

УДК 539.261

БЕРТОЛЛИДНАЯ ФАЗА В СИСТЕМЕ Pd–Lu

А. С. Илюшин, Н. А. Хатанова, Е. А. Рыкова, Цэцгээгийн Отгонтуул*)

(кафедра физики твердого тела)

Метод рентгеновской дифрактометрии и измерения микротвердости отдельных фаз показали, что в сплавах палладия с содержанием лютеция 35; 40,06; 44,5 и 45,7 ат.% после 4 ч отжига при 1000 °С наряду с равновесными интерметаллидами Pd₃Lu, Pd₄Lu₃ и PdLu образуется X-фаза переменного состава с гексагональной решеткой, у которой соотношение c/a меняется в диапазоне 0,45 ÷ 0,52. Поскольку X-фаза в системе Pd–Lu образуется в широком интервале концентраций лютеция, то она относится к определенному типу интерметаллидов, называемых по Н. С. Курнакову бертоллидами.

Сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) являются перспективными материалами, так как они обладают уникальными физическими свойствами. Установлено, например, что соединения РЗМ с 3d-металлами (Mn, Ni, Co, Fe) обладают значительно более высокими магнитными характеристиками. Большое внимание в настоящее время уделяется влиянию чистоты РЗМ на физические свойства сплавов. В связи с этим проводится разработка и создание новых материалов с применением в приборостроении и электронной технике высокочистых РЗМ. Одной из основных проблем в технике является создание жаростойких сплавов с высокой коррозионной стойкостью. Большой коррозионной стойкостью обладают металлы платиновой группы. Наиболее доступным из них является палладий, но он имеет сравнительно низкую температуру плавления (1552 °С). Повышения жаростойкости можно достигнуть при сплавлении палладия с РЗМ, особенно для составов, образующих интерметаллиды. Так, установлено, что у интерметаллидов Pd₃Er температура плавления возрастает до 1710 °С.

В настоящей работе изучались фазовые состояния сплавов системы Pd–Lu после 4 ч отжига при 1000 °С. В литературе сведения о диаграмме состояний этих сплавов отсутствуют. Известны структуры лишь некоторых соединений [1] (табл. 1).

Для исследования были приготовлены сплавы палладия с содержанием лютеция 35; 40,06; 44,5 и

45,7 ат.%. Для приготовления сплавов использовались палладий чистотой 99,95 мас.% и лютеций, прошедший двойную вакуумную дистилляцию, после которой содержание в нем 40 примесей составило 10⁻⁴–10⁻⁵ ат.% и 8 примесей — 10⁻² ат.%. Сплавы изготавливались в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном поду в атмосфере очищенного аргона. Для обеспечения равномерности состава использовалась многократная переплавка. Образцы отжигались в откачанных до высокого вакуума и отпаянных кварцевых ампулах.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 на фильтрованном Cu-K_α излучении. Оптические микрофотографии были получены на оптическом микроскопе МИМ-7 при увеличении ×440. Образцы после шлифовки на абразивных шкурках электрополировались в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при напряжении 15–20 В. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Порошки сплавов палладия с лютецием указанных выше составов были отожжены в течение 4 ч при 1000 °С.

Перед съемкой дифрактограмм предварительно были рассчитаны относительные интенсивности пиков Pd₃Lu, Pd₄Lu₃ и PdLu. Расчет интенсивностей пиков на дифрактограммах проводился по формуле [2]

$$I \sim F_{hkl}^2 p P L A,$$

где $F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ — структурный фактор, f_j — атомная амплитуда, p — фактор повторяемости, $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ — поляризационный фактор, $L = 1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$ — фактор Лоренца для дифрактограмм, A — абсорбционный множитель, постоянный для всех углов θ .

В расчетах использовались следующие базисы структур [3, 4]:

Базис Pd₃Lu (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$):

1Lu (1a): (0, 0, 0);

Pd (3c): (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0); (0, 1/2, 1/2).

Т а б л и ц а 1

Соединение	Содерж. Pd (ат.%)	Содерж. Lu (ат.%)	Структурный тип	Параметры решетки		
				a, Å	c, Å	c/a
Pd ₃ Lu	75	25	Cu ₃ Au (куб.)	4,037 4,029	—	—
Pd ₄ Lu ₃	57,14	42,86	Pd ₄ Pu ₃ (ромбоэдр.)	12,87	5,64	0,438
PdLu	50,00	50,00	CsCl (куб.)	3,417	—	—
Lu ₅ Pd ₂	28,57	71,43	Dy ₅ Pd ₃ (куб.)	13,24	—	—

Параметры Pd₄Lu₃ приводятся в гексагональной установке.

*) Монголия.

Параметр элементарной ячейки интерметаллида Pd_3Lu , определенный нами методом наименьших квадратов, был равен $a = 4,033 \pm 0,001$ Å. Некоторое отличие от литературных данных, по-видимому, связано с тем, что использовался лютеций после двойной дистилляции.

Базис Pd_4Lu_3 (пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$):
(0, 0, 0); (1/3, 2/3, 1/3); (2/3, 1/3, 2/3) +

$3Pd^1(3a)$: (0, 0, 0);

$3Pd^2(3b)$: (0, 0, 1/2);

$18Pd^3(18f)$: (x, y, z); ($\bar{y}, x - y, z$); ($y - x, \bar{x}, z$);
(x, \bar{y}, z); ($y, y - x, z$); ($x - y, x, \bar{z}$);
 $x = 0,272$; $y = 0,217$; $z = 0,277$;

$18Lu(18f)$: (x, y, z); ($\bar{y}, x - y, z$); ($y - x, \bar{x}, z$);
(x, \bar{y}, z); ($y, y - x, z$); ($x - y, x, \bar{z}$);
 $x = 0,044$; $y = 0,211$; $z = 0,237$.

Базис $PdLu$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$):

$1Pd(1a)$: (0, 0, 0);

$1Lu(1b)$: (1/2, 1/2, 1/2).

Результаты расчетов представлены в табл. 2–4 (наиболее интенсивные пики подчеркнуты).

Таблица 2 Таблица 3 Таблица 4

Pd ₃ Lu			Pd ₄ Lu ₃			PdLu		
hkl	d, Å	I _{rel}	hkl	d, Å	I _{rel}	hkl	d, Å	I _{rel}
100	4,03	7	121	3,37	4	001	3,41	6
110	2,85	5	<u>311</u>	2,71	100	<u>011</u>	2,41	100
<u>111</u>	2,32	100	<u>022</u>	2,51	30	111	1,97	2
<u>200</u>	2,01	53	<u>212</u>	2,34	33	<u>002</u>	1,70	17
210	1,80	2	<u>132</u>	2,08	12	012	1,53	3
211	1,64	2	421	1,97	7	<u>112</u>	1,39	35
<u>220</u>	1,42	32	<u>322</u>	1,89	35	<u>022</u>	1,21	11
300	1,34	0,3	512	1,63	8	122	1,14	2
310	1,27	1	<u>611</u>	1,63	14	<u>013</u>	1,08	17
<u>311</u>	1,21	38	<u>223</u>	1,62	39			
<u>222</u>	1,16	11	432	1,53	10			
400	1,00	6	333	1,41	4			
<u>331</u>	0,92	24	<u>630</u>	1,40	16			
<u>420</u>	0,90	26	451	1,38	3			
			<u>451</u>	1,38	25			

Все сверхструктурные пики от Pd_3Lu и $PdLu$ имеют очень слабые интенсивности и при малом содержании этих интерметаллидов в сплавах не выявляются. Пики с относительной интенсивностью $I_{rel} < 1$ для Pd_4Lu_3 не указаны.

На дифрактограмме, полученной от сплава Pd–35 ат.% Lu после отжига, наблюдались отражения от Pd_3Lu и система дополнительных линий, не принадлежащих какому-либо известному соединению (табл. 5). Обозначим фазу, ответственную за появление этих линий, через X. Проведенный нами анализ по кривым Хелла для гексагональных решеток [3] показал, что линии от X-фазы хорошо индицируются в этой системе при $c/a = 0,47$. Интерметаллид Pd_4Lu_3 на этой дифрактограмме не выявлялся. В табл. 5 приведены данные расшифровки дифрактограммы от сплава Pd–35 ат.% Lu. Определенные из эксперимента относительные интенсивности были прономированы по всем четырем дифрактограммам.

Таблица 5

Эксперимент			Расчет				
Pd–35 ат.% Lu			X-фаза		Pd ₃ Lu		
θ°	d, Å	I/I ₀	d, Å	hkl	d, Å	I/I ₀	hkl
14,84	3,00	7	3,04	300	—	—	—
15,95	2,80	5	2,83	121	—	—	—
16,85	2,65	6	2,64	220	—	—	—
18,05	2,48	8	2,48	002	—	—	—
18,72	2,40	38	2,39	102	—	—	—
19,22	2,35	37	—	—	2,32	100	111
19,43	2,29	23	2,28	400	—	—	—
19,65	2,25	24	2,26	131	—	—	—
19,94	2,24	25	2,24	112	—	—	—
20,00	2,06	9	2,07	401	—	—	—
21,88	2,01	16	2,01	122	2,01	53	200
22,33	1,42	8	—	—	1,42	32	220
24,89	1,21	12	—	—	1,21	38	311
32,61	1,16	3	—	—	1,16	11	222
39,15	1,01	2	—	—	1,00	6	400
41,34	0,92	7	—	—	0,92	24	331
49,60	0,90	7	—	—	0,90	26	420

На дифрактограмме от сплава Pd–40,06 ат.% Lu были зафиксированы только наиболее интенсивные пики от Pd_3Lu и Pd_4Lu_3 , что указывало на их малые количества. Кроме того, наблюдалась также система дополнительных линий от X-фазы с не совпадающими, но близкими к ранее наблюдаемым значениями d .

На дифрактограммах от сплавов с 44,5 и 45,7 ат.% Lu тоже выявлялась система дополнительных пиков, несколько отличающихся по d от зафиксированных в упомянутых выше сплавах. Наблюдалась также отражения от Pd_4Lu_3 и $PdLu$. В табл. 6 дается расшифровка дифрактограммы от сплава Pd–45,7 ат.% Lu.

Таблица 6

Эксперимент			Расчет							
Pd–45 ат.% Lu			X-фаза		Pd ₄ Lu ₃			PdLu		
θ°	d, Å	I/I ₀	d, Å	hkl	d, Å	I/I ₀	hkl	d, Å	I/I ₀	hkl
14,11	3,15	10	3,15	300	—	—	—	—	—	—
14,95	2,98	5	3,01	121	—	—	—	—	—	—
15,95	2,80	6	2,80	002	—	—	—	—	—	—
16,31	2,74	24	2,74	301	—	—	—	—	—	—
16,48	2,71	28	2,72	220	2,71	100	311	—	—	—
16,82	2,66	6	2,68	102	—	—	—	—	—	—
17,78	2,52	16	—	—	2,51	30	022	—	—	—
18,33	2,45	100	2,45	221	—	—	—	2,41	100	011
18,92	2,37	65	2,37	131	—	—	—	—	—	—
19,05	2,36	92	2,36	400	2,34	33	212	—	—	—
21,55	2,09	19	2,09	302	2,08	12	132	—	—	—
21,95	2,06	7	2,06	140	—	—	—	—	—	—
24,00	1,89	10	1,89	500	1,89	35	322	—	—	—
26,15	1,74	13	1,73	203	—	—	—	—	—	—
26,85	1,70	10	—	—	—	—	—	1,70	17	002
28,30	1,62	10	—	—	1,62	14	223	—	—	—
30,10	1,53	11	—	—	1,53	10	432	—	—	—
33,50	1,32	23	—	—	—	—	—	1,39	35	112

Таблица 7

Содержание Lu (ат.%)	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>
35	10,56	4,97	0,47
40,06	11,10	5,04	0,45
44,5	10,90	5,68	0,52
45,7	10,90	5,61	0,51

Из анализа относительных интенсивностей видно, что в сплаве Pd–45,7 ат.% Lu больше всего интерметаллида PdLu, тогда как количество Pd₄Lu₃ много меньше. Вероятно, образование X-фазы подавляет в основном формирование интерметаллида Pd₄Lu₃ и не влияет на образование относительно простых структур Pd₃Lu и PdLu.

Параметры решеток *a* и *c* X-фазы для всех исследованных сплавов определялись соответственно по пикам (400) и (002) (табл. 7). Полученные параметры близки к параметрам ромбоэдрической решетки Pd₄Lu₃ (*a* = 12,87 Å, *c* = 5,642 Å, *c/a* = 0,438), но по погасаниям X-фаза принадлежит к гексагональной системе.

Итак, проведенный нами анализ по кривым Хэлла показал, что все линии от X-фазы для каждого сплава хорошо индицируются по кривым Хэлла для гексагональных решеток. В зависимости от атомного состава параметры этих решеток меняются так, что соотношение *c/a* лежит в пределах 0,45–0,52.

На рис. 1 представлена часть кривых Хэлла для гексагональных решеток в интервале *c/a* от 0,40 до 0,52. Кружками обозначены положения дифракционных пиков по углам θ . Хорошо видны закономерные изменения положений пиков с одинаковыми (*hkl*) при изменении значений *c/a*.

Фазовые состояния сплавов после 4 ч отжига при 1000 °С представлены в табл. 8.

Параметры решетки X-фазы при изменении состава сплава изменяются, что указывает на переменность ее состава. Это позволяет отнести X-фазу к интерметаллическим соединениям, называемым по Н. С. Курнакову бертоллидами [5]. Бертоллиды не имеют строго определенного стехиометрического состава, но устойчивы в широкой области концент-

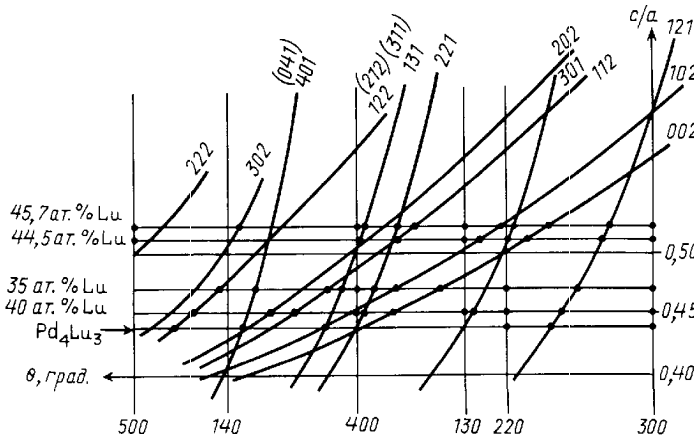


Рис. 1. Часть кривых Хэлла для гексагональных решеток при *c/a* = 0,40 ÷ 0,52. Кружками отмечены положения пиков на дифрактограммах по углам θ

Таблица 8

Содержание Lu (ат.%)	Фазовые состояния
35	Pd ₃ Lu + X
40,06	Pd ₃ Lu + Pd ₄ Lu ₃ + X
44,5	Pd ₄ Lu ₃ + PdLu + X
45,7	Pd ₄ Lu ₃ + PdLu + X

раций их компонентов. В сплавах Pd–Lu эта область простирается от 30 до ~ 46 ат.% Lu.

Бертоллиды характеризуются отсутствием сингулярных точек на кривых состав–свойство. Это хорошо видно на графике зависимости микротвердости от фазового состава сплава. Полученные оптические микрофотографии показали, что все исследованные сплавы были многофазными. Микротвердость измерялась для каждой из фаз в отдельности. В случае малого количества какой-либо фазы измерение ее микротвердости не представлялось возможным, поэтому можно говорить только о предполагаемых значениях. На рис. 2 иллюстрируется зависимость микротвердости фаз от концентрации лутеция (предполагаемые значения указаны пунктиром). Микротвердость интерметаллида Pd₃Lu равна 600 кг/мм² (она была измерена на сплаве Pd–25 ат.% Lu). Такое же значение микротвердости наблюдалось для одной из фаз в сплаве Pd–35 ат.% Lu, что позволило отнести эту фазу к Pd₃Lu и предположить, что в интервале концентраций 25–43 ат.% Lu имеет место эвтектика Pd₃Lu + Pd₄Lu₃. Вторая фаза с микротвердостью, равной 575 кг/мм², индицируется как Pd₄Lu₃ и отвечает составу Pd–43 ат.% Lu. Наличие двух параллельных линий микротвердости указывает на эвтектику, так как фазы, их образующие, не меняют химического состава при изменении состава сплава. Аналогичные соображения дают возможность предположить наличие двухфазной области во второй эвтектике (Pd₄Lu₃ + PdLu).

Кривые микротвердости бертоллидной X-фазы не имеют сингулярных точек и плавно спадают, проходя через точку, соответствующую составу Pd₄Lu₃. Присутствие X-фазы после 4 ч отжига при 1000 °С указывает на метастабильность фазовых состояний.

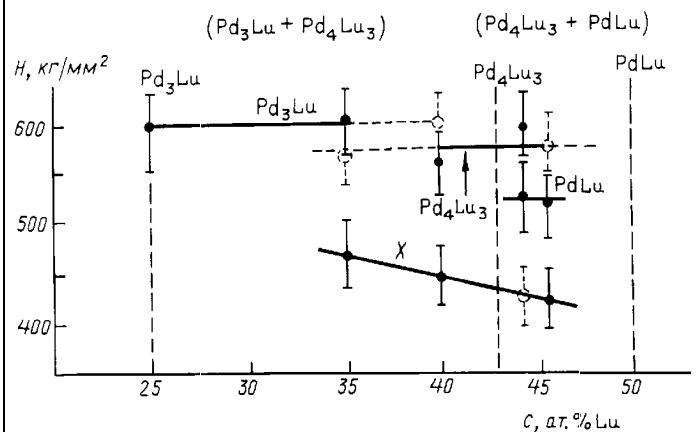


Рис. 2. Зависимость микротвердости фаз от содержания Lu в сплавах

Бертоллиды обладают "генетической" связью с определенными дальтонидами, которые имеют строго стехиометрический состав. В определенных температурных интервалах бертоллиды могут претерпевать фазовое превращение с образованием некоторых соединений (дальтонидов) [5]. Дальнейший продолжительный отжиг при 1000 °С должен привести сплавы в равновесные состояния с выделением определенного интерметаллида. Это будет предметом нашего следующего исследования.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия ин-

терметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Выща школа, 1982.

2. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
4. International Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1935.
5. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л.: ОНТИ—ХИМТЕОРЕТ, 1936.

Поступила в редакцию
26.06.98

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.466.31

БАЛАНС ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ВЕТЕР–ВОЛНЫ В НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РАЗВИТИЯ ВЕТРОВОГО ВОЛНЕНИЯ

Е. П. Анисимова, К. В. Показеев, Н. И. Соболева, А. А. Сперанская

(кафедра физики моря и вод суши)

Рассчитаны составляющие, входящие в уравнение баланса энергии волн, в начальной стадии их развития. Используются данные авторов настоящей работы и заимствованные из литературных источников. Предложена более корректная оценка поступления энергии от ветрового потока к волнам, осуществляемого механизмом нормального давления.

Исследование взаимодействия сил в системе ветер–волны тесно связано с определением баланса энергии на границе раздела водной и воздушной сред. Полученные различными исследователями оценки отдельных составляющих энергетического баланса, а следовательно, и попытки сведения баланса сил в системе ветровой поток – ветровая волна в целом значительно различаются. К тому же проверка полученных соотношений выполнялась каждый раз на весьма ограниченном и достаточно субъективно представленном материале. Поэтому корректно свести баланс энергии для процесса развития ветрового волнения пока так никому и не удалось.

Настоящая работа также посвящена задаче сведения баланса энергии в системе ветер–волны. Исследование выполнено для фазы зарождения и начальной стадии развития ветрового волнения, т. е. для периода интенсивного роста ветровых волн, поддающегося лабораторному моделированию. В процессе работы использовались как данные собственных экспериментов [1], так и результаты лабораторного моделирования других авторов [2–8].

Энергия жидкости, участвующей в волновом движении, представляет собой сумму кинетической энергии частиц жидкости, находящихся в волновом движении, и потенциальной энергии, обусловленной отклонением частиц от положения равновесия, т. е. от невозмущенного уровня жидкости. Как известно, кинетическая и потенциальная энергии волны равны друг другу. Полная энергия волны, отнесенная к единице длины по оси Ox и к единице времени,

пропорциональна квадрату амплитуды волны a как для конечной, так и для бесконечной глубины жидкости [9]:

$$W = \frac{1}{8} \rho_w g \frac{h^2}{T}. \quad (1)$$

Здесь ρ_w — плотность воды, g — ускорение силы тяжести, h — высота волн ($h = 2a$), T — средний период волн.

В стационарном случае уравнение баланса энергии в системе ветер–волны применительно к начальной фазе становления ветрового волнения (лабораторные эксперименты) запишем в виде

$$W = W_a + \tau_w c - W_\mu - W_b. \quad (2)$$

Первое слагаемое W_a в правой части уравнения (2) — это средняя мощность, передаваемая ветровым потоком единице волновой поверхности и обусловленная механизмом нормального давления. Обычно для вычисления W_a используются зависимости вида

$$W_a = A \rho_a (u_a - c)^2 \frac{h}{T}, \quad (3)$$

где ρ_a — плотность воздуха, u_a — средняя скорость ветра на некотором горизонте над невозмущенной водной поверхностью, c — средняя фазовая скорость волн. Коэффициент A в (3) является функцией крутизны волн. Различные авторы использовали следующие значения величины A : $A = 3,14 h/\lambda$ [11], $A = 1,33 h/\lambda$ [12], $A =$