.61	28.37	28.93	2.66
50	25	25	29.49	24.76	45.75	1098	538	180	117.5	9.75	10.48	10.32	21.08	21.53	2.87
50	20	30	28.31	19.01	52.70	1060	544	180	127	9.06	9.80	11.18	24.81	25.44	2.71
50	15	35	27.21	13.70	59.09	1038	554	170.5	135.5	7.75	8.53	13.90	22.53	23.12	3.52
50	10	40	26.20	8.79	65.01	950	522	205	135.5	6.34	7.01	14.51	20.34	21.58	3.33
50	5	45	25.25	4.24	70.51	926	463	159	133.5	7.34	8.26	17.49	17.53	17.87	2.60
40	50	10	25.81	54.17	20.02	1265	—	100.5	100	34.50	35.13	2.45	38.92	39.47	1.89
40	40	20	23.64	39.68	36.68	1202	—	105	107.5	27.72	28.41	3.35	30.35	31.24	3.95
40	30	30	21.80	27.46	50.74	1155	396	109	119.5	24.23	24.79	3.11	24.32	24.95	3.44
40	20	40	20.23	17.00	62.77	1090	411	172	111.5	18.31	18.86	4.05	21.66	22.51	5.33
40	10	50	17.68	13.70	68.62	1087	419	150	112.5	20.91	21.57	4.22	20.76	21.46	4.52
30	60	10	18.54	62.28	19.18	1340	—	90.5	88.5	34.46	35.01	2.14	42.33	42.92	1.47
30	50	20	16.91	47.71	35.28	1305	—	91.5	95.5	35.13	35.76	2.41	35.65	36.15	1.88
30	40	30	15.77	35.30	48.93	1280	—	93.5	101	25.77	26.00	1.19	25.30	26.08	4.27
30	30	40	14.67	24.67	60.70	1215	—	95.5	100	21.59	22.25	4.12	21.50	22.21	4.46
30	20	50	13.70	15.34	70.96	1115	—	97	102	18.83	19.40	4.08	19.06	19.59	3.74
30	10	60	12.88	17.21	79.91	1032	—	82	96.5	15.10	15.78	6.00	15.51	16.38	7.63
20	70	10	11.87	69.72	18.41	1400	—	68.5	77.5	35.88	37.17	3.85	36.64	37.91	4.59
20	60	20	10.94	55.11	33.95	1377	—	75.5	87.5	36.67	37.36	2.53	37.71	38.47	2.71
20	50	30	10.14	42.61	47.25	1345	—	81	83	30.53	31.06	2.33	31.02	31.57	2.38
20	40	40	9.47	31.78	58.75	1294	—	83.5	91.5	24.76	22.60	5.22	22.62	23.24	3.70
20	30	50	8.86	22.31	68.84	1225	—	83	87.5	18.75	19.43	4.90	19.21	19.82	4.27
20	20	60	8.34	13.98	77.68	1167	—	79	85.5	15.61	16.17	4.84	15.99	16.57	4.85
20	10	70	7.88	6.61	85.51	1080	—	71	77.5	—	—	14.01	14.60	5.70	—
10	80	10	5.70	76.60	17.70	1403	—	65.5	68	23.99	25.43	8.17	—	—	—
10	70	20	5.27	62.00	32.73	1416	—	76	80	32.30	32.92	2.58	32.77	34.15	5.70
10	60	30	4.90	49.43	45.67	1410	—	69.5	66	34.76	35.70	3.65	35.35	36.25	2.72
10	50	40	4.56	38.50	56.94	1380	—	72	75	28.00	28.20	0.96	27.79	29.00	5.89
10	40	50	4.30	28.90	66.80	1305	—	75	75	19.53	20.59	8.04	19.18	20.04	6.07
10	30	60	4.05	20.43	75.52	1277	—	62.5	67.5	16.52	16.84	2.62	15.75	16.26	4.84
10	20	70	3.83	12.86	88.31	1227	—	57	59.5	13.32	13.40	1.024	12.60	13.37	8.32
10	10	80	3.64	6.11	90.25	1096	—	39	45	9.40	10.59	17.50	9.63	10.26	8.92

Своеобразная форма кривых твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента разрезов, вблизи которых расположены двойные химические соединения, и наличие на этих кривых минимумов первоначально создавали возможность предположения существования в системе палладий — золото — медь тройных химических соединений —



Фиг. 12. 50 ат.% Cu, 5 ат.% Pd,
45 ат.% Au, отожжен. $\times 200$



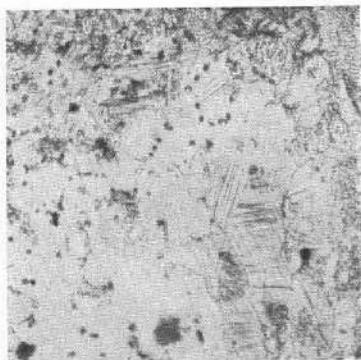
Фиг. 13. 50 ат.% Cu, 5 ат.% Pd,
45 ат.% Au, закален. $\times 150$



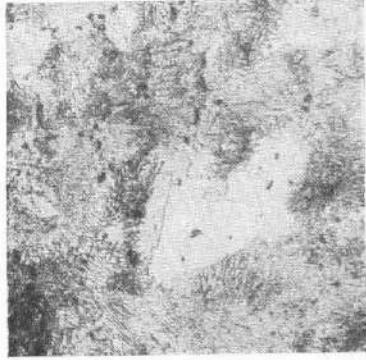
Фиг. 14. 50 ат.% Cu, 20 ат.% Pd,
30 ат.% Au, отожжен. $\times 350$



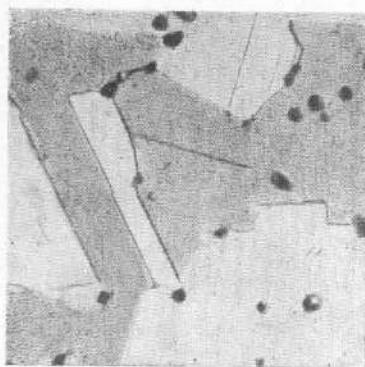
Фиг. 15. 50 ат.% Cu, 20 ат.% Pd,
30 ат.% Au, закален. $\times 200$



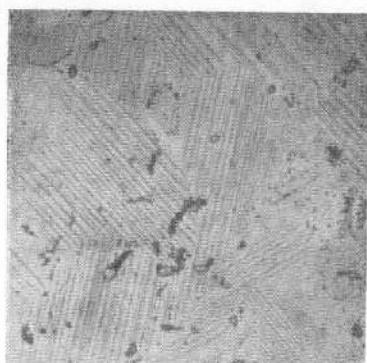
Фиг. 16. 50 ат.% Cu, 25 ат.% Pd,
25 ат.% Au, отожжен. $\times 350$



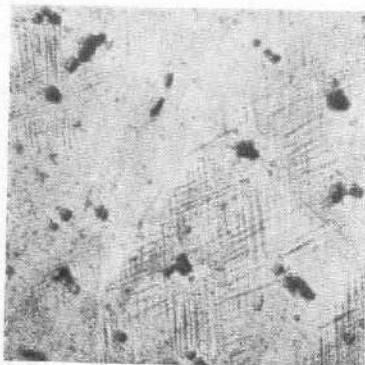
Фиг. 17. 50 ат.% Cu, 30 ат.% Pd,
20 ат.% Au, отожжен. $\times 350$



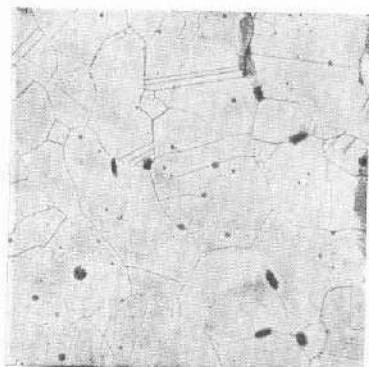
Фиг.18. 50 ат.-% Cu, 30 ат.-% Pd,
20 ат.-% Au, закален. $\times 400$



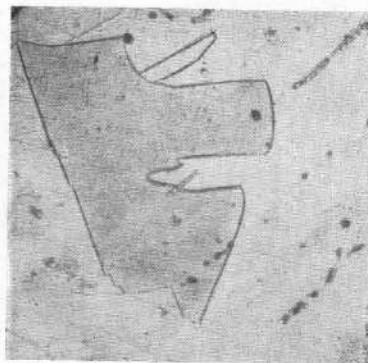
Фиг.19. 60 ат.-% Cu, 10 ат.-% Pd,
30 ат.-% Au, отожжен. $\times 400$



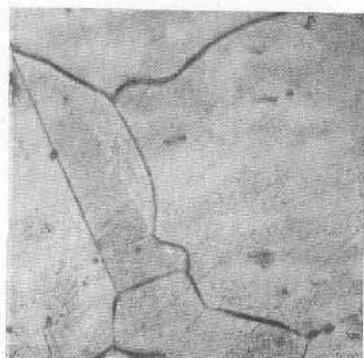
Фиг. 20. 40 ат.-% Cu, 10 ат.-% Pd,
50 ат.-% Au, отожжен. $\times 330$



Фиг.21. 75 ат.-% Cu, 20 ат.-% Pd,
5 ат.-% Au, отожжен. $\times 100$



Фиг.22. 40 ат.-% Cu, 50 ат.-% Pd,
10 ат.-% Au, отожжен. $\times 185$



Фиг.23. 30 ат.-% Cu, 50 ат.-% Pd,
20 ат.-% Au, отожжен. $\times 200$

дальтонидов. Однако сопоставление кривых различных свойств для разрезов тройной системы, параллельных разным сторонам треугольника и радиальных, заставило отказаться от такого рода предположений. Сингулярные точки на кривых состав — свойства, являющиеся признаком химических соединений, должны повторяться на диаграммах состав — свойство разрезов, проведенных через состав этих соединений в различных направлениях, т. е. составу соединения на поверхности свойств должны соответствовать сингулярные максимумы или минимумы в зависимости от изображенного свойства, что в данной тройной системе не имеет места. Таким образом, можно считать, что в системе палладий — золото — медь тройных химических соединений не образуется.

Микроструктура

Микроструктура сплавов была изучена как для отожженного, так и для закаленного состояния.

Термическая обработка сплавов производилась также, как и при исследовании твердости.

В качестве протравителя служил спиртовой раствор брома. Все сплавы в закаленном состоянии являются твердыми растворами, что подтверждают даные, полученные другими методами исследования. Что касается микроструктуры отожженных сплавов, то можно было предполагать, что образование двойных химических соединений скажется и на структуре тройных сплавов. Однако, как известно, характерная двойниковая структура химических соединений — дальтонидов, образующихся из твердых растворов, появляется только в тех случаях, когда при образовании химического соединения происходит не только процесс упорядочения, но и изменение типа решетки. Так, например, при образовании химического соединения CuAu [1] происходит переход гранецентрированной решетки твердого раствора в тетрагональную решетку химического соединения, и микроструктура отожженного сплава представлена резко выраженнымми иглами двойников. Химическое соединение Cu₃Au при своем образовании сохраняет гранецентрированную решетку твердого раствора, происходит только упорядочение решетки, и микроструктура химического соединения показывает наличие полигональных зерен. То же самое наблюдается и в системе платина — медь [14]. Соединение CuPt, образование которого сопровождается изменением типа решетки, имеет двойниковую структуру; соединение же Cu₃Pt, сохраняющее при упорядочении решетку твердого раствора, двойниковой структуры не обнаруживает.

Химическое соединение Cu₃Pd при своем образовании из твердого раствора сохраняет его гранецентрированную решетку, соединение Cu₃Pd₃, хотя и приобретает новую, объемноцентрированную решетку, образуясь из гранецентрированного твердого раствора, но игольчатых двойников не образует [9]. Поэтому в системе золото — палладий — медь при условии отсутствия тройных химических соединений следовало ожидать двойниковые структуры только около химического соединения AuCu. Так оно и оказалось в действительности.

На фиг. 12 представлен отожженный сплав состава 50 ат. % меди, 5 ат. % палладия и 45 ат. % золота. На микрофотографии ясно видны игольчатые двойники, присутствие которых вызывается близостью химического соединения CuAu. На фиг. 13 представлен тот же сплав после закалки; видны однородные кристаллы твердого раствора. В разрезе с 50 ат. % меди такие же игольчатые двойники видны и на других сплавах с большим содержанием палладия. Так, у отожженного сплава состава 50 ат. % меди, 20 ат. % палладия и 30 ат. % золота (фиг. 14) хорошо

видны пересекающиеся пачки игольчатых двойников. Тот же сплав после закалки (фиг. 15) состоит из полигональных зерен твердого раствора. Игольчатая структура заметна еще у отожженного сплава состава 50 ат. % меди, 25 ат. % палладия и 25 ат. % золота (фиг. 16). При внимательном рассмотрении у этого сплава видны участки с эвтектоидной структурой, которая гораздо резче проявляется у отожженного сплава состава 50 ат. % меди, 30 ат. % палладия и 20 ат. % золота (фиг. 17). После закалки этот последний сплав показывает полизадрическую структуру твердого раствора (фиг. 18).

При дальнейшем увеличении содержания палладия за счет уменьшения золота, при постоянном содержании меди 50 ат. %, все сплавы как в отожженном, так и в закаленном состоянии имеют полигональную структуру твердых растворов. Сплавы других разрезов диаграммы, лежащие около химического соединения CuAu , также показывают в отожженном состоянии игольчатую двойниковую структуру. На фиг. 19 представлена микроструктура сплава состава 60 ат. % меди, 10 ат. % палладия и 30 ат. % золота, на фиг. 20 — микроструктура сплава, содержащего 40 ат. % меди, 10 ат. % палладия и 50 ат. % золота. Все остальные сплавы тройной системы как в отожженном, так и в закаленном состоянии имеют обычную полизадрическую структуру твердых растворов. На фиг. 21 представлен сплав состава 75 ат. % меди, 20 ат. % палладия и 5 ат. % золота. На фиг. 22 и 23 — отожженные сплавы состава 40 ат. % меди, 50 ат. % палладия, 10 ат. % золота и 30 ат. % меди, 50 ат. % палладия, 20 ат. % золота.

Значительный интерес представляет вопрос, почему в сплаве состава 50 ат. % меди, 30 ат. % палладия и 20 ат. % золота (фиг. 17) имеется эвтектоидная структура. Повидимому, это может быть объяснено тем, что химическое соединение Cu_3Pd_3 имеет объемноцентрированную решетку, как, вероятно, и тройные сплавы, лежащие около этого соединения. Так как другие двойные соединения системы имеют гранецентрированную или близкую к ней тетрагональную решетку, то на границе области химического соединения Cu_3Pd_3 должен появиться разрыв сплошности твердых растворов, который и виден как эвтектоид на фиг. 17. Область механической смеси является, вероятно, очень небольшой, так как из многих исследованных сплавов такая структура наблюдается только у этого сплава и в очень небольшой степени у сплава фиг. 16. Наличием этой гетерогенной области разрыва сплошности твердых растворов, повидимому, могут быть объяснены и формы кривых термических превращений в твердом состоянии в разрезах с 60 и 50 ат. % меди (фиг. 2) и формы кривых твердости (фиг. 3), электросопротивления (фиг. 6) и его температурного коэффициента (фиг. 9) для отожженных сплавов тех же разрезов.

ВЫВОДЫ

Система палладий — золото — медь исследована методами термического анализа, твердости по Бринеллю, электросопротивления, его температурного коэффициента и микроструктуры. Исследованием установлено наличие в системе при высоких температурах непрерывных областей твердых растворов. Образующиеся в двойных системах золото — медь и палладий — медь при охлаждении твердых растворов химические соединения CuAu , Cu_3Au , Cu_5Pd и Cu_5Pd_3 в тройной системе входят в твердые растворы.

Тройных химических соединений — дальтонидов — в системе не обнаружено.

Между гомогенной областью химического соединения Cu_5Pd_3 и другими областями тройной системы, вследствие отличия кристаллической решетки соединения Cu_5Pd_3 от решеток других соединений, должен существовать разрыв однородности твердых растворов. Наличие в системе палладий — золото — медь небольшой гетерогенной области в отожженном состоянии подтверждается как микроструктурой отдельных сплавов, так и формой кривых свойств для отожженных сплавов отдельных разрезов.

Поступило в редакцию
17 сентября 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев. Изв. СПб. Политехн. ин-та **22**, 485 (1914); J. Inst. Met. (London) **15**, 305 (1916).
2. Н. С. Курнаков и Н. В. Агеев. J. Inst. Met. (London) **46**, 481 (1931); **48**, 312 (1932); Изв. Ин-та физ.-хим. анализа **6**, 25 (1933).
3. C. Johansson и J. Linde. Ann. d. Physik **78**, 439 (1925); **82**, 452 (1927).
4. M. Hansen. Структуры бинарных сплавов, ГОНТИ, 1941.
5. M. Le Blanc и G. Wehner. Ann. d. Physik **14**, 481 (1932).
6. M. Le Blanc, K. Richter и E. Schiebold. Ann. d. Physik **86**, 929 (1928).
7. G. Preston. J. Inst. Met. (London) **46**, 477 (1931).
8. W. Broniewsky и K. Wesolowsky. C. R. **198**, 370 (1934).
9. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. См. статью в этом выпуске.
10. R. Rueger. Z. anorg. Chem. **51**, 391 (1906).
11. W. Stenzel и J. Weerts. Festschrift z. 50-jähr. Bestehen d. Platingschmelze, Hanau, 1931.
12. W. Geibel. Z. f. anorg. u. allg. Chem. **69**, 43 (1911).
13. В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пузыкина. Изв. Сектора платины, вып. 20, 176 (1947).
14. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 5 (1931).