

# ТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОДБОРКА СТАТЕЙ «НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» к 80-летию Эдуарда Викторовича Козлова (продолжение, начало в № 6 – 10, 2014 г.)

УДК 669.15.24.295:669.017.3

## СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ. КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

**Морозов М.М.<sup>1</sup>**, к.т.н., докторант

**Потекаев А.И.<sup>2</sup>**, д.ф.-м.н., профессор, директор (potekaev@spti.tsu.ru)

**Клопотов А.А.<sup>3,4</sup>**, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой

**Маркова Т.Н.<sup>1</sup>**, аспирант

**Клопотов В.Д.<sup>5</sup>**, к.т.н., доцент

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

<sup>2</sup> Сибирский физико-технический институт Национального исследовательского Томского государственного университета  
(634050, Россия, Томск, пл. Новособорная, 1)

<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет  
(634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2)

<sup>4</sup> НИИ Медицинских материалов при СФТИ  
(634050, Россия, Томск, пл. Новособорная, 1)

<sup>5</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(634036, Россия, Томск, пр. Ленина, 30)

**Аннотация.** Представлены результаты анализа фазовых равновесий упорядоченных фаз в бинарных системах на основе палладия Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt) с целью поиска корреляций кристаллохимических и кристаллогеометрических факторов. Установлено, что коэффициент упаковки в разупорядоченных твердых растворах в бинарных системах на основе палладия близок к значению 0,74 на фоне незначительного отклонения атомного объема от закона Зена. Обнаружено, что увеличение водородопроницаемости в бинарных сплавах системы Cu–Pd коррелирует со значительным понижением коэффициента упаковки в упорядоченной фазе В2 в области 40 % Pd (ат.). Установлено, что в бинарных системах Pd–Me при определенных сочетаниях температурного и размерного факторов образуются разные структурно-фазовые состояния. Построена диаграмма в координатах температурный фактор – размерный фактор. На этой диаграмме выделено три области, которые позволяют классифицировать структурно-фазовые состояния в зависимости от соотношения температурного и размерного параметров в бинарных системах на основе палладия. В область I входят системы, образующие только твердые растворы; область II содержит системы, в которых из твердого раствора образуются упорядоченные фазы; область III – область соединений, в которых происходит расслаивание твердых растворов.

**Ключевые слова:** интерметаллические соединения, фазовые диаграммы систем на основе палладия, диаграмма Даркена-Гурри, размерный фактор, коэффициент заполнения пространства.

Сплавы на основе палладия обладают уникальными физико-механическими и физико-химическими свойствами. Это способствует широкому использованию этих сплавов в приборостроении, электрохимической, химической, ювелирной, медицинской и других отраслях промышленности [1]. Так, например, сплавы Ti(Ni, Pd) обладают высокотемпературным эффектом памяти формы [2]. Сплавы на основе палладия находят применение как мембранные материалы, поскольку мембранные сплавы должны обладать набором необходимых функциональных свойств: хорошей водородной проницаемостью, высокими механической прочностью и термической стойкостью в газовой среде. В ряду сплавов на основе палладия при изготовлении мембран для извлечения водорода из промышленных газовых смесей

рассматриваются сплавы в системах Pd–Cu, Pd–Ni, Pd–Ag, Pd–Au, Pd–Rh, Pd–Ru и др. [3]. Несмотря на большое количество работ по поиску оптимальных составов мембран на основе палладиевых сплавов, эта проблема еще не решена. Так, например, в работе [3] установлено, что при образовании упорядоченных структур в сплавах Cu–Pd в области эквиатомного состава наблюдается скачок водородопроницаемости.

Используемые в современной технике сплавы, как правило, являются многокомпонентными, причем число компонентов в промышленных сплавах часто весьма значительно. Уже при двух образующих систему компонентах структурно-фазовые состояния сплавов могут быть довольно сложными и разнообразными, поэтому очень важно знать, какие фазы стабильны при опреде-

ленном составе и температуре, какова их структура и в каком количественном соотношении они присутствуют в сплаве. На первом этапе использование диаграммы состояния позволяет получить на основе графического представления области стабильности различных фаз в координатах концентрация – температура и особенности изменения кристаллофизических параметров в зависимости от структурно-фазовых состояний ряд практических рекомендаций.

При исследовании функциональных материалов [4, 5] очень важно знать физическую природу стабильности структурно-фазовых состояний, закономерности формирования и изменения свойств, однако все исследования начинаются с диаграмм состояния потенциально интересных металлических систем.

В свете вышесказанного представляются актуальными исследования по поиску корреляционных закономерностей между кристаллогеометрическими и кристаллохимическими параметрами и строением диаграмм состояния в бинарных системах Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt).

#### Структура сплавов и кристаллогеометрические параметры в системах Pd – Me

Палладий относится к группе VIIIA таблицы Д.И. Менделеева с недостроенной 4d-оболочкой, обладает свойствами, типичными для группы переходных элементов (см. таблицу). С большинством элементов палладий образует сложные системы с большим числом химических соединений [6, 7]. Число химических соединений в двойных системах палладия с редкоземельными металлами достигает семи (например, Pd–Ho) [7]. С другой стороны, палладий хорошо растворяет легирующие металлы, образуя значительные области твердых растворов [6, 7]. Для палладия характерно образование большого числа упорядоченных структур в твердых растворах [8]. Двойные системы

Cu–Pd и Co–Pd обладают набором сверхструктур  $L1_2$ ,  $L1_2(M)$ ,  $L1_2(MM)$ ,  $L1_0$  и B2 (рис. 1), которые образуются в результате совмещенного фазового перехода порядок–беспорядок и структурно-фазовых превращений [10, 11]. В выбранных для исследования системах на основе палладия вторыми образующими сплав элементами металлами являются соседи палладия в Периодической таблице: это кобальт, родий, иридий из VIIA подгруппы, никель и платина из VIIIA подгруппы (к которой и принадлежит палладий) и медь, серебро и золото из IB подгруппы. У этих вторых образующих сплав элементов близкое к палладию электронное строение (см. таблицу).

В рассматриваемых системах бинарные сплавы на основе палладия очень хорошо соответствуют условиям образования непрерывных рядов твердых растворов для металлических соединений [6]:

- кристаллические решетки образующих сплав элементов однотипны;
- имеется атомное сходство компонентов, образующих соединения (близость размеров и электронного строения атомов);
- тип химической связи в соединениях одинаков.

При указанных условиях энергия смешения  $w = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2}$  (где  $U_{AB}$ ,  $U_{AA}$  и  $U_{BB}$  – потенциальная энергия взаимодействия между атомами разного сорта (AB) и одинаковыми (AA и BB) соответственно) близка к нулю, что согласно данным работ [8, 12] является необходимым условием образования твердых растворов. Известна корреляция, которая заключается в следующем. С ростом положительных значений энергии смешения ( $w > 0$ ) наблюдается уменьшение взаимной растворимости образующих сплав элементов. В том случае, когда  $w < 0$ , образуются или интерметаллические соединения в результате кристаллизации из жидкого состояния, или упорядоченные структуры в результате фазовых переходов порядок–беспорядок. Однако

#### Электронное строение и структура сплавобразующих элементов в системах на основе палладия

Металл	Электронная структура	R, нм	Символ Пирсона / пространств. группа	Тип структуры в Strukturbericht
Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	1,2520	cF4 / Fm3m	A1
Rh	[Kr]4d <sup>8</sup> 4s <sup>1</sup>	1,3450	cF4 / Fm3m	A1
Ir	[Xe] 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	1,3570	cF4 / Fm3m	A1
Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1246	cF4 / Fm3m	A1
Pd	[Kr]4d <sup>10</sup> 4s <sup>0</sup>	0,1376	cF4 / Fm3m	A1
Pt	[Xe] 4f <sup>1</sup> 4d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	0,1387	cF4 / Fm3m	A1
Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0,1280	cF4 / Fm3m	A1
Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	0,1445	cF4 / Fm3m	A1
Au	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	0,1442	cF4 / Fm3m	A1

Примечание. R – радиус атома.

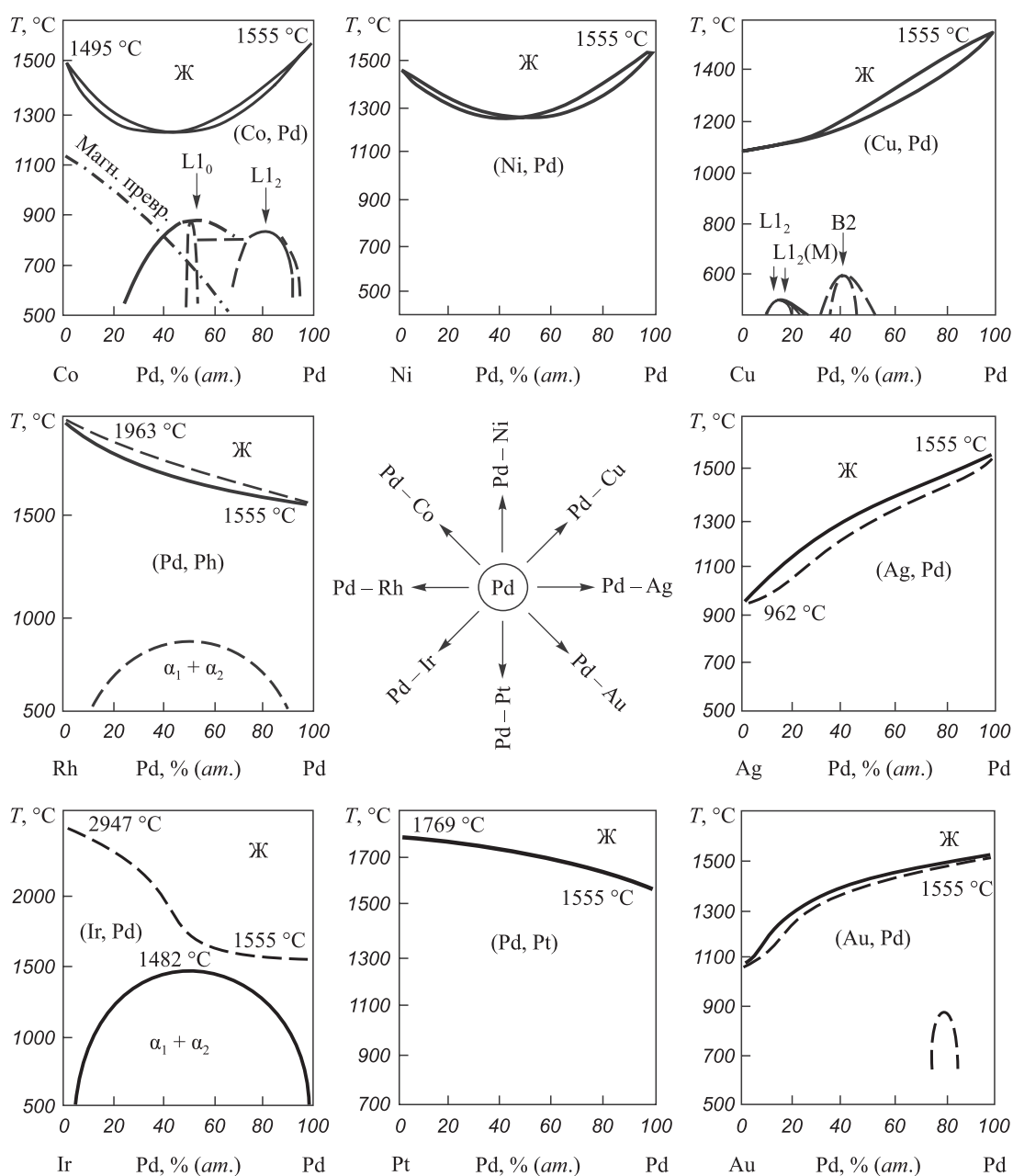


Рис. 1. Фазовые диаграммы бинарных соединений на основе палладия [7, 9]

в том случае, если происходит преобладание электронного фактора над размерным, возможно нарушение приведенных закономерностей [13].

Дальнейший анализ бинарных систем на основе палладия проведем с использованием общих, установленных Юм-Розери [14] правил (для анализа растворенных в палладии компонентов) (рис. 2). Для этого используем диаграмму Даркена-Гурри [15] (рис. 2). В основе этой диаграммы лежит построение двух эллипсов в координатах радиусы атомов – электроотрицательность атомов с полуосями, величина которых соответствует правилу Юм-Розери.

В рассматриваемом случае для сплавов на основе палладия центром эллипса служат параметры атома палладия (рис. 2). Расположение вторых элементов

относительно атомов палладия позволяет выделить предположительно системы, в которых атомы вторых элементов обладают высокой, средней и слабой растворимостью. Наличие элементов во внутреннем эллипсе (штриховая линия) с центром атомом палладия отражает ситуацию, в которой эти элементы обладают благоприятными условиями для образования широких областей твердых растворов, то есть обладают высокой растворимостью: среди этих элементов находятся платина, родий, иридий и серебро. Все это находит подтверждение на фазовых диаграммах приведенных бинарных систем (рис. 2).

Кобальт, никель, медь и золото не попадают во внутренний эллипс с центром – атомом палладия (штриховая линия), но находятся внутри большого эллипса

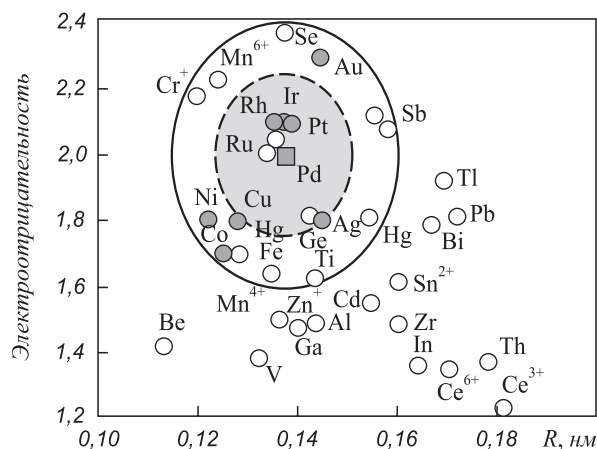


Рис. 2. Диаграмма Даркена-Гурри для компонентов, растворенных в палладии (серым цветом выделены элементы вторых сплавов образующих элементов в рассматриваемых палладиевых сплавах)

(сплошная линия). Элементы, которые находятся в области между двумя эллипсами с центром атомом палладия на диаграмме Даркена-Гурри, согласно правилам Юм-Розери, могут обладать ограниченной растворимостью в палладии. В действительности в системах Pd–Me (где Me – Co, Ni, Cu, Au) наблюдается неограниченная растворимость в палладии во всем температурном интервале. Медь и кобальт неограниченно растворяются в палладии, но в области температур ниже 600 °С в результате фазовых переходов образуются упорядоченные фазы (рис. 1).

Таким образом, приведенная диаграмма Даркена-Гурри хорошо отражает наличие неограниченной растворимости атомов кобальта, родия, иридия, никеля, платины, меди, серебра и золота в палладии.

### Фазовые диаграммы бинарных систем Pd – Me

**Система Co–Pd.** В системе Co–Pd ниже кривой солидуса во всем концентрационном интервале наблюдается непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки со структурой A1 (Co, Pd) (рис. 1) [7, 9]. При понижении температуры в результате фазового перехода порядок – беспорядок происходит образование из разупорядоченной структуры A1 двух упорядоченных фаз CoPd (L1<sub>0</sub>) и CoPd<sub>3</sub> (L1<sub>2</sub>). Фаза CoPd существует в узком интервале концентраций в области эквивалентного состава. Фаза CoPd<sub>3</sub> обладает значительной областью гомогенности.

**Система Pd–Rh.** Диаграмма состояния Pd–Rh приведена на рис. 1 по данным работ [7, 9]. Ниже кривой солидуса происходит образование непрерывного ряда твердых растворов со структурой A1. При температурах ниже 1000 °С существует широкая область расслаивания твердых растворов с критической температурой 845 °С.

**Система Ir–Pd.** В литературе представлено два вида фазовых диаграмм системы Ir–Pd. Диаграмма из

работы [9] свидетельствует, что при сплавлении иридия и палладия образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой A1, в котором при понижении температуры ниже 1500 °С происходит распад твердых растворов на два (рис. 1). Диаграмма Ir–Pd [7] представляет простую диаграмму состояния перитектического типа без промежуточных фаз.

**Система Ni–Pd.** Диаграмма состояния системы Ni–Pd характерна для бинарных диаграмм равновесных состояний (например, диаграмм состояния системы Nb–V [7]), в которых образуется непрерывный ряд твердых растворов и в которых линии ликвидуса и солидуса не обладают монотонной зависимостью от температуры плавления от одного металла до температуры плавления другого металла (как, например, в системе Cu–Ni [7]) и имеют минимум, расположенный ниже точек плавления обеих компонент. Этот тип диаграмм характерен для систем тех металлов, у которых атомные размеры элементов заметно отличаются друг от друга (см. таблицу), то есть объемный фактор может оказать значительное влияние. Тем не менее, в системе Ni–Pd наблюдается кристаллизация сплавов с образованием непрерывного ряда твердых растворов во всем диапазоне концентраций (диаграммы I рода), свойства изменяются по линейному закону в интервале между свойствами чистых компонент. Согласно данным работ [7, 9] в низкотемпературной области предполагается образование упорядоченных фаз Ni<sub>3</sub>Pd и NiPd<sub>3</sub>.

В системе Ni–Pd особенность изменения атомного объема и отклонения атомного объема от закона Зена состоит в том, что вся функциональная зависимость  $\Delta\Omega/\Omega^3 = f(C)$  (где  $\Delta\Omega/\Omega^3 = (\Omega^3 - \Omega_3)/\Omega^3$ ;  $\Omega^3$  – атомный объем, приходящийся на один атом в элементарной ячейке, определенный из экспериментальных данных и на основе расчета атомных диаметров  $\varepsilon$ , рассчитанных из кратчайших расстояний между атомами в структурах;  $\Omega_3$  – атомный объем в законе Зена) проходит выше теоретически рассчитанной по закону Зена зависимости (рис. 3).

**Система Cu–Pd.** В этой системе при кристаллизации во всем концентрационном интервале образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки со структурой A1 (Cu, Pd) (рис. 3) [7, 10, 11]. Это согласуется с взаимным расположением атомов палладия и меди на диаграмме Даркена-Гурри (рис. 2). При понижении температуры в результате фазовых переходов в области составов Cu<sub>3</sub>Pd образуются, начиная с 508 °С, упорядоченные соединения с образованием сверхструктур L1<sub>2</sub>, L1<sub>2</sub>(M), L1<sub>2</sub>(MM) [8]. Обнаружено два перитектоидных равновесия [7] с образованием одномерных и двухмерных длиннопериодических сверхструктур L1<sub>2</sub>(M) и L1<sub>2</sub>(MM). В области состава Cu–40 % Pd (ат.) при температурах примерно 600 °С из разупорядоченного твердого раствора на основе ГЦК решетки в результате структурного фазового пе-

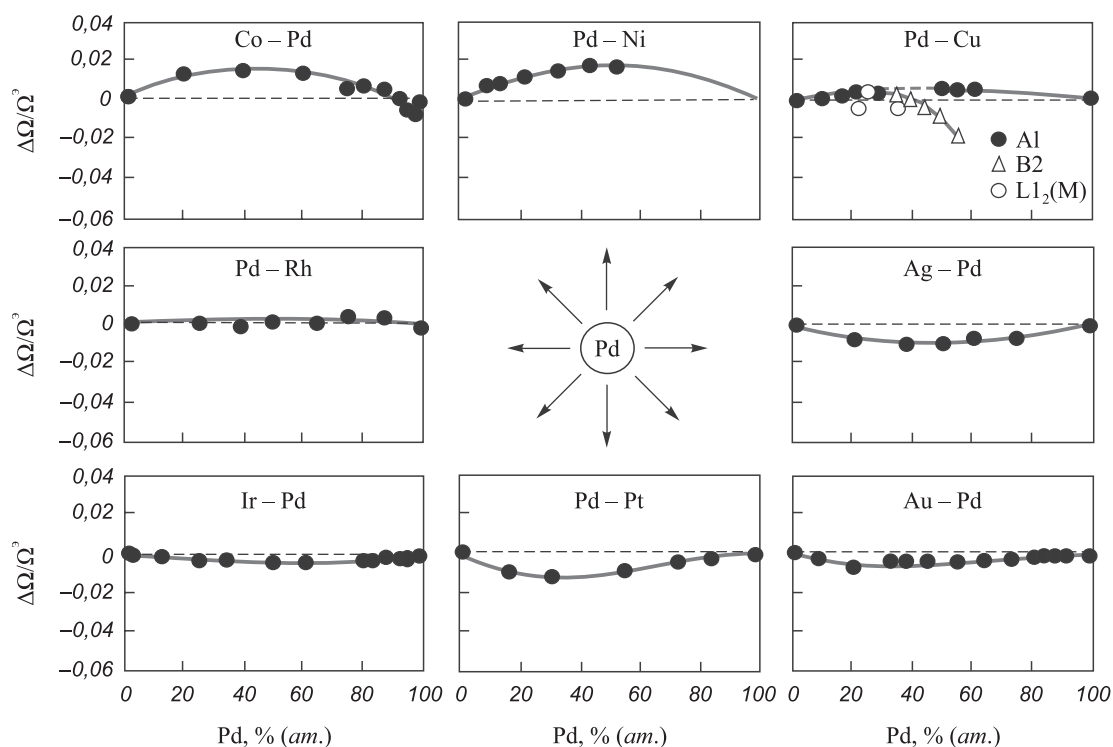


Рис. 3. Концентрационные зависимости степени отклонений атомного объема от закона Зена в бинарных соединениях на основе палладия (данные для расчета взяты из работы [16])

рехода, который сопровождается фазовым переходом порядок–беспорядок, образуется сверхструктура B2 [10, 11]. Исследованию упорядоченных структур в сплавах системы Cu–Pd уделяется большое внимание [10, 11, 17].

В системе Cu–Pd рассчитанные в фазах со структурами A1 и B2 концентрационные зависимости атомного объема и величина отклонения атомного объема от закона Зена имеют особенности, которые обусловлены наличием фазового превращения A1–B2. Это коррелирует с видом фазовой диаграммы состояния в этой системе (рис. 2, 4). Важной особенностью структурно-фазовых состояний в бинарных сплавах Cu–Pd в области состава 40 % Pd (ат.) является наличие хорошо выраженных предпереходных состояний, предшествующих структурному фазовому переходу B2–A1 и сопровождающихся фазовым переходом порядок–беспорядок [11].

Концентрационная зависимость атомного объема в фазе со структурой A1 имеет монотонную зависимость (рис. 3) и проходит выше теоретической рассчитанной по закону Зена [18] зависимости. Отклонение атомного объема от закона Зена в упорядоченной фазе B2 является значительным.

Рассчитанные по экспериментально полученным значениям [10, 16] параметров кристаллических решеток концентрационные зависимости коэффициента упаковки в фазах A1 и L1₂(M) имеют значения, близкие к коэффициенту упаковки для структуры A1, состоящей из атомов одного сорта ( $\psi = 0,74$ ) и слабо зависят

от концентрации. Численное значение коэффициента упаковки в фазе B2 близко к значению коэффициента упаковки в разупорядоченной фазе A2 на основе ОЦК решетки ( $\psi = 0,67$ ), причем численное значение увеличивается с ростом концентрации атомов палладия.

*Система Ag–Pd.* В системе Ag–Pd при кристаллизации из жидкой фазы происходит образование сплавов с разупорядоченной структурой A1 (рис. 1). Упорядоченных фаз в низкотемпературной области не обнаружено [7, 9].

*Система Au–Pd.* Согласно литературным данным [7, 9] система Au–Pd образует непрерывный ряд твердых растворов как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 1).

### Отклонение от закона Зена и коэффициент упаковки в сплавах систем Pd–Me

Стандартным методом поиска общих закономерностей устойчивости структурных соединений в бинарных и многокомпонентных системах является использование определенного набора кристаллогеометрических параметров, таких как размерный фактор  $\delta = R_B/R_A$  (где  $R_A$  и  $R_B$  – радиусы атомов сорта A и B в бинарных сплавах) [13, 19], величина отклонения от линейной зависимости атомного объема  $\Delta\Omega/\Omega^3 = (\Omega^3 - \Omega_3)/\Omega^3$  от концентрации (закон Зена [13, 18, 19]) и др. (здесь  $\Omega^3$  – атомный объем, приходящийся на один атом в элементарной ячейке, определенный из экспериментальных данных и на основе расчета



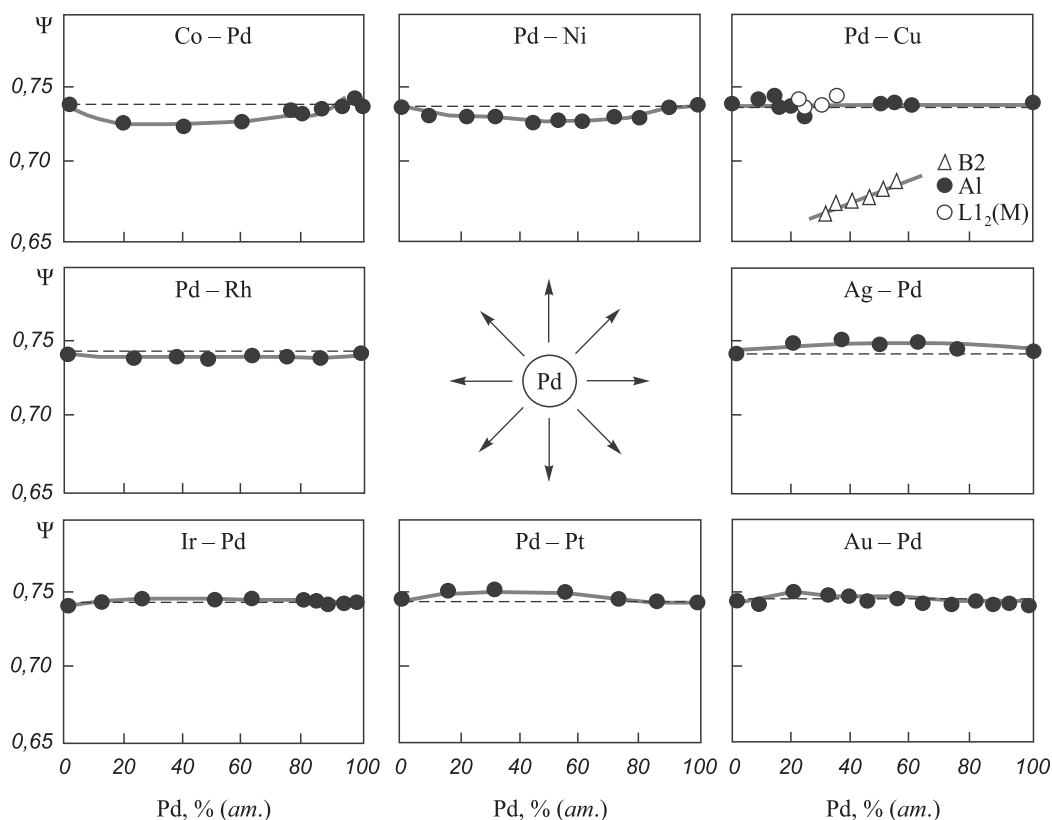


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента упаковки в бинарных соединениях на основе палладия (данные для расчета взяты из работы [16])

атомных диаметров, полученных из кратчайших расстояний между атомами в структурах;  $\Omega_3$  – атомный объем в законе Зена). Интегральным параметром, характеризующим кристаллические структуры, является коэффициент заполнения пространства  $\psi$  [18, 19]. Для анализа плотности заполнения пространства атомами различных кристаллических структур используют коэффициент заполнения пространства  $\psi$ , предложенный Лавесом-Партэ [13]. Подробное описание применения этих параметров приведено в работе [19].

По экспериментальным зависимостям параметров элементарных ячеек сплавов систем Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au) [10, 11, 16, 20] были определены концентрационные зависимости атомных объемов, а на их основе вычислены отклонения атомного объема от закона Зена [18] и коэффициенты упаковки в фазах A1,  $L1_2(M)$  и B2 (рис. 3, 4). Анализ полученных данных и фазовых диаграмм позволил выявить ряд интересных особенностей. Отметим основные. В бинарных системах на основе палладия, в которых второй образующий сплав элемент принадлежит к первому большому периоду таблицы Д.И. Менделеева (Co, Ni, Cu), линии ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах соответствующих систем имеют вид вогнутых кривых. После кристаллизации из жидкой фазы образуется твердый раствор со структурой A1, в котором при понижении температуры в результате фазового перехода порядок–беспорядок происходит об-

разование упорядоченных фаз. При этом наблюдается положительное отклонение атомного объема от закона Зена на экспериментальных концентрационных зависимостях атомного объема (рис. 3). В бинарных системах на основе палладия, в которых второй образующий сплав элемент из второго и третьего периодов таблицы Д.И. Менделеева (Co, Rh, Ni, Pt, Cu, Ag, Au), линии ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах соответствующих систем имеют вид выпуклых кривых. После кристаллизации из жидкой фазы образуется твердый раствор со структурой A1, а в низкотемпературной области не происходит образования упорядоченных фаз. Только в системах Pd–Rh и Pd–Ir наблюдается расщепление твердых растворов. В сплавах этих систем обнаружено отрицательное отклонение от закона Зена на экспериментальных концентрационных зависимостях атомных объемов (рис. 3).

Значения коэффициента упаковки (рис. 4) во всех твердых растворах в сплавах исследуемых систем находятся в области значений 0,74. В системе Pd–Cu в упорядоченной фазе B2 в области 40 % (ат.) коэффициент упаковки значительно ниже, чем в твердых растворах на основе ГЦК решетки. Это соответствует значению в однокомпонентных металлах с ОЦК решеткой ( $\psi = 0,68$ ) [19].

Приведенные данные систем Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu) позволяют утверждать, что необходимо учитывать другие факторы (размерные, температур-

ные, направленные межатомные связи и т. п.), которые в кристаллических решетках твердых растворов или соединений характеризуют величину и тип межатомной связи и проявляются в образовании интерметаллических соединений различного стехиометрического состава. Используем для поиска закономерностей температурный фактор [20, 21]:  $n_T = 1 - \frac{T_{Pd}^{пл}}{T_{Me}^{пл}}$ , где  $T_{Pd}^{пл}$  и  $T_{Me}^{пл}$  – температуры плавления палладия и второго элемента.

На рис. 5 приведена диаграмма в координатах температурный фактор – размерный фактор. Видно, что на этой диаграмме можно выделить три области: область I, в которую входят системы, образующие только твердые растворы; область II содержит системы, в которых из твердого раствора образуются упорядоченные фазы; область III – область соединений, в которых происходит расслаивание твердых растворов. Выделение областей на рассматриваемой диаграмме позволяет классифицировать структурно-фазовые состояния в зависимости от соотношения температурного и размерного параметров в бинарных системах на основе палладия.

**Выводы.** Анализ диаграмм состояний бинарных систем на основе палладия, образующих твердые растворы при кристаллизации, с точки зрения поведения кристаллогеометрических параметров и температурного фактора позволил выявить корреляцию между видом изменения кривых ликвидуса и солидуса и характером отклонения атомного объема от закона Зена. Установлено, что в бинарных системах Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au) при определенных сочетаниях температурного и размерного факторов образуются разные структурно-фазовые состояния. Показано, что коэффициент упаковки в разупорядоченных твердых растворах в бинарных системах Pd–Me близок к значению 0,74. Обнаружено значительное понижение коэффициента упаковки в упорядоченной фазе B2 в области 40 % Pd (ат.) в сплавах бинарной системы Cu–Pd, что коррелирует с изменением водородопроницаемости.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
2. Клопотов А.А., Сивоха В.П., Матвеева Н.М., Сазанов Ю.А. // Изв. вуз. Физика. 1993. № 6. С. 20 – 24.
3. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. С. 36 – 40.
4. Иванов Ю.Ф., Клопотов А.А., Волокитин О.Г., Потекаев А.И. // Изв. вуз. Физика. 2013. Т. 56. № 8. С. 60 – 64.
5. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Старостенков М.Д., Клопотов А.А. // Изв. вуз. Физика. 2012. Т. 55. № 4. С. 11 – 18.

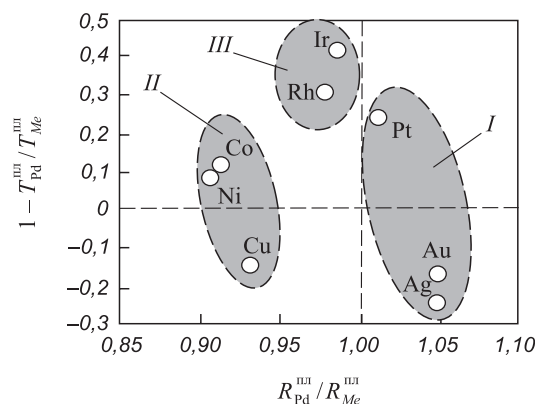


Рис. 5. Диаграмма температурный фактор – размерный фактор для систем Pd–Me (где Me – Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt)

6. Металлохимические свойства элементов периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Прякина, Р.С. Полякова. – М.: Наука, 1966. – 352 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. 1 – 3.
8. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.
9. Благородные металлы. Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. – М.: Металлургиздат, 1984. – 592 с.
10. Jones F.W., Sykes C. Phase Transformation in Copper-Palladium Alloys // J. Inst. Met. 1939. Vol. 65. № 2. P. 419 – 433.
11. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В., Кулагина В.В. // Изв. вуз. Физика. 2011. № 9. С. 59 – 69.
12. Иванов О.С. // Журнал неорганической химии. 1958. Том. 3. Вып. 4. С. 586 – 600.
13. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – 420 с.
14. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и их сплавов. – М.: Металлургиздат, 1958. – 391 с.
15. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: ГНТИ, 1960. – 582 с.
16. Pearson W.B. A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys. – London, New York: Pergamon Press, 1958. – 1300 p.
17. Antonova O.V., Volkov A.Y. // Intermetallics. 2012. Т. 21. № 1. С. 1 – 9.
18. Zen E. // J. Mineralogist Soc. America. 1934. Vol. 41. № 5 – 6. P. 523, 524.
19. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля / А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, Э.В. Козлов и др. – Томск: изд. Томского политехн. ун-та, 2011. – 312 с.
20. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.
21. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Федорищева М.В. и др. // Известия РАН. Сер. физическая. 2011. Т. 75. № 8. С. 1161 – 1164.

© 2014 г. Морозов М.М., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д.  
Поступила 5 февраля 2014 г.

## ALLOYS ON THE BASIS OF PALLADIUM. CRYSTALLO-GEOMETRICAL AND CRYSTALLO-CHEMICAL PARAMETERS

**Morozov M.M.<sup>1</sup>**, *Cand. Sci. (Eng.), Candidates for a degree of Dr. Sci.*

**Potekaev A.I.<sup>2</sup>**, *Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Director* (potekaev@spti.tsu.ru)

**Klopotov A.A.<sup>3,4</sup>**, *Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair*

**Markova T.N.<sup>1</sup>**, *Postgraduate*

**Klopotov V.D.<sup>5</sup>**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor*

<sup>1</sup> **Siberian State Industrial University** (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

<sup>2</sup> **Siberian physical-technical Institute of Tomsk State University** (1, Novosobornaya sq., Tomsk, 634050, Russia)

<sup>3</sup> **Tomsk State University of architecture and construction** (2, Solyanaya sq., Tomsk, 634003, Russia)

<sup>4</sup> **Research Institute of Medical materials at SIPT** (1, Novosobornaya sq., Tomsk, 634050, Russia)

<sup>5</sup> **National Research Tomsk Polytechnic University** (30, Lenina pr., Tomsk, 634036, Russia)

**Abstract.** The article presents the results of the analysis of phase equilibrium of the ordered phases in binary systems on the basis of Pd palladium Pd–Me (where Me – Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt) to find correlations of crystallochemical and crystallogometrical factors. It is established that packing index in disordered solid solutions in binary systems based on palladium is close to the value of 0.74 against the background of a significant deviation of the atomic volumes from the law Zena. It is revealed that the increase in a hydrogen diffusion in binary alloys of Cu–Pd system correlates with considerable decrease in a packing index in the ordered phase B2 in the field of 40 % Pd (at). It is established that different structural and phase states are formed in binary Pd–Me systems at certain combinations of temperature and dimensional factors. The diagram in the coordinates temperature factor – size factor is constructed. This diagram is divided into three ranges which allow to categorize structurally-phase states depending on the ratio of the temperature and size parameters in binary systems based on Pd. Range I includes system forming solid solutions only; Range II contains systems in which ordered phases are formed from solid solutions; Range – III is a compounds range where a solid solutions layering occurs.

**Keywords:** intermetallic compounds, phase diagrams of palladium based systems, Darken-Gurri diagram, size factor, space packing index.

### REFERENCES

1. Savitskii E.M., Polyakova V.P., Tylkina M.A. *Splavy palladiya* [Alloys of palladium]. Moscow: Nauka, 1967. 215 p. (In Russ.).
2. Klopotov A.A., Sivokha V.P., Matveeva N.M., Sazanov Yu.A. Characteristic features of X-ray scattering and variation of electrical resistivity in martensite transformations in TiNi–TiPd alloys. *Russian Physics Journal*. 1993, vol. 36, no. 6, pp. 526–529.
3. Burkanov G.S., Gorina M.B., Kol'chugina N.B., Roshan N.P. Palladium alloys for hydrogen power industry. *Russian chemical journal*. 2006, Vol. 50, pp. 36–40.
4. Potekaev A.I., Klopotov A.A., Ivanov Yu.F., Volokitin G.G. Modification of Structure and Properties of Titanium Surfaces During Formation of Silicides and Borides Initiated by High-Energy. *Russian Physics Journal*. 2013, Vol. 56, no. 8, pp. 914–919.
5. Kulagina V.V., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Starostenkov M.D., The influence of the density of structural planar defects on the structural-phase transformations in low-stability tetragonal alloys. *Russian Physics Journal*. 2012, Vol. 55, no. 4, pp. 353–361.
6. Kornilov I.I., Matveeva N.M., Pryakhina L.I., Polyakova R.S. *Metallokhimicheskie svoystva elementov periodicheskoi systemy* [Metal chemistry properties of the elements of the periodic system]. Moscow: Nauka, 1966. 352 p. (In Russ.).
7. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [State diagrams of binary metal systems]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996–2000. Vol. 1–3. (In Russ.).
8. Matveeva N.M., Kozlov E.V. *Uporyadochennyye fazy v metallicheskih sistemakh* [Ordered phases in metallic systems]. Moscow: Nauka, 1989. 247 p. (In Russ.).
9. *Blagorodnye metally. Spravochnik* [Noble metals. Reference book]. Savitskii E.M. ed. Moscow: Metallurgizdat, 1984. 592 p. (In Russ.).
10. Jones F.W., Sykes C. Phase Transformation in Copper-Palladium Alloys. *J. Inst. Met.* 1939, Vol. 65, no. 2, pp. 419–433.
11. Klopotov A.A., Potekaev A.I., Kozlov E.V., Kulagina V.V. Weakly stable resistant pretransitional states, phase transitions order-disorder and structural transformations B2–A1 in alloys Cu – 40 Pd at. %. *Izvestiya VUZov. Fizika*. 2011, no. 9, pp. 59–69. (In Russ.).
12. Ivanov O.S. Achievements and prospects in the study of state diagrams of metallic systems. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1958, Vol. 3, Issue 4, pp. 586–600. (In Russ.).
13. Pearson W.B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley, New York (1972), 806 p. (Russ. ed.: Pearson W. *Kristalloghimiya i fizika metallov i splavov*. Moscow: Mir, 1977. 420 p.)
14. Hume-Rothery William, Raynor G. V. *The Structure of Metals and Alloys*. London, The Inst. of metals, 1956. (Russ.ed.: Hume-Rothery W., Raynor G. *Struktura metallov i ikh splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1958. 391 p.)
15. Darken Lawrence S., Gurry Robert W. *Physical chemistry of metals*. New York a.o. Mc Graw-Hill, 1953. (Russ.ed.: Darken L.S., Gurry R.W. *Fizicheskaya khimiya metallov*. Moscow: GNTI, 1960. 582 p.)
16. Pearson W.B. *A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. London, New York: Pergamon Press, 1958. 1300 p.
17. Antonova O.V., Volkov A.Y. Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu–40 % Pd (at.) alloys under severe plastic deformation. *Intermetallics*. 2012, Vol. 21, no. 1, pp. 1–9.
18. Zen E. Validaty of "Vegard Law". *J. Mineralogist Soc. America*. 1934, Vol. 41, no. 5–6, pp. 523, 524.
19. Klopotov A.A., Potekaev A.I., Kozlov E.V., Tyurin Yu.I., Aref'ev K.P., Solonitsyna N.O., Klopotov B.D. *Kristallogeometricheskie i kristalloghimicheskie zakonomernosti obrazovaniya binarnykh i troinykh soedinenii na osnove titana i nikelya* [Crystallo-geometrical and crystallo-chemical regularities of formation of binary and ternary compositions on the basis of titan and nickel]. Tomsk: izd. Tomskogo politekhn. un-ta, 2011. 312 p. (In Russ.).
20. Vozdvizhenskii V.M. *Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya* [Forecast of binary state diagrams]. Moscow: Metallurgizdat, 1975. 224 p. (In Russ.).
21. Kozlov E.V., Klopotov A.A., Fedorishcheva M.V., Nikonenko E.L., Klopotov V.D. Structural features of triple equilibrium diagrams of the systems based on Ni–Al. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2011, Vol. 75, no. 8, pp. 1099–1102.

Received February 5, 2014