

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра общей химии

На правах рукописи



Карева Мария Александровна

**Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn:
экспериментальное исследование и термодинамический расчет**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Сплавы на основе палладия находят широкое применение в различных областях промышленности. Из-за нетоксичности, биоинертности, высокой коррозионной стойкости особенно широко их используют в стоматологии. Для улучшения механических и литейных свойств в палладиевые сплавы вводят золото, медь и олово. Поскольку олово с палладием, золотом и медью образует большое число интерметаллических соединений, которые могут отрицательно влиять на физико-механические свойства сплавов, при выборе составов сплавов необходимо обладать полной информацией о фазовых превращениях, реализующихся в многокомпонентных системах. Эта информация может быть получена как из эксперимента, так и в результате термодинамического расчета. Таким образом, исследование трехкомпонентных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn и их термодинамическое моделирование являются актуальной задачей.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлось установление фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn до 50 ат.% олова, а также термодинамическое моделирование этих систем.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: критический анализ имеющихся в литературе сведений о диаграммах состояния и термодинамических описаниях двойных систем Au–Pd, Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn; уточнение фазовых границ в этих двойных системах и получение их согласованного термодинамического описания; установление фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn до содержания олова 50 ат.% при температурах 500 и 800 °C; установление структур тройных соединений, обнаруженных в настоящей работе; определение температур плавления сплавов из области твердого раствора на основе ГЦК-компонентов (Pd, Cu и Au); термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

Научная новизна работы: комплексом методов физико-химического анализа впервые построены изотермические сечения систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn до 50 ат.% олова при температурах 500 и 800 °C; для ранее неизвестных тройных со-

единений τ_1 и τ_2 установлена концентрационная область существования и выявлен структурный мотив; доказано, что в системе Pd–Au–Sn двойные соединения γ -Pd_{2-x}Sn и δ -AuSn со структурами Ni₂In и NiAs, соответственно, образуют единую фазовую область; выполнен новый термодинамический расчет двойной системы Au–Pd и согласованное термодинамическое описание систем Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn; получено термодинамическое описание тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сведения о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn, полученные в настоящей работе, были использованы при разработке и выборе режимов термообработки запатентованного стоматологического сплава «ПАЛЛАДЕНТ-УНИ», а также могут служить справочным материалом для исследователей, работающих в области материаловедения. Термодинамическое описание тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn может быть использовано при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Полученные в процессе моделирования параметры моделей фаз могут также применяться для предсказания фазовых равновесий в очень широком интервале температур, а также для предсказания термодинамических, физических и механических свойств фаз.

Методология и методы исследования. Для приготовления сплавов использовали метод высокотемпературного жидкофазного синтеза в атмосфере аргона в электродуговой печи с последующим отжигом образцов. Полученные образцы исследовали методом электронной микроскопии, рентгенофазовым, рентгеноструктурным, энергодисперсионным и дифференциально-термическим методами анализа. Нахождение значений параметров термодинамических моделей фаз, а также расчет фазовых равновесий и термодинамических свойств осуществили с использованием программного обеспечения Thermo-Calc.

На защиту выносятся:

- 1) Строение изотермических сечений тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn при температурах 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат. %.
- 2) Результаты определения кристаллических структур тройных соединений τ_1 и τ_2 .

- 3) Сведения о распределении атомов по кристаллографическим позициям фазы переменного состава, образованной в системе Pd–Au–Sn соединениями γ -Pd_{2-x}Sn со структурой Ni₂In и δ -AuSn со структурой NiAs.
- 4) Результаты термодинамического моделирования фазовых равновесий в двойных системах Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn.
- 5) Результаты расчета фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного оборудования и комплекса методов анализа, а также соответствием результатов, полученных в данной работе, имеющимся в литературе данным по тематике работы. Результаты настоящей работы были представлены на XIX Международной конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010 г.), XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2010 г.), III и IV Международных конференциях HighMatTech (Киев, 2011 и 2013 гг.), XXVI International Seminar on Heterogeneous Multicomponent Equilibria (Германия, 2012 г.), Международной конференции «Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего «КУНЬМИН – ПМ’2012»» (Китай, 2012 г.), CALPHAD-XLIII International Conference, (Китай, 2014 г.), RCCT-2015 International conference on chemical thermodynamics in Russia (Нижний Новгород, 2015).

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в международных журналах, индексируемых международными базами данных (2 из них из перечня, рекомендованного ВАК), 1 патент, а также 8 тезисов докладов на международных и национальных конференциях.

Личный вклад автора. Автором работы был самостоятельно выполнен сбор и анализ имеющихся в литературе данных по тематике диссертационной работы, осуществлен синтез сплавов, их термообработка и приготовление к исследованиям физико-химическими методами анализа. При непосредственном участии автора были получены и интерпретированы результаты следующих методов анализа: энергодисперсионного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциально-

термического. Термодинамический расчет двойных систем был выполнен автором под руководством в.н.с. В.Н. Кузнецова и доц. Е.Г. Кабановой. Моделирование трехкомпонентных систем осуществлено автором самостоятельно. Автор работы самостоятельно систематизировал все полученные результаты, подготовил материалы для публикации в научных журналах и для представления на международных и национальных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей, списка литературы (168 источников) и приложения. Работа изложена на 173 страницах печатного текста (из них 4 страницы приложения), содержит 108 рисунков и 32 таблицы (из них 2 таблицы приложения).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первый раздел содержит введение, в котором представлена актуальность выбранной темы, ее научная новизна, а также сформулированы цель, основные задачи работы и положения, выносимые на защиту.

Во **втором разделе** приведен обзор имеющихся литературных данных о фазовых равновесиях в системах Au–Pd, Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn, Pd–Sn, Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn. Приведены кристаллографические свойства фаз, реализующихся в этих системах, а также рассмотрены особенности основных структурных типов наиболее распространенных в этих системах фаз. Изложены основные принципы метода термодинамического расчета фазовых равновесий «CALPHAD» (CALculation of PHase Diagrams). Рассмотрены основные типы моделей, использованных в настоящей работе для описания фаз различных типов, а также способы предсказания термодинамических свойств фаз тройных систем. В конце главы приведены выводы из литературного обзора, обосновывающие постановку задач настоящего исследования.

В **третьем разделе** представлены результаты экспериментального исследования двойной системы Pd–Sn и тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, результаты термодинамического моделирования двойных систем Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn, Pd–Sn и тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn. **Четвертый раздел посвящен** обсуждению полученных результатов.

Методика приготовления образцов и методы их исследования

Синтез сплавов из чистых металлов проводили методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи MAM 1 Buehler в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера. Для достижения равновесного состояния приготовленные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 500 °С в течение 1100 ч и при 800 °С в течение 900 ч с последующей закалкой образцов в холодную воду.

Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss). Составы сплавов, а также содержание элементов в фазах этих сплавов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) на том же приборе с использованием энергодисперсионного анализатора «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на аппарате «ДРОН-4» на монохроматизированном CuK_α излучении (графитовый монохроматор), а также на порошковом автодифрактометре «STOE STADI P» (Ge-монохроматор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Расшифровку полученных рентгенограмм и их графическое представление осуществляли с помощью программ STOE WinXPOW, Ver. 2.24 и FullProf Suite Program (1.00), Ver. Feb-2007. Индексирование порошковых рентгенограмм новых тройных соединений, определение сингонии и систематических погасаний проводили по интенсивным отражениям с помощью алгоритма TREOR. Уточнение кристаллических структур тройных соединений выполняли методом Ритвельда с применением программ FullProf и MRIA. Рентгеноструктурный анализ (РСА) методом монокристалла проводили на четырехкружном рентгеновском автодифрактометре CAD-4 ("Enraf Nonius") с графитовым монохроматором и точечным сцинтилляционным детектором (монохроматизированное излучение AgK_α). Обработку массива экспериментальных дифракционных данных проводили с использованием комплексов программ WinGX и SHELX97. Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на термоанализаторе «Jupiter STA 449 F1» (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH) в атмосфере гелия высокой чистоты при постоянной скорости нагревания 20 °С /мин.

Для термодинамического моделирования двойных и тройных систем использовали программное обеспечение Thermo-Calc® (версия 5.0).

Экспериментальное исследование системы Pd–Sn

Выполненные в настоящей работе экспериментальные исследования сплавов системы Pd–Sn не подтвердили информацию [1] о наличии в системе Pd–Sn при 39–41 ат.% Sn фаз α -, β - и δ -Pd₃Sn₂ и данные [2] о присутствии в области 15–25 ат.% Sn соединения с тетрагонально-искаженной ГЦК-ячейкой. Растворимость олова в палладии при 500 и 800 °С оказалась одинаковой и составляла 15,5 ат.%. Близкое значение растворимости (~16 ат.% Sn) было получено ранее при температурах выше 900 °С [2]. Полученные данные подтвердили слабую зависимость растворимости олова в палладии от температуры.

Экспериментальное исследование системы Pd–Cu–Sn при 500 и 800 °С

Для изучения фазовых равновесий в системе Pd–Cu–Sn было приготовлено 68 сплавов. По результатам их исследования были построены изотермические сечения системы Pd–Cu–Sn до 50 ат.% Sn при 500 °С (Рисунок 1) и 800 °С (Рисунок 2). Из приведенных рисунков видно, что растворимость меди в фазах Pd₃Sn и PdSn не превышает 2 ат.%; соединение Pd₂Sn растворяет ~1,5 ат.% Cu при 500 °С и ~4,5 ат.% Cu при 800 °С, а фаза Pd₂₀Sn₁₃ – ~ 8 ат.% Cu.

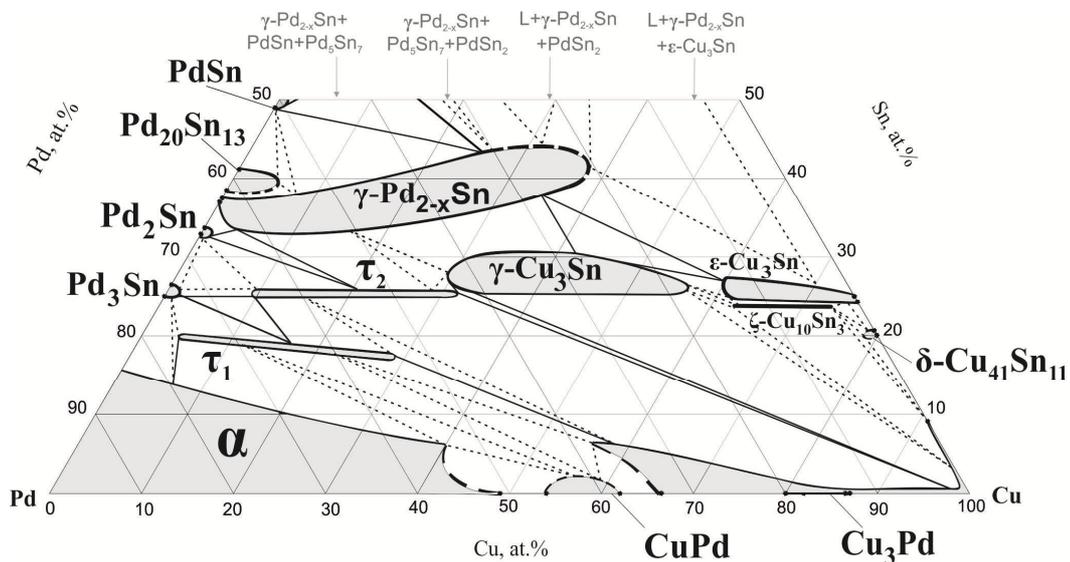


Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 500 °С

Самой протяженной областью гомогенности в системе Pd–Cu–Sn обладает фаза γ -Pd_{2-x}Sn со структурой Ni₂In. При температуре 500 °С она существует, по крайней мере, до ~38 ат.% Cu, а при 800 °С – до ~20 ат.% Cu. При 6 ат.% Cu область гомогенности фазы γ -Pd_{2-x}Sn достигает стехиометрического состава Me₂Sn (Me = Pd, Cu), что

позволяет предположить полное заполнение атомами палладия и меди позиций $2d$ в структуре Ni_2In . При дальнейшем добавлении меди концентрация вакансий в этих позициях вновь возрастает и область гомогенности фазы $\gamma-Pd_{2-x}Sn$ оказывается направленной к изоструктурному соединению $\eta-Cu_6Sn_5$, реализующемуся в системе Cu–Sn при содержании олова около 44 ат.% при температурах ниже 415 °С. Несмотря на то, что у двойных фаз $\gamma-Pd_{2-x}Sn$ и $\eta-Cu_6Sn_5$ нет общего температурного интервала существования, результаты настоящего исследования показывают, что эти соединения образуют единую фазовую область.

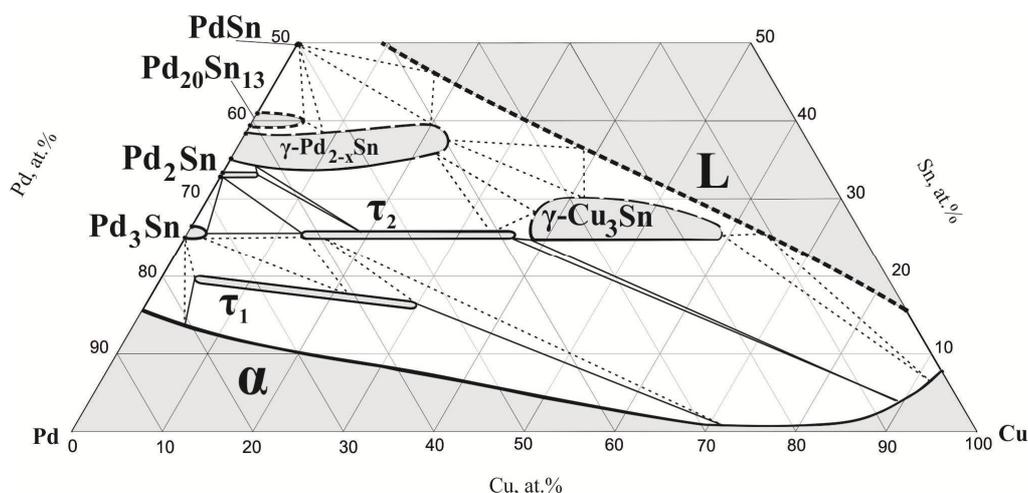


Рисунок 2. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С

При 500 °С в фазовых равновесиях со стороны системы Cu–Sn участвуют четыре соединения: $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$, $\epsilon-Cu_3Sn$, $\zeta-Cu_{10}Sn_3$ и $\gamma-Cu_3Sn$. Последние два не существуют при 500 °С в двойной системе Cu–Sn, но стабилизируются палладием. Фаза $\zeta-Cu_{10}Sn_3$ с собственной структурой реализуется вдоль изоконцентраты олова 23 ат.% от ~3 до ~14 ат.% Pd, а фаза $\gamma-Cu_3Sn$ со структурой BiF_3 устойчива от ~18 до ~43 ат.% Pd и от 25 до 31 ат.% Sn (Рисунок 1). При 800 °С растворимость палладия в ней достигает 38 ат.% (Рисунок 2), а ширина области гомогенности по олову составляет 6 ат.%.

Область тройного твердого раствора на основе ГЦК-компонентов на изотермическом сечении при 500 °С разделена на две части из-за проникновения в тройную систему Pd–Cu–Sn фазы $\beta-CuPd$ со структурой CsCl (Рисунок 1). При этой температуре растворимость олова в палладиевом α -твердом растворе с ростом концентрации меди постепенно уменьшается от 15,5 до 7 ат.%; добавление менее чем 1 ат.% палла-

для к твердому раствору на основе меди вызывает резкое снижение растворимости в нем олова – от ~9 до 1 ат.%. Примерно до 15 ат.% Pd низкая растворимость олова в α -твердом растворе сохраняется, а потом постепенно возрастает до ~6 ат.% при ~35 ат.% Pd. При 800 °C растворимость олова в тройном твердом растворе как со стороны Pd–Sn, так и со стороны Cu–Sn, постепенно снижается и при содержании меди от 70 до 80 ат.% составляет ~1 ат.% (Рисунок 2).

В системе Pd–Cu–Sn было установлено существование двух тройных фаз – τ_1 и τ_2 . Узкая область гомогенности фазы τ_1 направлена к медному углу изотермического треугольника и при обеих температурах простирается от ~4 до ~30 ат.% Cu (Рисунки 1, 2). Получить монокристаллы соединения τ_1 не удалось, поэтому для определения его структуры был применен метод порошковой рентгенографии. Для исследования был выбран однофазный образец Pd₆₉Cu₁₄Sn₁₇, отожженный при 800 °C, состав которого был подтвержден методом ЭДМА. Рентгенограмма этого образца (Рисунок 3) была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки с параметрами $a = 2,8795(2) \text{ \AA}$, $c = 3,6181(9) \text{ \AA}$ ($c/a = 1,2565$; $F(8) = 77,1$). В результате анализа индексов Миллера для соединения τ_1 была принята пространственная группа $I4/mmm$ (№ 139). Учитывая соотношение полученных параметров объемноцентрированной ячейки ($c/a > \sqrt{2}/2$), для соединения τ_1 был найден структурный прототип – In.

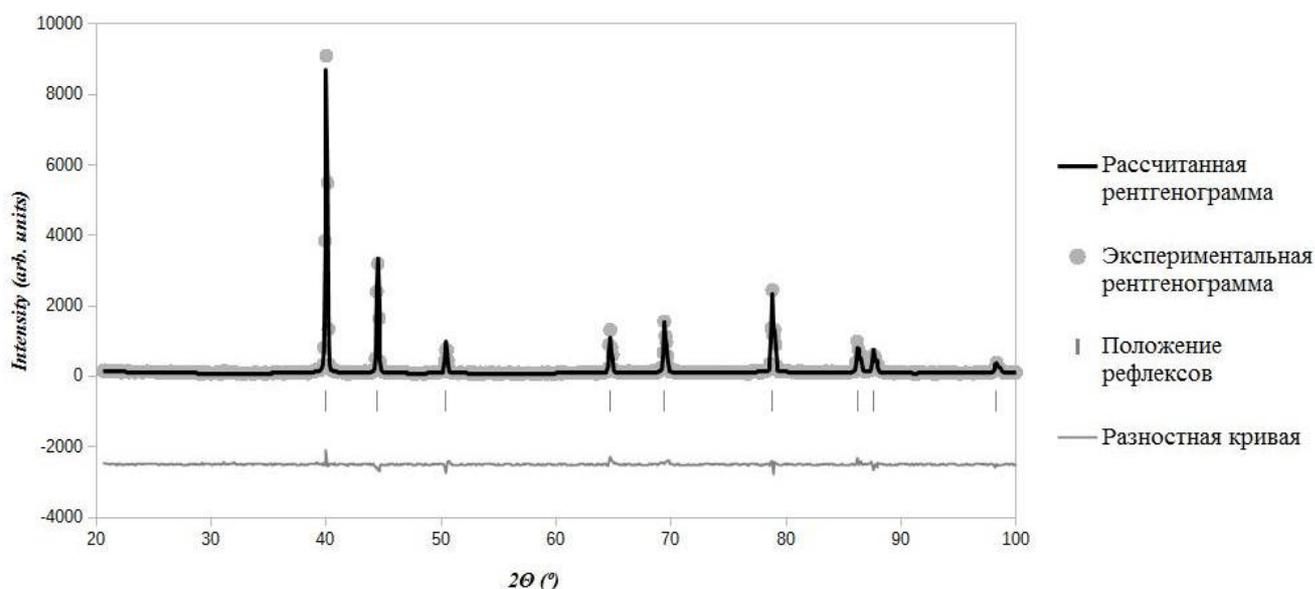


Рисунок 3. Рентгенограмма соединения τ_1 и результат уточнения структуры τ_1 методом Ритвельда

Модель структуры соединения τ_1 была уточнена методом Ритвельда (Рисунок 3). Характеристики уточнения: $\chi^2 = 4,66$; $R_p = 0,127$; $R_{wp} = 0,150$; $R_{exp} = 0,0696$; $R_B = 0,0535$. Невысокий фактор R_B указывает на то, что выбранная структурная модель удовлетворительно описывает исследуемую порошкограмму. Уточненные параметры ячейки составили: $a = 2,88033(3) \text{ \AA}$, $c = 3,6192(5) \text{ \AA}$.

Поскольку область гомогенности фазы τ_1 по олову значительно уже, чем по меди и палладию, структура соединения τ_1 , скорее всего, является упорядоченной производной от структурного типа In. В пользу этого предположения также свидетельствует то, что при добавлении меди параметр ячейки a τ_1 -фазы уменьшается, в то время как параметр c остается неизменным (Рисунок 4). Однако из-за близких фак-

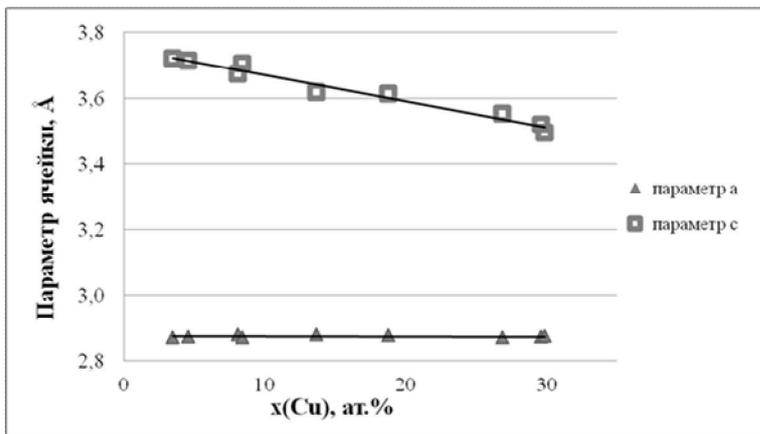


Рисунок 4. Изменение параметров ячейки фазы τ_1

торов рассеяния рентгеновских лучей атомами палладия и олова, и, как следствие, очень низкой интенсивности возможных сверхструктурных линий установить тип возможной сверхструктуры по порошкограмме не удалось.

Если структуру фазы τ_1 представить в гранецентрированном аспекте, то получится искаженная ГЦК-решетка с соотношением параметров $c/a < 1$. Периоды такой решетки ($a_{ГЦ} = 2/\sqrt{2} \cdot a_{ОЦ} = 4,0722(5) \text{ \AA}$, $c_{ГЦ} = c_{ОЦ} = 3,6181(9) \text{ \AA}$) очень близки к периодам решетки фазы с тетрагонально-искаженной ГЦК-ячейкой ($a = 4,06 \text{ \AA}$, $c = 3,72 \text{ \AA}$), найденной авторами [2] в системе Pd–Sn между 18 и 25 ат.% Sn. Поэтому можно предположить, что фаза τ_1 появляется в системе Pd–Cu–Sn в результате стабилизации медью метастабильной тетрагональной фазы системы Pd–Sn.

Тройная фаза τ_2 существует в системе Pd–Cu–Sn на изоконцентрате олова 25 ат.% (Рисунок 1, 2). При 500 °С область ее гомогенности простирается от 9 до 33 ат.% Cu (Рисунок 1), при 800 °С – от 12 до 36 ат.% Cu (Рисунок 2). Получить монокристаллы соединения τ_2 не удалось, поэтому для определения его структуры, как и в случае соединения τ_1 , был применен метод порошка. На дифрактограмме одно-

фазного образца состава Pd₄₈Cu₂₆Sn₂₆, отожженного при 800 °С, были определены 28 пиков (Рисунок 5), в результате индцирования которых получены параметры элементарной ромбической ячейки $a = 8,9860(2) \text{ \AA}$, $b = 5,9251(18) \text{ \AA}$, $c = 4,5347(10) \text{ \AA}$ с индексом достоверности $F(2\theta) = 8,2$. По систематическим погасаниям была предложена наиболее симметричная из возможных пространственных групп – $R\bar{3}m$ (№ 62). Методом Монте-Карло в варианте симулированного отжига с использованием программы FOX были найдены исходные координаты атомов, которые были уточнены методом Ритвельда (Таблица 1, Рисунок 5). Положения атомов палладия и олова, имеющих близкую рассеивающую способность, различили, исходя из соображений стехиометрии соединения Pd₂CuSn. Характеристики уточнения: $\chi^2 = 2,40$; $R_p = 0,060$; $R_w = 0,083$; $R_{exp} = 0,046$; $R_b = 0,093$. Уточненные параметры ячейки составили: $a = 8,992(1) \text{ \AA}$, $b = 5,9218(15) \text{ \AA}$, $c = 4,5366(16) \text{ \AA}$.

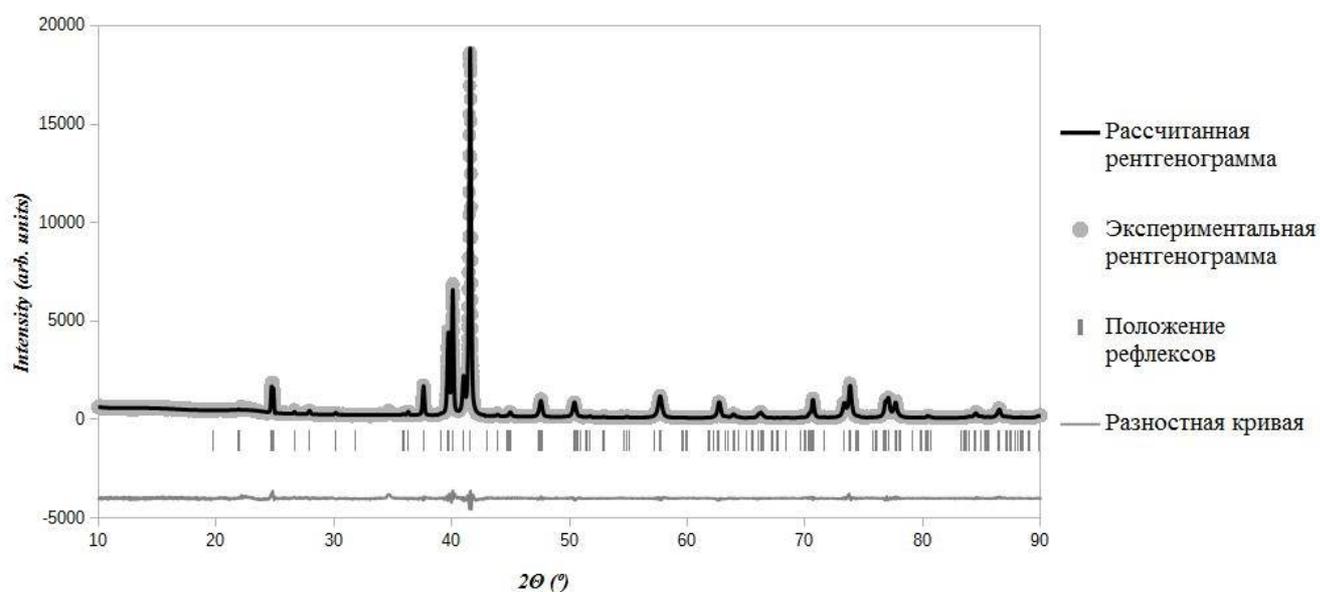


Рисунок 5. Рентгенограмма соединения τ_2 и результат уточнения структуры τ_2 методом Ритвельда

Таблица 1. Результаты уточнения структуры соединения τ_2 методом Ритвельда

Атом	Уточненные координаты атомов			B_{iso}
	x	y	z	
Pd	0,6333(7)	0,5008(7)	0,8032(8)	2,53(7)
Cu	0,1188(6)	3/4	0,2082(8)	2,52(8)
Sn	0,6167(5)	1/4	0,2993(5)	1,61(6)

Поиск структурного прототипа для соединения τ_2 в базе данных ICSD-2011-1 не дал результатов, поэтому был сделан вывод, что для соединения τ_2 в настоящей работе был установлен мотив собственной структуры (тип Pd_2CuSn). Атомы палладия занимают общее положение и имеют координационное число 8, атомы меди и олова занимают частное положение на плоскости m и имеют координационное число 14 (Рисунок 6).

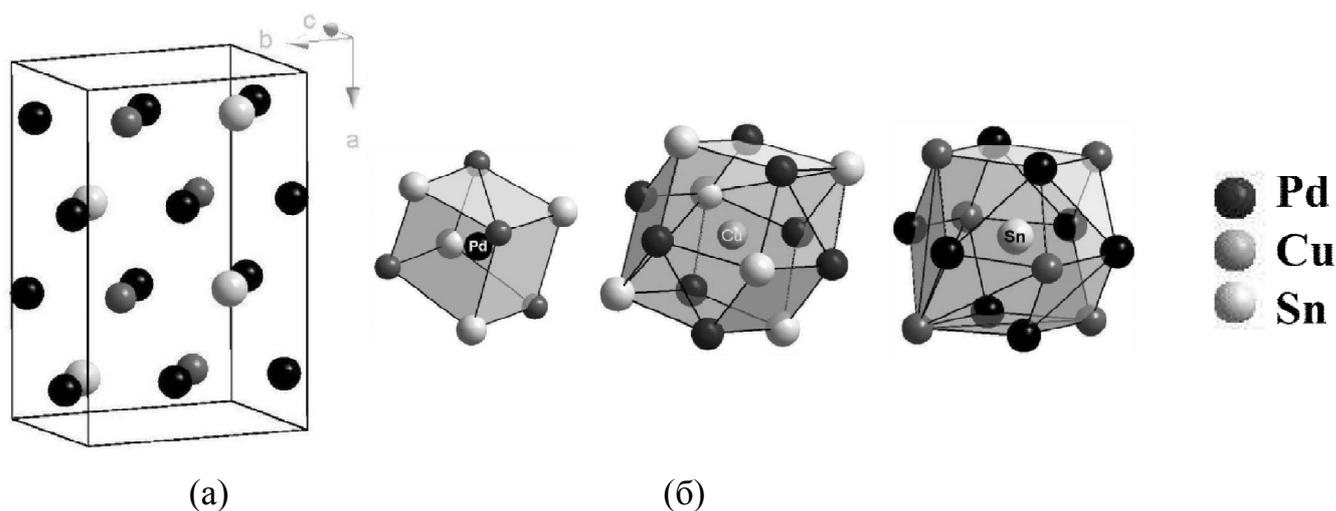


Рисунок 6. Элементарная ячейка структуры Pd_2CuSn (a); координационные полиэдры атомов Cu, Pd и Sn (б).

Экспериментальное исследование системы Pd–Au–Sn при 500 и 800 °C

Для изучения фазовых равновесий в системе Pd–Au–Sn было синтезировано 67 сплавов. По результатам их исследования были построены изотермические сечения системы Pd–Au–Sn при 500 и 800 °C (Рисунки 7 и 8).

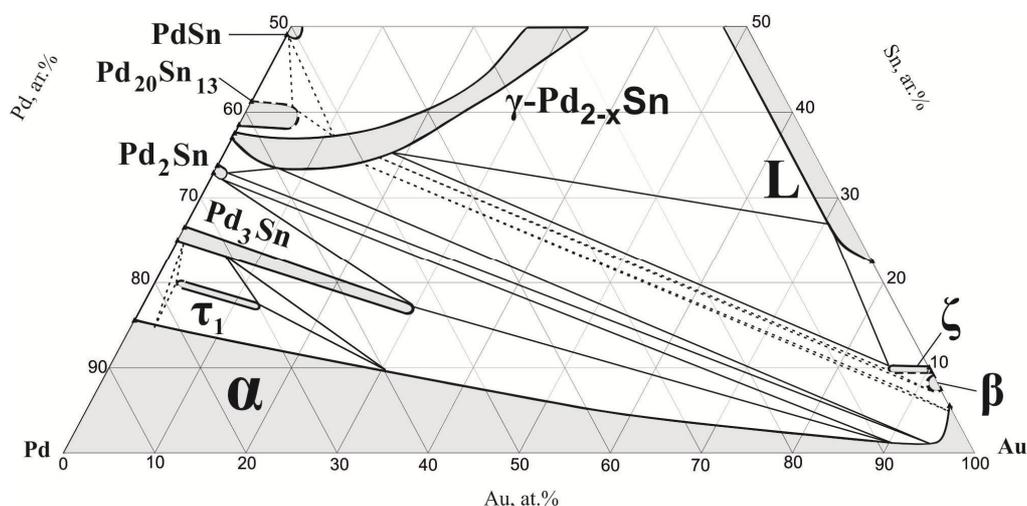


Рисунок 7. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 500 °C

Как и в системе Pd–Cu–Sn, из граничной двойной системы Pd–Sn в тройную систему Pd–Au–Sn при обеих температурах исследования проникают фазы Pd₃Sn, Pd₂Sn, γ -Pd_{2-x}Sn, Pd₂₀Sn₁₃ и PdSn (Рисунки 7, 8). Минимальная растворимость золота наблюдается в фазе PdSn.

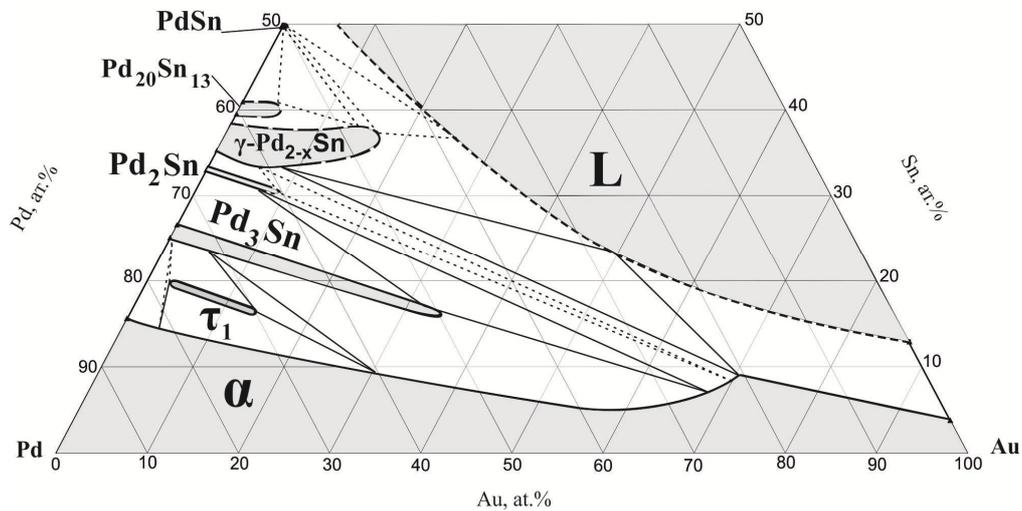


Рисунок 8. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °C

Растворимость золота в соединении Pd₂Sn с ростом температуры увеличивается от ~1 ат.% при 500 °C до ~7 ат.% при 800 °C; область гомогенности фазы на основе соединения Pd₂Sn оказывается направленной к золотому углу изотермического треугольника. Такой же тип проникновения в тройную систему наблюдается и для соединения Pd₃Sn со структурой Cu₃Au (Рисунок 8). Доказательством этого являются как результаты ЭДМА сплавов, так и микроструктуры трех образцов, содержащих 25 ат.% олова и отожженных при 800 °C (Рисунок 9). Видно, что чем больше концентрация золота в образце, тем больше в нем содержится фазы Pd₂Sn (светлая составляющая), что, как видно из Рисунка 9, возможно только при уменьшении содержания олова в фазе на основе соединения Pd₃Sn. Растворимость золота в Pd₃Sn достигает ~30 ат.% при 500 °C (Рисунок 7) и ~34 ат.% при 800 °C (Рисунок 8).

Самую протяженную область гомогенности в системе Pd–Au–Sn, как и в системе Pd–Cu–Sn, имеет фаза на основе соединения γ -Pd_{2-x}Sn со структурой Ni₂In. При 500 °C и соотношении ГЦК-компонентов Au:Pd = 1:1 концентрация олова в фазе γ -Pd_{2-x}Sn достигает 50 ат.% (Рисунок 7). При таком содержании олова на стороне Au–Sn существует фаза δ -AuSn со структурой NiAs, родственной структуре Ni₂In, с

которой, как было установлено в настоящей работе, фаза γ -Pd_{2-x}Sn образует единую фазовую область.

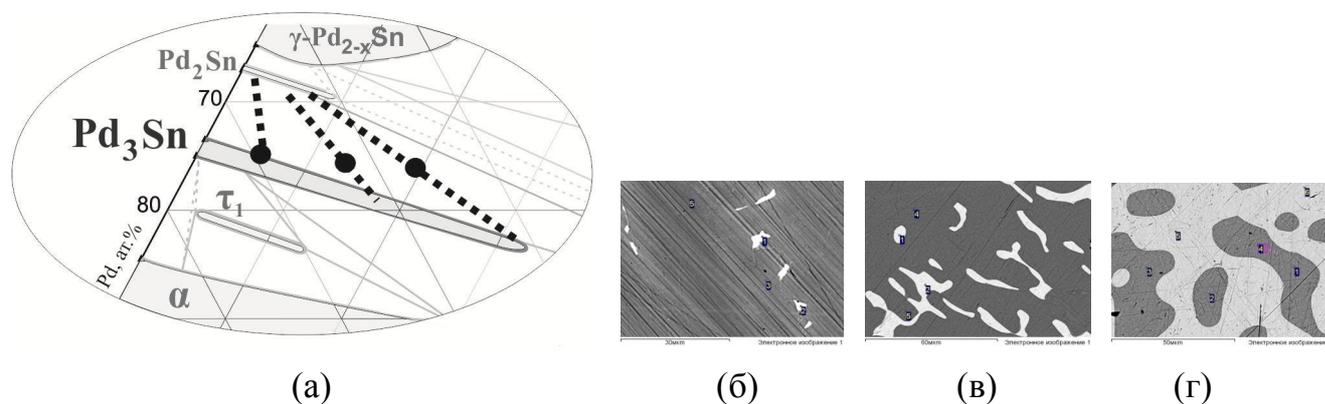


Рисунок 9. Участок изотермического сечения системы Pd–Au–Sn при 800 °С (а); микроструктуры образцов 4 (б), 5(в) и 6 (г)

Для исследования перехода между структурами типа NiAs (фаза δ -AuSn) и Ni₂In (фаза γ -Pd_{2-x}Sn), был проведен PCA с использованием монокристаллов образцов системы Pd–Au–Sn, отожженных при 500 °С. В образце состава Pd₂₆Au₂₆Sn₄₈ с содержанием олова, близким к 50 ат.%, дополнительные позиции $2d$ в пределах точности анализа оказались полностью свободными. Палладий и золото занимают позиции $2a$ в соотношении 1:1 (49,9(3)% Pd, 50,0(3)% Au). В позициях $2c$ находятся только атомы олова. Характеристики уточнения: $WR(F^2) = 0,0474$, $R(F) = 0,0209$, $Goof = 1,160$. Таким образом, при содержании олова 50 ат.% в тройной системе Pd–Au–Sn реализуется кристаллическая структура NiAs. Анализ образца состава Pd₃₅Au₂₃Sn₄₂ показал, что позиции $2d$, свободные в структуре NiAs, оказались заселенными атомами палладия на 19,5(2)%, в то время как атомы золота находятся исключительно в позициях $2a$, как и в структуре NiAs соединения δ -AuSn (заселенность позиций $2a$: 55,6(4)% Au, 44,4(4) % Pd). Позиции $2c$ полностью заняты атомами олова. Характеристики уточнения: $WR(F^2) = 0,0877$, $R(F) = 0,0388$, $Goof = 1,136$. (Полученные данные были использованы при построении термодинамической модели фазы γ -Pd_{2-x}Sn в системе Pd–Au–Sn.)

Как и в системе Pd–Cu–Sn, при 500 °С растворимость олова в золоте при добавлении палладия резко снижается и достигает минимума при 5 ат.% Pd, после чего постепенно возрастает до 15,5 ат.% на стороне Pd–Sn (Рисунок 7). При 800 °С линия, ограничивающая область существования α -твердого раствора в тройной системе, состоит из двух ветвей (Рисунок 8). Они сходятся в вершине трехфазного треугольника

$\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{L}$, соответствующей составу α -фазы. Правая ветвь границы растворимости относится к равновесию α -фазы с жидкостью. Растворимость олова в этой части диаграммы возрастает от 4 ат.% на стороне Au–Sn до 8,5 ат.% при 20,8 ат.% Pd. На левой ветви границы лежат составы α -фазы, находящейся последовательно в равновесии с твердыми фазами Pd_3Sn , τ_1 , Pd_3Sn , Pd_2Sn и $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$.

Аналогично системе Pd–Cu–Sn, при 500 и 800 °C в системе Pd–Au–Sn существует соединение τ_1 , изоструктурное соединению τ_1 системы Pd–Cu–Sn. Оно появляется вблизи стороны Pd–Sn при ~3 ат.% Au. Протяженность области гомогенности τ_1 -фазы в системе Pd–Au–Sn заметно меньше, чем в системе Pd–Cu–Sn, а ее направленность к золотому углу изотермического треугольника свидетельствует о замещении в кристаллической решетке этого соединения золотом как палладия, так и олова.

Термодинамическое моделирование двойных систем Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn

Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в тройных и более сложных системах необходимо иметь взаимно согласованные описания ограничивающих двойных систем. Для получения таких описаний в настоящей работе был проведен новый расчет системы Au–Pd и выполнен пересмотр моделей некоторых фаз в системах Cu–Sn, Cu–Pd и Pd–Sn. Результаты расчета системы Au–Pd, впервые выполненного с учетом всех имеющихся на настоящий момент экспериментальных термодинамических данных, представлены на Рисунке 10. Полученное описание хорошо воспроизводит как фазовые равновесия, так и термодинамические свойства фаз системы.

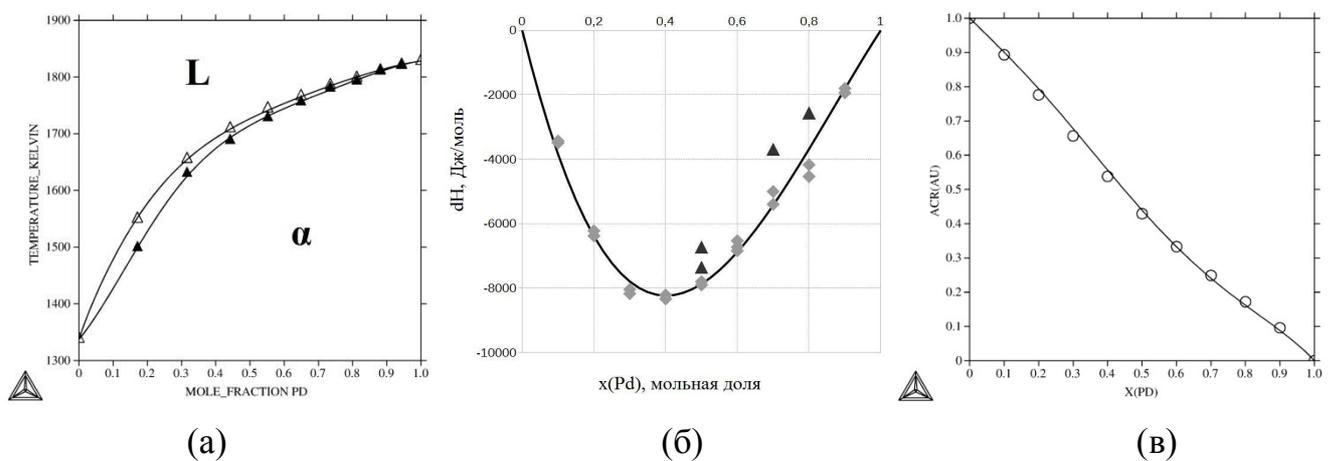


Рисунок 10. Рассчитанные диаграмма состояния системы Au–Pd (а), энтальпия образования α -фазы (б) и активность золота в жидкой фазе при 1850 К (в)

Для моделирования фаз, структура которых основана на ОЦК-решетке, была выбрана модель, позволяющая описать одновременно упорядоченные и неупорядоченные фазы, а также процесс упорядочения (переход II рода). Чтобы получить согласованное описание таких фаз, в системе Cu–Pd была изменена модель фазы β -CuPd, ее параметры подбирались с использованием результатов неэмпирических расчетов [3]. Полученное описание воспроизводит фазовую диаграмму системы Cu–Pd (Рисунок 11,а), а расчет энтальпии образования фазы β -CuPd по полученным параметрам ($\Delta_f H = -14318$ Дж/моль) практически совпадает с данными эксперимента ($\Delta_f H = -13787$ Дж/моль) [4].

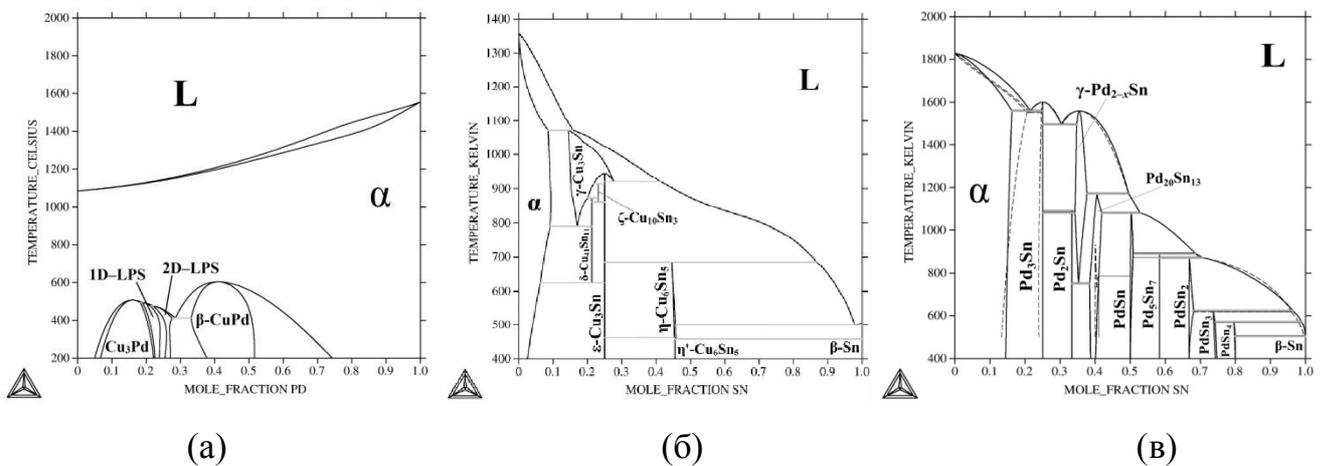


Рисунок 11. Рассчитанные диаграммы состояния систем Cu–Pd (а), Cu–Sn (б) и Pd–Sn (в)

Изменение описания фазы η -Cu₆Sn₅ в системе Cu–Sn, вызванное необходимостью выбора единой модели для всех фаз, имеющих родственные структуры типа NiAs и Ni₂In, повлекло за собой изменение параметров модели низкотемпературной модификации η' -Cu₆Sn₅. Кроме этого, для ГЦК-фазы были использованы те же параметры стабильности ГЦК-Sn, что и для остальных систем M-Sn (M – металл) [5]. Выполненный в настоящей работе расчет системы Cu–Sn представлен на Рисунке 11,б.

Чтобы избежать появления фиктивных областей расслаивания расплава при расчете фазовых диаграмм тройных систем, в двойной системе Pd–Sn для жидкой фазы была использована модель ассоциированных растворов, что потребовало также изменения описания ГЦК-фазы (α). Полученные значения параметров позволили гораздо точнее описать растворимость олова в ГЦК-палладии и кривые ликвидус/солидус α -фазы (Рисунок 11,в – черные линии), в отличие от имеющегося в ли-

температуре расчета [6] (Рисунок 11,в – пунктирные линии). Температуры конгруэнтных превращений и невариантных реакций системы Pd–Sn, полученные в настоящей работе, хорошо совпадают с экспериментальными данными [2].

Термодинамическое моделирование тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn

На основании полученных взаимно согласованных описаний граничных двойных систем было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn. Изотермические сечения этих систем, рассчитанные при температурах 500 и 800 °С с применением найденных в настоящей работе параметров, приведены на Рисунках 12 и 13. Выполненная нами замена формальной полиномиальной модели Редлиха-Кистера-Муггиану для жидкой фазы на модель ассоциированных растворов позволила устранить обширные области расслаивания, возникавшие в расчёте, но отсутствующие в эксперименте. Границы расплава на сечениях обеих систем при 500 и 800 °С удалось удовлетворительно описать с использованием единственного для каждой системы параметра взаимодействия ${}^0L_{\text{Cu(Au),Pd}_2\text{Sn}}^{\text{Liq}}$ между ассоциатом и атомами меди или золота.

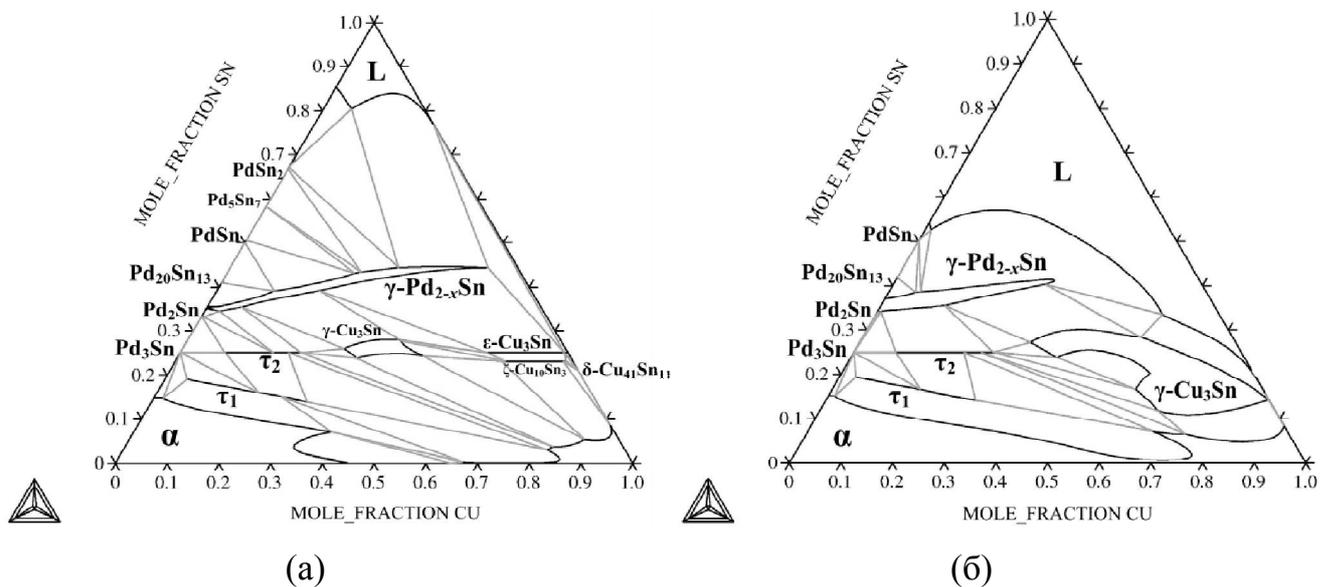


Рисунок 12. Рассчитанные изотермические сечения системы Pd–Cu–Sn при 500 °С (а) и 800 °С (б)

Моделирование фазы твердого раствора на основе ГЦК-компонентов в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn оказалось довольно сложной задачей. Использование экстраполяции Муггиану приводило к появлению отсутствующих в эксперименте ши-

роких областей расслаивания. Включение в модель тройных взаимодействий позволило устранить расслаивание. Удовлетворительное описание удалось получить до содержания меди или золота $\sim 75\text{--}80$ ат.%; при более высоких концентрациях этих компонентов тройных систем присутствовала избыточная стабилизация ГЦК-фазы, не наблюдаемая в эксперименте. Для системы Pd–Au–Sn удалось добиться практически идеального согласия рассчитанных температур плавления α -фазы с температурами, экспериментально установленными в настоящей работе. В случае системы Pd–Cu–Sn отклонение рассчитанных температур плавления α -фазы от экспериментальных составило $20\text{--}90$ °С. По-видимому, для корректного описания термодинамических свойств ГЦК-фазы требуется либо принять в расчет более сложные тройные взаимодействия (что не предусмотрено в рамках системы Thermo-Calc®), либо использовать принципиально иные модели.

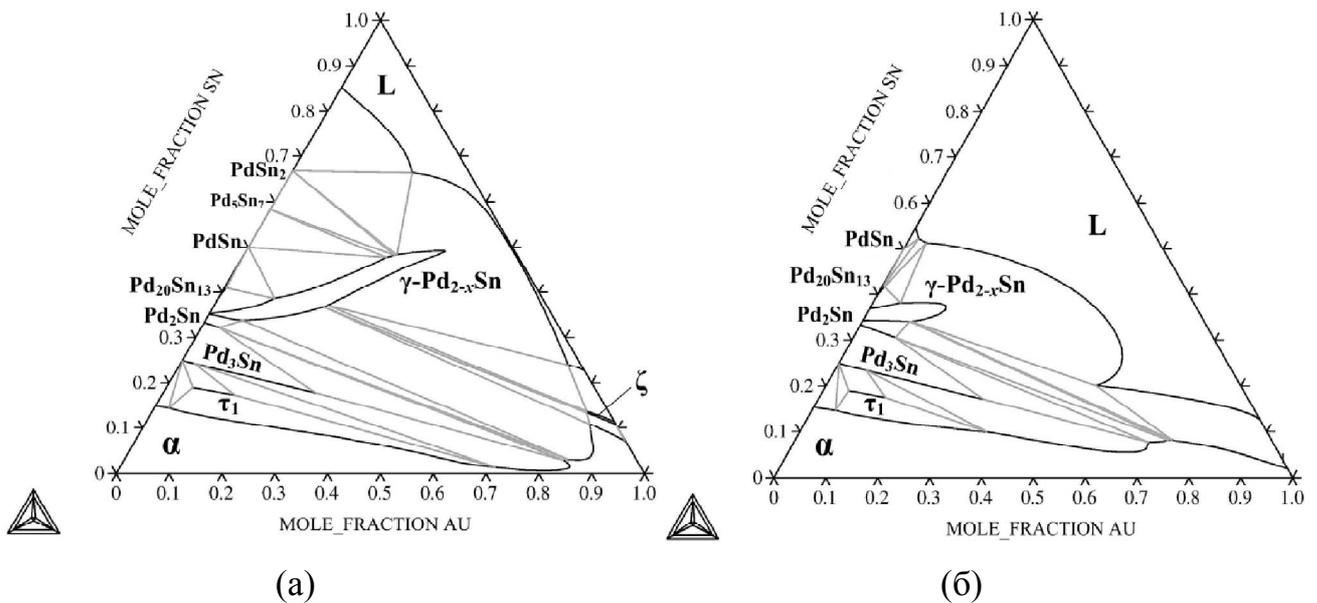


Рисунок 13. Рассчитанные изотермические сечения системы Pd–Au–Sn при 500 °С (а) и 800 °С (б)

Применение единой модели для описания двойных фаз со структурами типа $\text{Ni}_2\text{In}/\text{NiAs}$ позволило воспроизвести их неограниченную растворимость друг в друге в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, а также топологию областей гомогенности этих фаз (Рисунки 12, 13). Для фаз τ_2 , $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$ и $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ оказались достаточными простые двухподрешеточные модели со смешиванием меди и палладия в одной из подрешеток.

Одной из наиболее сложных задач оказалось построение модели фазы $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ в системе Pd-Cu-Sn . Для описания этой фазы моделью упорядочивающегося твердого раствора было необходимо найти значения параметров для ОЦК-твердых растворов в граничных двойных и в тройной системе и энергии взаимодействия пар атомов каждого типа (Cu-Pd , Cu-Sn и Pd-Sn). Для систем Cu-Sn и Cu-Pd , в которых существуют стабильные фазы на основе ОЦК-решетки, удалось найти в литературе или получить самостоятельно оценки всех параметров. Параметры, характеризующие соответствующие виртуальные фазы в системах Pd-Sn и Pd-Cu-Sn , подбирались совместно на основании неэмпирических данных об этих системах [7]. В настоящей работе удалось достичь качественно правильного описания фазовых равновесий с участием фазы $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$.

Для описания тройной фазы τ_1 системы Pd-Cu-Sn , область гомогенности которой направлена к медному углу сечения, была использована модель с одной подрешеткой, в которой взаимодействуют ассоциаты Pd_4Sn и Cu_5 . Аналогичная модель была применена и к фазам τ_1 , Pd_3Sn и Pd_2Sn системы Pd-Au-Sn , области гомогенности которых направлены к золотому углу системы. Квазикомпонентами моделей этих фаз являются, соответственно, Pd_4Sn и Au_5 , Pd_3Sn и Au_4 , Pd_2Sn и Au_3 . Все эти модели являются формальными, но позволяют учесть экспериментально наблюдаемый факт пропорционального замещения золотом или медью одновременно как палладия, так и олова.

Проникновение неупорядоченной ГПУ-фазы ζ в систему Pd-Au-Sn при $500\text{ }^\circ\text{C}$ невелико ($<5\text{ ат.}\%$), однако учет растворимости палладия в этой фазе был необходим для получения правильной топологии фазовых равновесий.

ВЫВОДЫ

1. Построены изотермические сечения тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn при 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат.% и уточнена диаграмма состояния системы Pd–Sn.
2. Установлено, что двойные фазы γ -Pd_{2-x}Sn, η -Cu₆Sn₅ и δ -AuSn с родственными структурами типа Ni₂In/NiAs образуют единые фазовые области в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.
3. Показано, что в системе Pd–Cu–Sn образуется два тройных соединения, τ_1 и τ_2 , а в системе Pd–Au–Sn – одно, изоструктурное соединению τ_1 , найденному в системе Pd–Cu–Sn. Установлено, что структура фазы τ_1 основана на объемноцентрированной тетрагональной решетке типа In. Тройная фаза τ_2 кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой *Pnma*, ее структура принадлежит новому структурному типу Pd₂CuSn.
4. Показано, что области гомогенности фазы τ_1 в системе Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn направлены, соответственно, к медному или золотому углу. Такой же характер распространения в системе Pd–Au–Sn имеют фазы Pd₃Sn и Pd₂Sn.
5. Выполнен новый термодинамический расчет двойной системы Au–Pd, учитывающий все имеющиеся данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз этой системы. Модифицированы термодинамические модели ГЦК-твердого раствора и фазы η -Cu₆Sn₅ в системе Cu–Sn, фазы β -CuPd в системе Cu–Pd, а также расплава и ГЦК-твердого раствора в системе Pd–Sn.
6. Выполнен расчет фазовых границ в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn при температурах 500 и 800 °С. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и по температурам плавления ГЦК-твердого раствора.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarah, N. Kristallstruktur von Pd₂₀Sn₁₃, Pd₆AgPb₄ und Ni₁₃ZnGe₈ [Text] / N. Sarah, K. Alasafi, K. Schubert // Z. Metallkde. — 1981. — Vol. 72, no. 7. — P. 517-520.
2. Schubert, K.. Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen [Text] / K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle // Z. Metallkde. — 1959. — Vol. 50, no. 3. — P. 146-153.

3. Teeriniemi, J. First-principles investigation of the Cu-Ni, CuPd, and Ni-Pd binary alloy systems [Text] / J. Teeriniemi, P. Taskinen, K. Laasonen // *Intermetallics*. — 2015. — Vol. 57. — P. 41-50.
4. Oriani, R. Thermodynamics of ordering alloys—IV: Heats of formation of some alloys of transition metals [Text] / R. Oriani, W. K. Murphy // *Acta Metall.* — 1962. — Vol. 10, no. 9. — P. 879-885.
5. Dinsdale, A. SGTE Data for Pure Elements [Text] : NPL Report DMA (A) / A. Dinsdale ; National Physical Laboratory. — 195, A. — Teddington, 1989.
6. Ghosh, G. Thermodynamic Modeling of the Palladium-Lead-Tin System [Text] / G. Ghosh // *Metall. Mater. Trans.* — 1999. — Vol. 30A. — P. 5-18.
7. Saal, J. E. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) [Text] / J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol [et al.] // *JOM*. — 2013. — Vol. 65. — P. 1501–1509.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Карева, М. А. Изотермические сечения системы Au-Pd-Sn при 800 и 500°C [Текст] / М. А. Карева, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов [и др.] // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия*. — 2011. — Т. 52, вып. 6. — С. 438-442.
2. Карева, М. А. Фазы семейства NiAs в системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn [Текст] / М. А. Карева, Е. Г. Кабанова, Г. П. Жмурко [и др.] // *Журнал Неорганической Химии*. — 2012. — Т. 57, вып. 4. — С. 564-569.
3. Kareva, M. A. Isothermal Sections of Pd-Cu-Sn system at 500 and 800 C [Text] / M. A. Kareva, E. G. Kabanova, K. B. Kalmykov [et al.] // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2014. — Vol. 35, no. 4. — P. 413-420.
4. Сплав на основе палладия для изготовления зубных протезов [Текст] : пат. 2481095 Рос. Федерация : МПК А 61 К 6/04, С 22 С 5/04 / авторы Лебедеико И. Ю., Карева М. А., Степанова Г. С. [и др.]; патентообладатель «Открытое акционерное общество «Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. И.Е. Рытвина». — № 2012113104/15 ; заявл. 04.04.12 ; опубл. 10.05.13, Бюл. № 13.

5. Жмурко, Г. П. Упорядоченные фазы в тройных системах Pd–Sn–Cu и Pd–Sn–Au [Текст] / Г. П. Жмурко, М. А. Степанова (Карева), Е. Г. Кабанова [и др.] // Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. – М. : АСМИ, 2010. – С. 337-347.
6. Kabanova, E. G. Phase equilibria in system Pd-Au-Sn at 800 °C and 500 °C [Text] / E. G. Kabanova, M. A. Kareva, V. N. Kuznetsov [et al.] // Precious Metals. – 2012. – Vol. 33, no. S1. – P. 104-106.
7. Карева, М. А. Термодинамическое моделирование системы Cu-Pd-Sn [Текст] / М. А. Карева // Вестник СМУС Челябинской области. – 2015. – Т.1, вып. 4/11. – С. 47-51.
8. Kareva, M. A. Revision of assessment of the Pd-Sn binary: replacing of polynomial description of liquid by association model [Text] / M. A. Kareva, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov // Calphad. – 2015. – Vol. 51. – P. 381.
9. Кабанова, Е. Г. Фазовые равновесия в системе Cu-Pd-Sn / Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко, М. А. Степанова (Карева) [Текст] // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : тез. докл. – Пермь, Пермский государственный университет, 2010. – С. 182-182. – ISBN 978-5-7944-1465-3.
10. Васекин, В. В. Фазовые равновесия в системе Au-Pd-Sn при 800 и 500 °C [Текст] / В. В. Васекин, В. Н. Кузнецов, Е. Г. Кабанова, М. А. Степанова (Карева) [et al.] // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов : тез. докл. – Новосибирск, 2010. – Т. 1. – С. 86-86.
11. Степанова, (Карева) М. А. Фазовые превращения в системе Pd-Cu-Sn [Текст] / М. А. Степанова (Карева) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010». – Москва, 2010. – Т. 1. – С. 160-160.
12. Васекин, В. В. Взаимодействие интерметаллических соединений в системе Cu-Pd-Sn [Текст] / В. В. Васекин, В. Н. Кузнецов, Е. Г. Кабанова, М. А. Степанова (Карева) // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2010. – Т. 1. – С. 40-40.
13. Kuznetsov, V. N. FCC-Based Ordered Phases in the Pd-Cu-Sn and Pd-Au-Sn Systems [Text] // V. N. Kuznetsov, E. G. Kabanova, M. A. Stepanova (Kareva) [et al.] // Collected

Abstracts of the XI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 65.

14. Кузнецов, В. Н. Фиктивные области несмешиваемости при расчете систем T1-T2-M (T1, T2 – переходные, M – непереходный металл) и их подавление [Текст] / В. Н. Кузнецов, М. А. Карева, Е. А. Пташкина [et al.] // Материалы 4-ой международной конференции HighMatTech. – Киев, 2013. – С. 162.

15. Kareva, M.A. / Revision of assessment of the Pd-Sn binary: replacing of polynomial description of liquid by association model [Text] // M. A. Kareva, V. N. Kuznetsov // CALPHAD XLIII. International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry : Program and abstract booklet. – Changsha, China, 2015. – P. 146.

16. Kareva, M. A. Calphad Assessment of Au-Pd system: a simple system? / M. A. Kareva, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov [Text] // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) ; Abstracts. – Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 2015. – P. 260. – ISBN 978-5-91326-275-2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность руководителю настоящей диссертационной работы в.н.с., к.х.н. Кузнецову В.Н., а также членам научной группы, в которой работает автор, – доц., к.х.н. Жмурко Г.П. и доц., к.х.н. Кабановой Е.Г. Диссертант признателен за поддержку и содействие при подготовке работы всему коллективу кафедры Общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.