

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.21'234:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СПЛАВА $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2019 г. А. Б. Зия^а, А. Азиз^а, С. А. Хан^а, Н. Ахмад^{б, *}

^аФизический факультет, Университет им. Баха-уд-дина Закарии, Мултан-60800, Пакистан

^бФизический факультет, Университет инженерно-технических и информационных технологий
им. Хвайя Фарида, Рахим Яр Хан-64200, Пакистан

*e-mail: naseeb.ahmad@kfueit.edu.pk

Поступила в редакцию 06.02.2018 г.

После доработки 10.04.2018 г.

Принята к публикации 28.03.2019 г.

Структура и теплофизические свойства сплава $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ изучали с привлечением методов рентгено-структурного анализа (РСА). Изменение параметра решетки $a(T)$ с температурой было измерено методом смещения Брэгговских линий. Дифракционные данные, полученные в области температур 308–1158 К, были использованы для определения таких температурных параметров как характери-

стическая температура Дебая Θ_D , средний квадрат амплитуды атомных колебаний $\overline{u^2(T)}$ и коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$. Результаты исследований показывают, что в указанном температурном интервале сплав представляет собой однофазный твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой структурного типа А1. Далее установлено, что добавка золота к палладию приводит к росту параметра решетки и снижению характеристической температуры Дебая, среднего квадрата амплитуды атомных колебаний и коэффициента теплового расширения. Было установлено, что средний квадрат амплитуды атомных колебаний подчиняется классическому соотношению Грюнайзена, характерному для большинства сплавов с кубической структурой.

Ключевые слова: $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$, высокотемпературная рентгеновская дифракция, термообработка, тепловые свойства

DOI: 10.1134/S0015323019090146

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы благородных металлов, таких как Ag, Pd и Au, относительно нетоксичны, обладают низким удельным электросопротивлением и устойчивы к коррозии [1, 2]. Благодаря своим свойствам, сплавы благородных металлов находят широкое применение как биоматериалы, а также в электронных устройствах и ювелирных изделиях [2]. Сплавы благородных металлов образуют непрерывный ряд твердых растворов в широкой области составов и температур. Структура и теплофизические свойства сплавов тесно взаимосвязаны, и предварительное знание о первой и о вторых весьма полезно при разработке новых сплавов для их использования в промышленности [3–5]. Для понимания и улучшения кристаллической структуры существенными являются требования, предъявляемые к амплитуде атомных колебаний и характеристической температуре Дебая. Аналогично, знание характера сжатия или расширения материалов с изменением температуры оказывается важным при отборе ма-

териалов для производства таких устройств как термостаты. Это обусловило исследование термофизических свойств различных бинарных сплавов благородных металлов, например, Au–Ag [4], Au–Pd [4–7], Ag–Pd [7], Ni–Pd [8] и Ni–Cr [9].

Насколько нам известно, всесторонние исследования термофизических свойств сплава $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ до сих пор не проводили. В данной статье представлены результаты экспериментального исследования структуры и термофизических свойств указанного сплава. Проведено обсуждение этих результатов и их сравнение с теми, что уже имеются в литературе.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поставки слитков сплава были в основном обеспечены фирмой Degussa (Германия), с предоставлением полной сопроводительной информации по составу сплава. Со слитков с помощью алмазного резака были сделаны тонкие срезы, которые подвергли шлифовке и полировке до

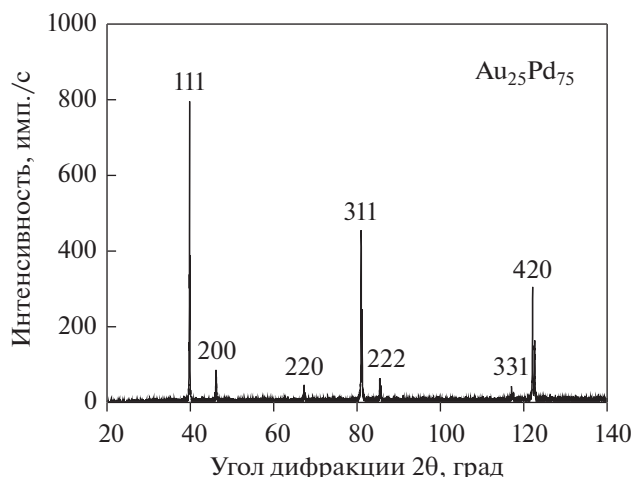


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Au₂₅Pd₇₅ при комнатной температуре.

зеркального состояния поверхности, подходящего для дифракционной съемки. Образцы сплава были отожжены при 1273 К в вакуумной печи в течение одной недели для гомогенизации образцов. Их химический состав был аттестован как с помощью анализа (с использованием жидкого реактива) на абсорбционном атомном спектрометре марки А-1800 (фирмы Hitachi), так и с помощью электронно-зондового микроанализатора (ЭЗМА). ЭЗМА-микроанализ выявил, что отклонение от однородного распределения компонентов сплава по объему составило менее 1 ат. %. Эксперименты по рентгеновской дифракции были проведены на дифрактометре модели Philips X'Pert Pro, оборудованном аппаратным устройством (марки Anton-Paar НТК-16) для проведения температурных измерений в вакууме. Эти эксперименты были проведены с источником CuK α -излучения, в θ – θ геометрии съемки, в диапазоне углов 20°–140°, с Ni-фильтром, со щелью, дающей 0.5° расхождения пучка, и с ускоряющим детектором X'Pert X'Celerator, находящимся в твердом состоянии. Параметры рабочего режима фиксировали на напряжении в 45 кВ и токе 40 мА.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Параметры решетки

На рис. 1 приведена рентгенограмма (РГ) сплава Au₂₅Pd₇₅, снятая при комнатной температуре. Ее индексацию проводили стандартными аналитическими методами [10]. РГ включала все фундаментальные отражения, для которых Миллеровские индексы hkl принимали либо все четные, либо все нечетные значения. Это говорит о том, что сплав имеет ГЦК структуру. На РГ отсутствовали сверхструктурные отражения, что означало отсутствие в сплаве упорядоченной фазы

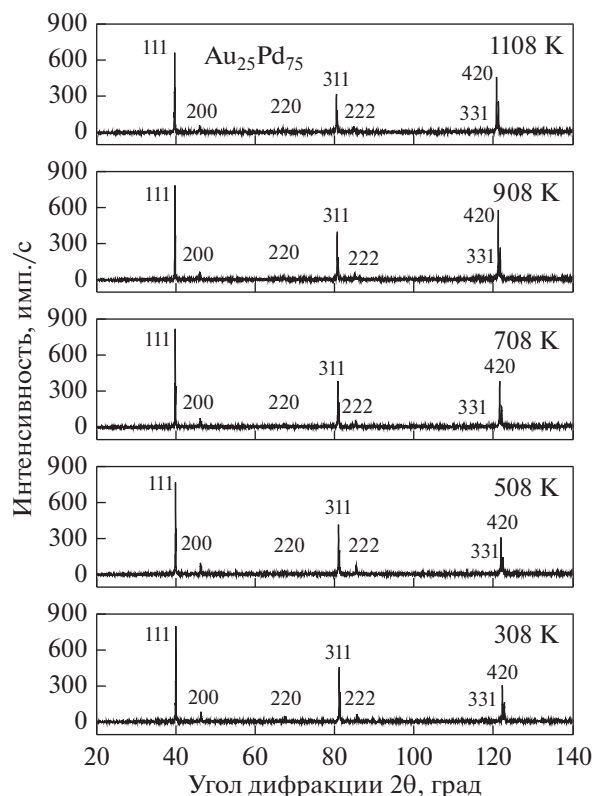


Рис. 2. Дифрактограммы сплава Au₂₅Pd₇₅ при различных температурах.

AuPd₃. Параметры решетки, отвечавшие каждому из рефлексов, были рассчитаны и затем экстраполированы функцией Нельсона–Рилея для получения истинного значения параметра решетки (ПР). Его истинное значение составило 3.939 ± 0.003 Å. Оценка по правилу Вегарда дала значение ПР $a = 3.938$ Å. Расчетные и экспериментальные значения ПР достаточно хорошо согласуются между собой. Авторы [7] приводят для изучаемого нами сплава значение $a = 3.937$ Å при 25°C. ПР чистого Pd составляет 3.890 Å при 25°C. Добавка 25 ат. % Au в подрешетку Pd приводит к возрастанию ПР сплава Au₂₅Pd₇₅, поскольку атомный радиус Au ($r = 1.44$ Å) является большим в сравнении с Pd ($r = 1.37$ Å).

3.2. Термодинамические параметры

3.2.1. Температура Дебая и средний квадрат амплитуды атомных колебаний. На рис. 2 приведены репрезентативные РГ, снятые при различных температурах. Можно видеть, что в температурной области 308–1158 К каких-либо фазовых изменений не наблюдается. Таким образом, фазовая граница существования ГЦК-твердого раствора простирается за верхний предел указанной температурной области.

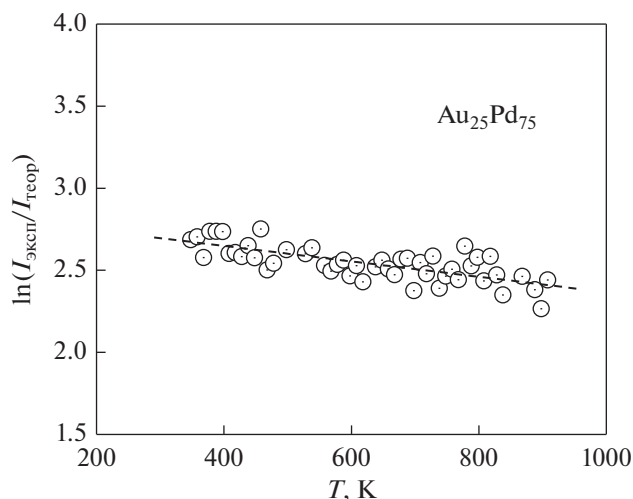


Рис. 3. Температурная зависимость $\ln(I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}})$ для линии (420) для сплава $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$.

Определение характеристической температуры Дебая Θ_D предполагает сравнение расчетных и наблюдаемых интегральных интенсивностей для фундаментальных высокоугловых отражений. Экспериментальное значение интегральной интенсивности $I_{\text{эксп}}$ может быть определено из РГ с помощью программной подгонки дифракционных профилей. Соответствующее расчетное значение $I_{\text{теор}}$ определяется из амплитуды структурного фактора F , после его коррекции с учетом влияющих на него факторов [10]:

$$F = 4 \left(\frac{1}{4} f_{\text{Au}} e^{-M_{\text{Au}}} + \frac{3}{4} f_{\text{Pd}} e^{-M_{\text{Pd}}} \right). \quad (1)$$

Здесь f_{Au} , f_{Pd} — атомные факторы рассеяния $f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$, где f_0 — величина, взятая из Международных таблиц по рентгеновской кристаллографии (International Tables of X-ray Crystallography), $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — действительная и мнимая части корректирующих поправок на дисперсию. Данные $\Delta f'$ и $\Delta f''$ для Au и Pd, с $\text{CuK}\alpha$ излучением взяты из работы [11].

Используем дебаевское высокотемпературное приближение [10]:

$$\bar{B}(T) = 8\pi^2 \overline{u^2}(T) = \left(\frac{6h^2}{mk_B} \right) \left(\frac{T}{\Theta_D^2} \right), \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, T — абсолютная температура, m — масса колеблющегося атома, k_B — постоянная Больцмана. Предполагается, что уравнение (2) справедливо для сплава $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ в том случае, когда соответствующий параметр температуры принимает для Au и Pd приблизительно одно и то же значение [11].

Температура Дебая Θ_D была определена по тангенсу угла наклона графика температурной зависимости $\ln(I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}})$. На рис. 3 представлен такой график для сплава $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ для высокоуглового рефлекса (420). Низкоугловые отражения здесь не учитывали в силу их слабой зависимости от температуры. Значение Θ_D , определенное таким образом, составило 262 К. Оценка с помощью соотношения $\Theta_D^{-2} = \frac{1}{4}\Theta_{D(\text{Au})}^{-2} + \frac{3}{4}\Theta_{D(\text{Pd})}^{-2}$ дала значение $\Theta_D = 235$ К. Авторы работы [7] для того же сплава приводят значение 270 К. Отмеченная разница, возможно, обусловлена различием температурных интервалов исследования. Авторы работы [12] для чистого Pd приводят значение 291 К. Таким образом, можно заключить, что добавка Au в Pd приводит к снижению величины Θ_D .

Средний квадрат амплитуд колебания $\overline{u^2}(T)$ был рассчитан из уравнения (2). Экспериментально определяемый для случая поликристаллов температурный параметр $\bar{B}(T)$ обычно включает в себя некую статическую составляющую, обусловленную атомным беспорядком. Атомный беспорядок неизбежно создается присутствием атомов различного атомного радиуса в некоторых точках, в нормальных условиях заполняемых атомами определенного сорта, т.е. $\bar{B}(T) = B_{\text{темпер}} + B_{\text{статич}}$.

$\bar{B}(T)$ была взята равной $B_{\text{темпер}}$, поскольку величина $B_{\text{статич}}$ близка к нулю. Это находится в согласии с ожиданием, поскольку атомные радиусы Au и Pd почти совпадают по величине. Величины $\overline{u^2}(T)$, полученные в данной работе, меньше тех, что установлены авторами [7]. Причина такой разницы состоит в том, что данные [7] отвечают только температуре плавления. Ясно также, что значения $\overline{u^2}(T)$ увеличиваются с ростом температуры. Это происходит потому, что с ростом температуры амплитуда колебаний увеличивается. В интервале температур 308–1158 К средний квадрат амплитуды колебаний оказывается в пределах 0.016–0.056 Å². Эти значения меньше тех, что характерны для чистых Pd (0.122 Å²) и Au (0.146 Å²).

3.2.2. Термическое расширение. На рис. 4 представлены температурные зависимости параметра решетки $a(\text{Å})$, среднего линейного термического расширения (СЛТР/MLTE) $\text{MLTE} = [(a(T) - a_{308})/a_{308}]$ и коэффициента линейного термического расширения $\alpha(T)(\text{K}^{-1}) = (1/a(T))(da(T)/dT)$. Параметр решетки в области температур 308–1158 К изменяется в пределах 3.934–3.954 Å. Рост параметра решетки с температурой является линейным вплоть до ~900 К. Выше этой температуры наблюдается отклонение

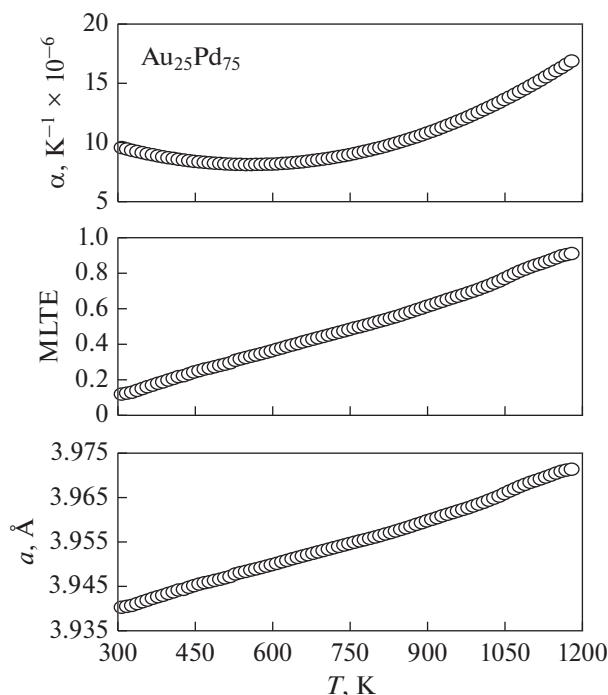


Рис. 4. Температурная зависимость параметра решетки $a(T)$, среднего линейного термического расширения (MLTE) и коэффициента термического расширения ($\alpha(T)$) сплава Au₂₅Pd₇₅.

от такой зависимости. Оно может быть понято, если принять во внимание вклад в термическое расширение от ангармонических членов. При этом величина $\alpha(T)$ была получена подгонкой аппроксимацией температурной зависимости параметра решетки полиномом третьей степени:

$$\alpha(T) = 3.7495 + 6 \times 10^{-5} T^{-5} + 10^{-8} T^2 + 3 \times 10^{-11} T^3. \quad (3)$$

Параметр решетки, отвечавший нулю температуры, был установлен как 3.749 Å. Третий и четвертый член разложения (3) отвечают за нелинейное поведение $\alpha(T)$. Было установлено, что в области температур 308–1158 К значение $\alpha(T)$ изменяется в пределах 8.5×10^{-6} – 11.2×10^{-6} K⁻¹. Авторы [7] приводят для данного сплава значение 11.3×10^{-6} K⁻¹, а для чистого Pd – 9.8×10^{-6} K⁻¹. Значение $\alpha(T)$ для чистого Pd больше, чем значение при соответствующей температуре в данном случае. Согласно работе Грюнайзена [13], между MLTE и $u^2(T)$ для большинства сплавов с кубической решеткой наблюдается линейная зависимость. На рис. 5 представлен график зависимости $u^2(T)$ от MLTE для сплава Au₂₅Pd₇₅. Можно видеть, что зависимость линейна во всей области исследованных температур. Это является под-

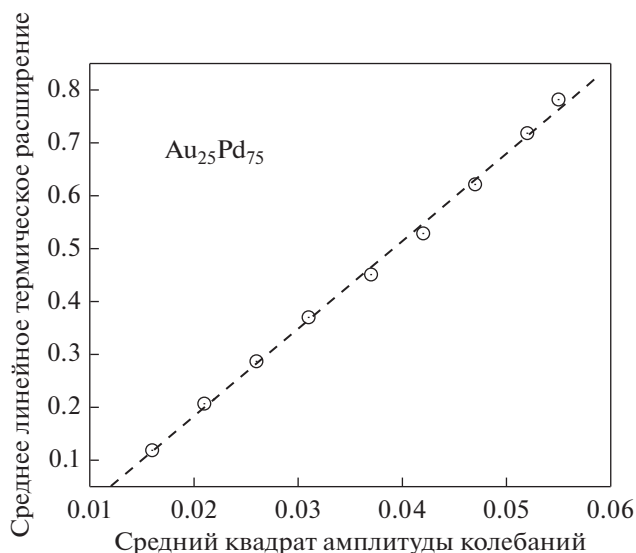


Рис. 5. График среднего линейного термического расширения MLTE как функции среднего квадрата амплитуды колебаний $u^2(T)$.

тверждением справедливости классического соотношения Грюнайзена и в нашем случае.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием методов РСА определены параметры решетки, температура Дебая, средний квадрат амплитуд колебаний и коэффициент термического расширения для сплава Au₂₅Pd₇₅. Было установлено, что равновесной кристаллической структурой сплава Au₂₅Pd₇₅ является ГЦК-структура с решеткой, упорядоченной по типу A1. В исследованном интервале температур сплав не находился в упорядоченном состоянии. Значения термофизических параметров сплава Au₂₅Pd₇₅ оказались меньше тех, что характерны для чистого Pd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziya A.B., Atiq S., Aziz A., Ahmad S. A study of thermal parameters of Ag50Pd50 alloy using X-ray diffraction // Physica B. 2011. V. 406. P. 3335–3337.
2. Ziya A.B., Ohshima K. X-ray diffraction study of the structure and thermal parameters of the ternary Au–Ag–Pd alloys // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 425. P. 123–128.
3. Mareci D., Sutiman D., Cailea A., Blot G. Comparative corrosion study of Ag–Pd and Co–Cr alloys used in dental applications // Bulletin of Mater. Sci. 2010. V. 33. P. 491–500.
4. Goto S., Nakai A., Miyagawa Y., Ogura H. Effects of Ga Addition on the Mechanical Properties of 35Ag–

- 30Pd–20Au–15Cu Alloy // Dental Materials Journal. 2002. V. 21. P. 332–342.
5. *Tomai T., Ide T.* Electrical Contacts. Seattle, Washington USA, IEEE, 2004.
 6. *Vlack H.L.* Elements of Materials Science and Engineering. 4th Edition. Philippines, Addison Wesley Publishing Company, Inc. 1980.
 7. *Naidu S.V., Houska C.R.* X-Ray Determinations of the Debye Temperatures and Thermal Expansions for the Pd–Ag–Au System,” J. Appl. Phys. 42, 4971–4975 (1971).
 8. *Ahmad S., Ziya A.B., Aziz A., Zafar Z.I.* Structure and thermal parameters of Ni₂₀Pd₈₀ alloy // J. Mater. Sci. Techn. 2009. V. 25. P. 208–210.
 9. *Khan S.A., Ziya A.B., Atiq S., Aziz A.* A study of the structure and thermal parameters of Ni_{88.6}Cr_{11.4} alloy // Physica Scripta. 2011. V. 84. P. 1–4.
 10. *Cullity B.D.* Elements of X-ray Diffraction. 2nd Edition. Philippines, Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
 11. *Ibers J.A., Hamilton W.C.* International Tables for X-ray Crystallography. Volume IV. Birmingham, Kynoch Press, 1974.
 12. *Miller A.P., Brockhouse B.N.* Crystal Dynamics and Electronic Specific Heats of Palladium and Copper // Canadian J. Physics. 1971. V. 49. P. 704–723.
 13. *Grueneisen E.* Handbuch der Physik. Berlin, Julius Springer, 1926.