

В. Г. КУЗНЕЦОВ и В. И. РАБЕЗОВА

## О СТРУКТУРЕ СОЕДИНЕНИЯ $AlAu_4$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 8 IX 1951)

Хейкок и Невиль <sup>(1)</sup> термическим и микроструктурным методами нашли в системе Al—Au высокотемпературную  $\beta$ -фазу, включающую соединение состава  $AlAu_4$ .

Вестгрен и Фрагмен <sup>(2)</sup> изучали структуру  $\beta$ -фазы при комнатной температуре и установили, что имеется богатая золотом фаза с неупорядоченной кубической структурой, аналогичная  $\beta$ -марганцу с 20 атомами в элементарной ячейке. Соединению, лежащему в основе этой фазы, они приписали, по аналогии с соединением  $AlAg_3$ , состав  $AlAu_3$ , причислив, таким образом, это соединение к  $\beta$ -фазам Юм-Розери с электронной концентрацией  $3/2$ . В журнальной литературе и во многих справочниках это соединение фигурирует до последнего времени.

Кофинбери и Хультгрен <sup>(3)</sup>, а затем Ульнер <sup>(4)</sup> на основании рентгенографических исследований закаленных и отожженных сплавов установили, что состав богатой золотом фазы отвечает формуле  $AlAu_4$ , а не  $AlAu_3$ . В отличие от высокотемпературной фазы, низкотемпературная фаза  $AlAu_4$  обозначена буквой  $\beta'$ .

Структура  $\beta'$ -фазы, по Кофинбери и Хультгрену <sup>(3)</sup>, аналогична найденной Вестгреном и Фрагменом для  $AlAu_3$ .

Однако Ульнер <sup>(4)</sup> показал, что структура  $\beta$ -фазы не полностью идентична с  $\beta$ -марганцем, а представляет искаженную решетку  $\beta$ -марганца с 20 атомами в элементарной ячейке и относится к пространственной группе  $T_d$ , с золотом в положениях 12 (b) и 4 (a) и с Al в положении 4 (a), т. е. с упорядоченным положением атомов.

Данные о структуре соединения  $AlAu_4$  при высоких температурах ( $\beta$ -фазы) в литературе отсутствуют.

Задачей настоящей работы является определение структуры соединения  $AlAu_4$  при высоких температурах и выяснение вопроса о структуре соединения при низких температурах в связи с указанными противоречивыми мнениями.

### Экспериментальная часть

Материалом для определения структуры служили два сплава. Первый сплав по анализу содержал: 96,75 вес. % Au (80,28 ат. % Au), остальное алюминий. Плотность сплава оказалось равной  $\rho = 16,04 \text{ г / см}^3$ . Второй сплав содержал по шихте: 96,65 вес. % Au (79,78 ат. % Au), остальное алюминий.

Первый сплав был приготовлен сплавлением химически чистого золота с алюминием чистотой 99,99% Al в тигельной печи электросо-

противления под слоем флюса, содержащего 60%  $\text{BaCl}_2$  и 40%  $\text{KCl}$  в корундизовом тигле. Расплав тщательно перемешивался фарфоровой палочкой и отливался в стальную изложницу.

Второй сплав был приготовлен сплавлением первого сплава с добавкой алюминия.

С целью гомогенизации сплавы отжигались в вакуированных ампулах из стекла пирекс при  $500^\circ$  в течение 5 суток с последующей закалкой в воду. Микроструктура первого сплава, закаленного от  $500^\circ$ , приведенная на рис. 1, показывает, что сплав двухфазный. На сплошном темном фоне  $\beta$ -фазы видны в небольшом количестве включения  $\alpha$ -фазы (твердого раствора алюминия в золоте).

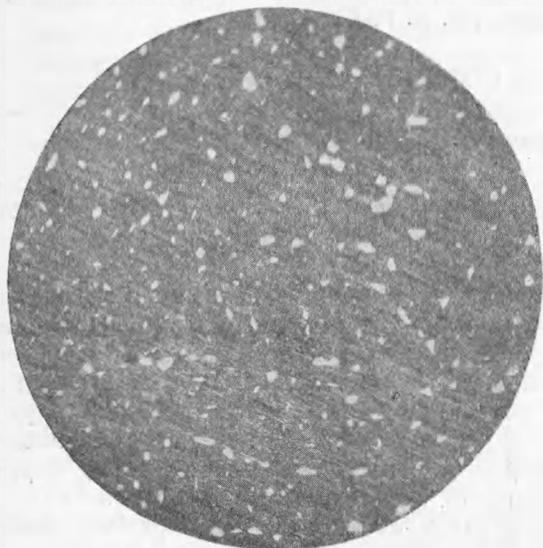


Рис. 1.  $\times 200$ . Репрод. 7:8

Предварительные рентгенографические и микроструктурные исследования показали, что сплав с большим процентом золота, а именно 97,2 вес. %  $\text{Au}$ , содержит в закаленном состоянии почти чистую  $\alpha$ -фазу и примеси  $\beta'$ -фазы, а сплав, близкий по составу к соединению  $\text{Al Au}_3$ , содержащий 95,52 вес. %  $\text{Au}$  (74,46 ат. %  $\text{Au}$ ), состоит из двух фаз  $\beta'$  и  $\text{Al}_3\text{Au}_8$ , как в закаленном от  $500^\circ$ , так и в отожженном состояниях. Соединение  $\text{Al Au}_3$ , предложенное Вестгреном и Фрагменом, в системе не образуется.

Определение структуры производилось по рентгенограммам порошков при различных температурах съемки, полученных в высокотемпературной камере конструкции В. Г. Кузнецова и А. А. Мочалова. Диаметр цилиндрической кассеты камеры был равен около 57,3 мм. Применялось неотфильтрованное и отфильтрованное никелем излучение меди.

Образец готовился следующим образом. Порошок, полученный напыльником от слитка гомогенизированного сплава, очищался магнитом от возможных железных загрязнений и запаивался в вакуированный тонкостенный кварцевый капилляр диаметром около 0,8 мм и толщиной стенки около 0,05 мм. Капилляр устанавливался в камере и во время экспозиции вращался. Температура контролировалась посредством  $\text{Pt} - \text{Pt Rh}$  термодпары. Колебания температуры при экспозиции находились в пределах от  $\pm 2^\circ$  до  $\pm 5^\circ$ .

Рентгенограммы первого сплава получались для следующих состояний: а) закаленного от  $500^\circ$ ; б) медленно охлажденного после гомогенизирующего отжига; в) при температуре  $500^\circ$  после нагрева от комнатной температуры; г) при температурах: 550, 500, 400, 300 и  $250^\circ$  после предварительного нагрева образца до  $650^\circ$  и охлаждения до соответствующей температуры съемки. Рентгенограммы второго сплава получались только при температуре  $500^\circ$  после охлаждения образца с  $650^\circ$  с целью сопоставления с результатами для первого сплава.

Расшифровка рентгенограмм показала, что первый сплав в закаленном от  $500^\circ$  и медленно охлажденном состояниях, а также при нагреве до  $500^\circ$  и последующей съемке при  $500^\circ$  дает идентичные рентгено-

граммы смеси двух фаз  $\beta' + \alpha$ , что находится в согласии с микроструктурой.  $\beta'$ -фаза имеет кубическую структуру, аналогичную описанной Ульнером (4), т. е. искаженную структуру  $\beta$ -марганца. Период решетки, по нашим данным,  $a = 6,905$  кх.

Если же сплав сначала нагреть до  $650^\circ$  и затем задержать охлаждение при температуре съемки  $550, 500$  и  $400^\circ$ , на рентгенограммах отчетливо выявляется  $\beta$ -фаза, которая имеет неупорядоченную объемноцентрированную кубическую структуру типа  $\beta$ -вольфрама. Период элементарной ячейки при  $500^\circ$   $a = 3,23$  кх, а число атомов в ячейке при плотности сплава  $16,0$  г/см<sup>3</sup>  $Z = 1,997$ , т. е. 2 атомам. На 5 элементарных ячеек приходится 2 атома алюминия и 8 атомов золота, расположенных неупорядоченно.

В табл. 1 приведены результаты расчета рентгенограммы  $\beta$ -фазы при  $500^\circ$ . Найденные  $\sin^2 \theta$  и относительные интенсивности линий сопоставлены с вычисленными значениями  $\sin^2 \theta$  и вычисленными относительными интенсивностями линий для всех наблюдаемых отражений.

Расчет интенсивностей производился по формуле:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} p |S|^2,$$

где  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  — фактор Лоренца и поляризационный,  $p$  — фактор повторяемости,  $(S)^2$  — структурный фактор.

Таблица 1

Результаты расчета рентгенограммы  $\beta$ -фазы при  $500^\circ$   
(Cu-излучение)

$\sin^2 \theta$		Фаза	$hkl$	$I$	
набл.	расч.			набл.	расч.
0,0901	0,0925	$\beta$	110 $\beta$	ср. сл.	—
0,1054	—	$\alpha$	—	оч. сл.	—
0,1118	0,1134	$\beta$	110	о. с.	50
0,1417	—	$\alpha$	—	оч. сл.	—
0,1835	0,1850	$\beta$	200 $\beta$	" "	—
0,2238	0,2268	$\beta$	200	ср.	8
0,2774	0,2775	$\beta$	121 $\beta$	о. о. сл.	—
0,3380	0,3402	$\beta$	121	ср. с.	16
0,3926	—	$\alpha$	—	оч. сл.	—
0,4537	0,4536	$\beta$	220	ср. сл.	5,4
0,5679	0,5670	$\beta$	103	ср.	8,4
0,6795	0,6804	$\beta$	222	о. о. сл.	2,5
0,7937	0,7958	$\beta$	321	ср. с.	17,7

В таблице приведены все наблюдаемые отражения и указаны соответствующие им фазы, а также индексы отражающих плоскостей ( $hkl$ ). Из таблицы видно, что все линии  $\beta$ -фазы удовлетворительно согласуются с кубической объемноцентрированной структурой, в которой атомы золота и алюминия распределены по узлам решетки статистически неупорядоченно, так как отражений от плоскостей с нечетной суммой индексов, например (100), (111), (210) и т. п., на рентгенограммах  $\beta$ -фазы не наблюдается.

Наблюдаемая относительная интенсивность линий  $\beta$ -фазы удовлетворительно согласуется с вычисленной относительной интенсивностью для неупорядоченной структуры  $\beta$ -фазы.

Несколько очень слабых линий на рентгенограмме отвечают характерным линиям  $\alpha$ -фазы (твердому раствору алюминия в золоте).

На рентгенограммах того же образца, полученных при 300, 250 и комнатной температуре после охлаждения с 650°, линии решетки  $\beta$ -фазы отсутствуют, а вместо них отчетливо выявляются линии  $\beta'$ -фазы в смеси с характерными линиями решетки  $\alpha$ -фазы.

На основании полученных данных на рис. 2 приводится вероятная диаграмма состояния для области  $\beta$ -фазы при охлаждении сплава. При температуре 350° пунктиром намечено превращение  $\beta \rightarrow \beta'$ . При нагревании сплава область существования  $\beta'$ -фазы распространяется за 500°.

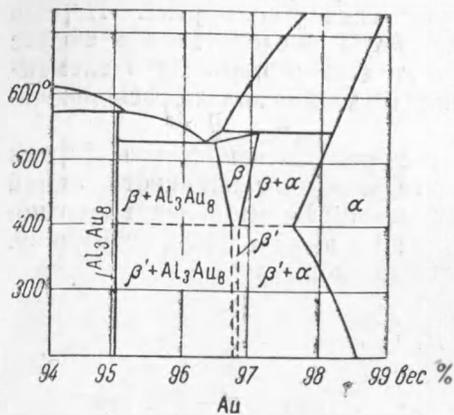


Рис. 2

## Выводы

Рентгенографическим методом порошков при съемке в высокотемпературной камере установлено, что интерметаллическое соединение  $\text{AlAu}_4$  существует в двух, повидимому, полиморфных модификациях с большой разницей температуры превращения при охлаждении и нагреве.

При охлаждении сплава, близкого по составу к  $\text{AlAu}_4$ , с 650—700° с задержкой для рентгеносъемок в интервале температур 550—400° найдена  $\beta$ -фаза с неупорядоченной объемноцентрированной кубической структурой с периодом  $a = 3,23 \text{ kx}$  (при 500°) и 2 атомами в элементарной ячейке.

Ниже 400° до комнатной температуры существует низкотемпературная  $\beta'$ -фаза с простой кубической структурой, установленной Ульнером, которую можно представить как искаженную структуру  $\beta$ -марганца.

При нагреве  $\beta'$ -фаза устойчива при 500°. Высокотемпературная  $\beta$ -фаза закалкой не удерживается. В закаленных от 500° сплавах соединение  $\text{AlAu}_4$  существует в состоянии  $\beta'$ -модификации.

Соединение состава  $\text{AlAu}_3$  с электронной концентрацией  $3/2$  в закаленных и отожженных сплавах системы  $\text{Al}-\text{Au}$  не существует.

Поступило  
19 VI 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Т. Heусock and F. H. Neville, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 194, 201 (1900); 214, 267 (1914). <sup>2</sup> A. Westgren u. G. Thragmen, Metallwirtschaft, 7, 700 (1928). <sup>3</sup> A. S. Coffinberry and R. Hultgren, Am. Inst. Mining and Metall. Eng., 128, 249 (1938). <sup>4</sup> O. E. Ullner, Ark. f. Kem., Men. och Geol., 14 A, No, 3, 20 (1940).