

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0001- 04

Ag-Pd-Ru 三元系相图的 700 °C 等温截面^①

张康侯, 徐 云, 李曲波
(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要: 采用 X 射线衍射、电子探针和金相显微镜等方法研究了 Ag-Pd-Ru 三元系相图的 700 °C 等温截面。发现在该截面上沿着 Ag-Pd 侧有一单相区 (Ag 或 Pd), 这个单相区在富 Pd 区域较宽; 在该截面的富 Ru 侧也存在一较小的单相区 (Ru); 在这两个单相区之间是一个宽阔的二相区 (Ag+ Ru)。此外, 在 Ag-Pd-Ru 三元系富 Ag-Ru 侧的部分成分区域, 由于合金在液态出现分层现象, 凝固后难于获得均匀合金, 致使该区域内的相区边界未能测定。

关键词: 银; 钯; 钌; Ag-Pd-Ru 三元系; 相图

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

Pd-Ru 相图已由 Darling^[1], Obrowski^[2], 以及 Kleykamp^[3] 等人进行了研究。他们都认为这个二元系是一个简单的不存在中间相的包晶型体系 (液相 + hcp (Ru) = fcc (Pd))。Rudnitskii 等人^[4] 也发现 Pd-Ru 相图基本上是包晶型, 但他们还认为在该体系中存在一个中间相 (β), 该中间相在 1575 °C 时由包晶反应形成, 而在 740 °C 左右分解。然而, 没有其他研究证实这个中间相的存在。Gurler^[5] 对已有的实验相图和热力学数据作了评估, 由此计算了 Pd-Ru 相图, 所得优化结果与文献 [1~ 3] 获得的相图一致。

Rudnitskii 等人^[6] 的研究表明 Ru 在固态 Ag 中的固溶度非常小。Karakaya 等人^[7] 发表了评估过的 Ag-Ru 二元系相图富 Ag 区域 ($x(\text{Ru}) \leq 10\%$, 摩尔分数, 下同), 该区域在约 920 °C 存在共晶反应 $L_1 = (\text{Ag}) + \beta$, 共晶点在 3.1% Ru 处。由于 Ru 含量进一步提高后 Ag-Ru 系在液态出现不互溶的分层现象, 其熔体冷却后难于获得均匀的固态合金, 故至今为止对 Ru 含量大于 10% 的 Ag-Ru 系相图和 Ag 在 Ru 中的固溶度均未见报道。

有关 Ag-Pd 二元合金系的相图已有不少报道。在文献 [8] 中给出了固态连续互溶的 Ag-Pd 二元系合金相图。

张康侯等人曾对 Ag-Pd-Gd^[9], Pd-Ru-Gd^[10] 和 Pd-Ru-Nd^[11] 等三元合金系的相图进行过研究, 但至今尚未见到过有关 Ag-Pd-Ru 三元系相图的论文发表。由于研制新合金材料的需要, 本文作者在校

验文献 [5, 7, 8] 结果的基础上, 对 Ag-Pd-Ru 三元系相图 700 °C 等温截面进行了研究。

1 实验方法

采用 99.99% Ag, Pd 和 Ru 作为原料, 按化学计量比配料。在高频感应炉内, 用氮化硼坩埚在氩气保护下熔炼合金, 对样品进行翻身重熔后, 使合金熔体迅速冷却, 获得均匀的合金样品。为测得 700 °C 等温截面相图, 将合金样品密封于真空石英管中, 在 700 °C 保温 360h 后淬火。为了提高样品的冷却速度, 采用过饱和 NaCl 水溶液为淬火介质。

X 射线衍射实验在 Rigaku (RV-200 型) 衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$, $\theta < 50^\circ$)。对 X 射线衍射数据用最小二乘法计算了合金的点阵参数, 测量准确度为 $\pm 0.000\,1\text{ nm}$ 。用光学显微镜对合金样品进行了观察。在 EPMA-8705Q 电子探针显微分析仪上检测了合金样品中的元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 相关二元系

图 1 中的曲线 1 给出了 700 °C 时 $\text{Ag}_{100-x}\text{Pd}_x$ 合金的点阵参数与 Pd 含量的关系。可见随 Pd 含量的增加, 点阵参数连续下降, 表明了 Pd 与 Ag 在固态能无限互溶, 这与文献 [8] 的结果一致。

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目 715- 010- 0033
作者简介: 张康侯 (1945-), 男, 研究员

收稿日期: 1999- 03- 08; 修订日期: 1999- 06- 13

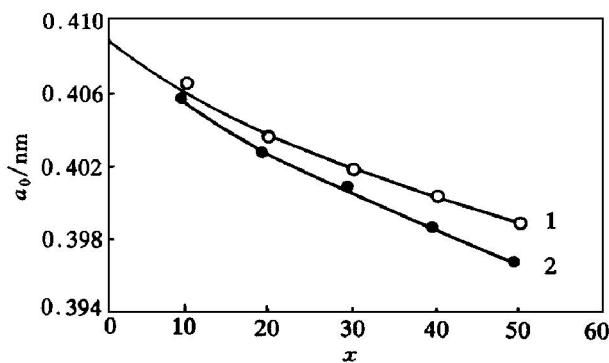


图1 700 °C时 $\text{Ag}_{100-x}\text{Pd}_x$ (曲线1) 和 $\text{Ag}_{99-x}\text{Pd}_x\text{Ru}_1$ (曲线2) 合金中(Ag)的点阵参数 a_0 与 Pd 含量 x 的关系

Fig. 1 Lattice parameter a_0 of (Ag) vs Pd content x of $\text{Ag}_{100-x}\text{Pd}_x$ (Curve 1) and $\text{Ag}_{99-x}\text{Pd}_x\text{Ru}_1$ (Curve 2) alloys at 700 °C

用点阵参数法测得 700 °C 时 Ru 在 Pd 中的固溶度。图 2 示出 $\text{Pd}_{100-x}\text{Ru}_x$ 合金中(Pd)相的点阵参数随 Ru 含量的变化。可见随着 Ru 含量的增加, (Pd) 相的点阵参数连续下降, 当 Ru 含量达 6.7% 左右后, 点阵参数基本上不再改变, 由此可确定 Ru 在 Pd 中的固溶度约为 6.7%。用同样的方法测得 Pd 在 Ru 中的固溶度约为 6%, 这些结果与文献[1~3]基本相符。

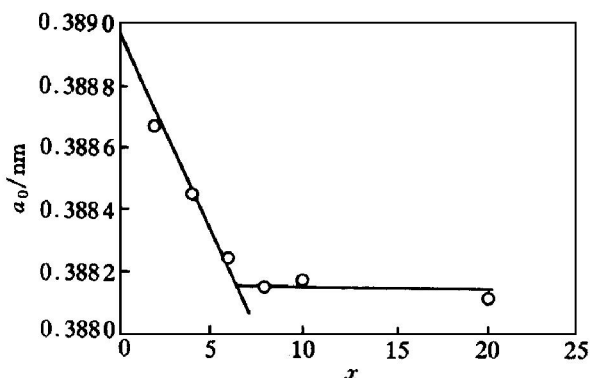


图2 700 °C时 $\text{Pd}_{100-x}\text{Ru}_x$ 合金中(Pd)的点阵参数 a_0 与 Ru 含量 x 的关系

Fig. 2 Lattice parameter a_0 of (Pd) vs Ru content x of $\text{Pd}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys at 700 °C

对于 Ag-Ru 二元系, 除对已报道过的富 Ag 区域进行验证外, 我们还对含 Ru 量大于 10% 的区域进行了探测。结果表明: 在该成分范围内, Ag 和 Ru 在液相都不互溶, 呈现分层, 用一般熔炼方法难于冷却得到均匀的固态样品。对 Ag-Ru 合金中(Ag)相的点阵参数进行了测定, 700 °C 时其点阵参

数为 0.4081 nm, 与纯 Ag 的点阵参数 0.4086 nm 相比略有下降, 表明有微量 Ru 溶入 Ag 中, 这与文献[6]的结果相吻合。

2.2 Ag-Pd-Ru 三元系

700 °C 时 Ru 在 Ag 中有微量固溶度, 在 Pd 中的固溶度约为 6.7%。我们研究了 $\text{Ag}_{99-x}\text{Pd}_x\text{Ru}_1$ ($10 \leq x \leq 50$) 合金中(Ag)的点阵参数随 Pd 含量的变化, 得到图 1 中的曲线 2。由该曲线可以看出, 加入 1% Ru 后, (Ag) 的点阵参数仍随 Pd 含量增加而连续减小, 与曲线 1 相比, 变化趋势相同, 只是曲线 2 的位置较低。这是因为 Ru 的原子半径小于 Ag 原子和 Pd 原子的半径, 在含 Pd 量相同时, 加入微量 Ru 后, 使得(Ag)相的点阵参数变小。

本工作还研究了含等原子百分比 Ag 和 Pd 的 Ag-Pd-Ru 合金。图 3 示出了 $\text{Ag}_{50-x/2}\text{Pd}_{50-x/2}\text{Ru}_x$ 合金的点阵参数随 Ru 含量的变化。由图可见, 随着 Ru 含量的增加, 点阵参数开始连续下降, 当 Ru 约为 3.5% 时出现转折, 下降速度改变, 意味着此时 Ru 在合金中的固溶度已达极限。此后, 随着 Ru 的增加, X 射线衍射谱中出现了 Ru 相的衍射峰。用此方法确定了在该三元系中(Ag 或 Pd)单相溶区的边界。

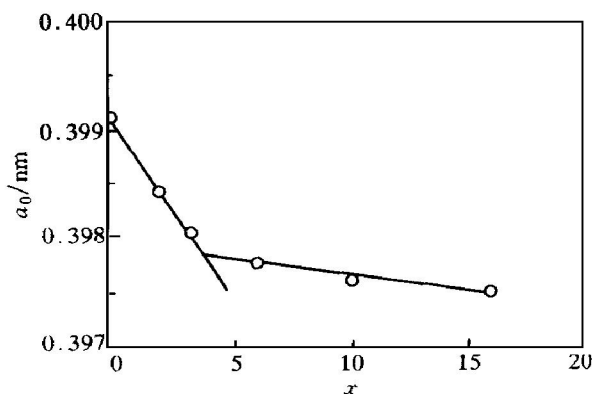


图3 700 °C时 $\text{Ag}_{50-x/2}\text{Pd}_{50-x/2}\text{Ru}_x$ 合金中(Ag 或 Pd)的点阵参数与 Ru 含量的关系

Fig. 3 Lattice parameter of (Ag or Pd) vs Ru content of $\text{Ag}_{50-x/2}\text{Pd}_{50-x/2}\text{Ru}_x$ alloys at 700 °C

用 X 射线衍射相消失法测定了该三元系中其它相区的边界, 并用金相显微镜方法进行了核对。各试样的成分位置分别用圆形符号标示于图 4 中。

实验确定, 在 Ag-Pd-Ru 三元系的富 Ag-Pd 侧, 沿着连续互溶的 Ag-Pd 系存在一单相区(Ag 或 Pd), 由于 Ru 在 Ag 中的固溶度随 Pd 含量的增加而逐渐增大, 因此, 该单相区的富 Pd 侧较宽。另外, 在 Ag-Pd-Ru 三元系的富 Ru 侧也存在一单相区

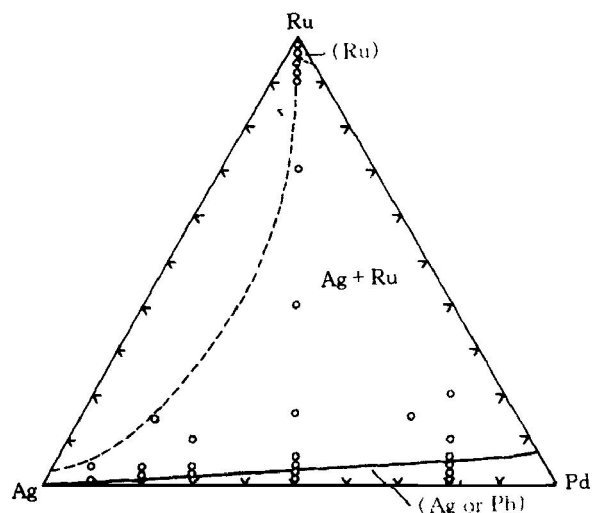


图 4 Ag-Pd-Ru 三元系相图的 700 °C 等温截面

Fig. 4 700 °C isothermal section of Ag-Pd-Ru ternary system phase diagram

(Ru), 具有 hcp 结构, 但这一单相区的边界还不能完全测定, 有待进一步研究。在这两个单相区之间是一个广阔的二相区(Ag+ Ru 或 Pd+ Ru)。由于靠 Ag-Ru 侧一定区域内的合金在液态不能完全互溶, 出现分层, 在一般情况下冷却凝固后很难得到均匀的合金, 可观察到由液相 $L(\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Ru})$ 凝固后得到的类共晶组织(Ag+ Ru)和夹杂的单纯(Ru)相。因此, 在图 4 中用虚线将该部分区域划除。

图 5 是对一些样品的金相观察结果。可以看到 $\text{Ag}_{49}\text{Pd}_{49}\text{Ru}_2$ 是单相固溶体(Ag)组织; $\text{Ag}_{42}\text{Pd}_{42}\text{Ru}_{16}$ 和 $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{15}\text{Ru}_{70}$ 是两相组织, 它们均位于两相区内。图 5(c) 中的浅色相(Ru 相)比图 5(b) 明显增多, 说明在合金 $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{15}\text{Ru}_{70}$ 中 Ru 相所占的比例较大。

用电子探针对合金进行了元素分布情况的研究。 $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{15}\text{Ru}_{70}$ 合金的元素分布扫描图像表明, 在(Ru)相中 Ag 很少, Pd 较多。这也表明 Ag 与 Ru 几乎不互溶, 而 Pd 在 Ru 中有一定固溶度。

3 结论

1) 在 Ag-Pd-Ru 三元系合金相图的 700 °C 等温截面上, 存在两个单相区: (Ru) 和 (Ag 或 Pd), 一个广阔的二相区: Ag+ Ru。其中, 单相区(Ag)的富 Pd 侧较宽。

2) 在 Ag-Pd-Ru 三元合金系富 Ag-Ru 侧的局部

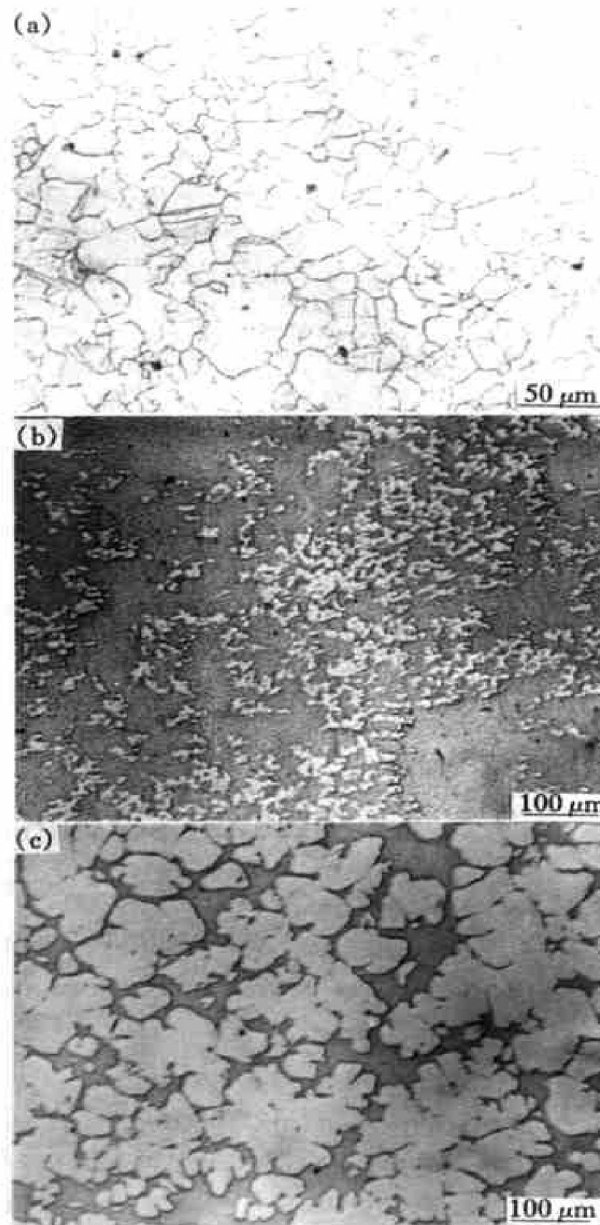


图 5 Ag-Pd-Ru 合金的显微组织

Fig. 5 Microstructures of Ag-Pd-Ru alloys

(a) — $\text{Ag}_{49}\text{Pd}_{49}\text{Ru}_2$; (b) — $\text{Ag}_{42}\text{Pd}_{42}\text{Ru}_{16}$;

(c) — $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{15}\text{Ru}_{70}$

区域内, 合金在液态出现不互溶的分层现象, 用包括本工作采用的高频熔炼法在内的传统方法难于获得均匀的固态合金样品, 这也是至今未能测出 Ag 在 Ru 中固溶度的原因。本工作将该局部区域在所测得的“Ag-Pd-Ru 三元系相图的 700 °C 等温截面”上用虚线划除, 有待进一步研究。

致谢

本工作得到我所分析室蔡云卓和陈亮维等同志的协助, 特在此表示感谢。

REFERENCES

- [1] Darling A S and Yorke J M. The ruthenium-palladium system [J]. *Platinum Met Rev*, 1960, 4(3): 104.
- [2] Obrowski W and Zwingmann G. Beitrag zum aufbau des systems palladium-ruthenium und über eigenschaften der palladiumreichen legierungen [J]. *Z Metallkd*, 1962, 53(7): 453.
- [3] Kleykamp H. Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems [J]. *J Nucl Mater*, 1989, 167(1): 49.
- [4] Rudnitskii A A and Polyakova R S. The study of palladium-ruthenium alloys [J]. *Russ J Inorg Chem*, 1959, 4(6): 631.
- [5] Gürlér R. A computer assessment of the Ru-Rh and Ru-Pd systems [J]. *J Alloys Comp*, 1993, 191(1): 31.
- [6] Rudnitskii A A and Novikova O A. The study of silver-ruthenium alloys [J]. *Russ J Inorg Chem*, 1959, 4(7): 1596.
- [7] Karakaya I and Thompson W T. The Ag-Ru (silver-ruthenium) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, 7(4): 365.
- [8] HE Chun-xiao (何纯孝), MA Guang-chen (马光辰), WANG Wen-na (王文娜), *et al.* Phase Diagrams of Precious Metal Alloys (贵金属合金相图) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 16.
- [9] ZHANG K H and CHEN L L. Room temperature and 750 °C isothermal section of Ag-Pd-Gd (Gd ≤ 25%) phase diagram [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1990, 3B(2): 131.
- [10] ZHANG K H and CHEN L L. 700 °C isothermal section of the Pd-Ru-Gd partial phase diagram [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1996, 9B(5): 329.
- [11] ZHANG K H (张康侯) and CHEN L L (陈黎莉). Nd-Pd-Ru 三元系富 Pd 区域的相图. *Precious Metals (贵金属)*, 1997, 18(1): 4.

700 °C isothermal section of Ag-Pd-Ru ternary phase diagram

ZHANG Kang-hou, XU Yun, LI Qiu-bo

Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China

Abstract: The 700 °C isothermal section of the Ag-Pd-Ru ternary system phase diagram was determined by X-ray diffraction analysis, electron probe analysis and optical microscopy. It was found that on this section there are a single-phase region (Ag or Pd) along Ag-Pd side, the wider part of which is at Pd-rich side, a small area single-phase region (Ru) at Ru-rich side and a wide two-phase region (Ag+Ru) between two single-phase regions. Because the liquid alloys in local Ag-Ru-rich range of the Ag-Pd-Ru ternary system exhibit immiscibility and are difficult to be homogenized after solidifying, the boundary of the two-phase region (Ag+Ru) is unable to be determined yet.

Key words: silver; palladium; ruthenium; Ag-Pd-Ru ternary systems; phase diagrams

(编辑 袁赛前)