

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Пташкина Евгения Александровна

**Фазовые равновесия в тройных и четверных системах,
образованных Pd, Au, Ag, Cu и In**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре общей химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – *Кузнецов Виктор Николаевич,*
кандидат химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник кафедры общей
химии
Кабанова Елизавета Генриховна,
кандидат химических наук, доцент, доцент
кафедры общей химии
- Официальные оппоненты** – *Дробот Дмитрий Васильевич*
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский
технологический университет», профессор
кафедры химии и технологии редких и
рассеянных элементов, наноразмерных и
композиционных материалов им. К.А.
Большакова
Зломанов Владимир Павлович
доктор химических наук, профессор,
МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор
кафедры неорганической химии
Васильев Дмитрий Альбертович
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН «Институт Металлургии и
Материаловедения им. А.А. Байкова», научный
сотрудник

Защита диссертации состоится «8» ноября 2019 г. в 15.00 часов на заседании Диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, ГСП-1, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: EvgeniyaPtashkina@gmail.com (Пташкина Е.А., соискатель), ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/233655479/>

Автореферат разослан «4» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук

Е.А.Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности: Сплавы на основе палладия с добавлением золота, меди, серебра и индия широко используют в самых различных отраслях промышленности: при производстве компонентов электронного оборудования, в качестве мембран при получении высокочистого водорода, как катализаторы реакций органического синтеза, а также поскольку, сплавы палладия биоинертны и нетоксичны, в качестве конструкционных материалов для ортопедической стоматологии. Рациональный выбор соотношения компонентов в сплавах должен быть основан на фазовых диаграммах с участием всех его компонентов. Однако, хотя число коммерческих сплавов на основе палладия с добавлением благородных и неблагородных металлов постоянно растет, хорошо изучены фазовые диаграммы только двойных систем. Сведения о диаграммах состояния трехкомпонентных Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Cu–In, Au–Ag–In и четырехкомпонентных систем Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In в литературе отсутствуют или носят фрагментарный характер.

Цели и задачи: Целью настоящей работы являлось изучение фазовых равновесий в тройных системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Ag–In, Au–Cu–In, в четверных системах Au–Ag–In–Pd и Au–Cu–In–Pd и аналитическое описание поверхности ГЦК-твердого раствора в этих системах в области, богатой палладием, при 500 и 800°C.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Проведен критический анализ литературных данных по диаграммам состояния двойных и тройных систем, ограничивающих четырехкомпонентные системы Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In.
- Установлена растворимость индия в палладии при температуре 500°C и определена полиморфная модификация интерметаллида InPd_3 , реализующаяся в условиях настоящего эксперимента.
- Установлен характер фазовых равновесий в тройных системах Pd–Cu–In, Pd–Au–In и Pd–Ag–In при температурах 500 и 800°C; в системах Au–Cu–In и Au–Ag–In при 500°C.
- Определены кристаллические структуры тройных интерметаллических соединений в системах Pd–Cu–In, Pd–Au–In и Pd–Ag–In.

– Построены изотермические тетраэдры четырехкомпонентных систем Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In в области богатой палладием при 500 и 800°C;

– Получено совместное аналитическое описание поверхностей, ограничивающих двухфазную область α -твердого раствора и фазы на основе соединения InPd_3 в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In при 500°C и 800°C.

Научная новизна: Комплексом методов физико-химического анализа впервые построены изотермические сечения систем Pd–Cu–In, Pd–Au–In при 500 и 800°C, системы Pd–Ag–In при 800°C, систем Au–Ag–In, Au–Cu–In при 500°C. Впервые установлены фазовые границы ГЦК-твердого раствора и сосуществующих с ним интерметаллических соединений в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C. Показано, что подход, основанный на аналитической аппроксимации коэффициентов распределения компонентов, позволяет получить количественное описание границ ГЦК-твердого раствора с фазами, производными от InPd_3 , в системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In.

Теоретическая и практическая значимость работы: Сведения о фазовых равновесиях в системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Cu–In, Au–Ag–In, Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In, полученные в настоящей работе, могут служить справочным материалом при поиске новых сплавов для современного материаловедения. Полученное аналитическое описание фазовых равновесий обобщает результаты исследования растворимости индия в сплавах палладия и металлов 11 группы и может быть использовано при создании новых функциональных сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Строение изотермических сечений систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In при 500 и 800°C, систем Au–Cu–In, Au–Ag–In при 500°C.
2. Результаты определения кристаллических структур и распределения атомов по кристаллографическим позициям тройных соединений τ_1 , τ_2 , τ_3 системы Pd–Au–In и соединения InPd_2Cu .
3. Фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In в области богатой палладием при 500 и 800°C.
4. Аналитическое описание фазовых равновесий, реализующихся в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In в области, богатой палладием, при 500 и 800°C.

Степень достоверности и апробация результатов: Результаты исследования были представлены на международных конференциях: «Ломоносов-2013» (г. Москва, 2013), «The 4-th international conference HighMatTech» (г. Киев, Украина, 2013), «3rd International Symposium “Nanomaterials and Environment”» (г. Москва, 2016), «XXI Международная Черняевская Конференция по Химии, Аналитике и Технологии платиновых металлов» (г. Нижняя Пышма, 2016), Международный симпозиум «Дифракционные методы в характеристике новых материалов» (г. Москва, 2017), 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry» (г. Брашов, Румыния, 2018). По теме диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах, а также 6 тезисов докладов.

Личный вклад автора: Автором самостоятельно осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме диссертационной работы, выполнены синтез, термическая обработка и подготовка сплавов к исследованию комплексом методов физико-химического анализа. При участии автора получены результаты микроструктурного, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового, рентгеноструктурного и дифференциально-термического методов анализа. Автором самостоятельно выполнена расшифровка и систематизация результатов исследования. Постановка целей и задач работы и интерпретация полученных результатов исследования проведена совместно с научными руководителями. Аналитическое описание фазовых равновесий в тройных и четверных системах выполнено автором под руководством в.н.с. В.Н.Кузнецова. Автором самостоятельно подготовлены материалы для публикации в научных журналах и представления на научных конференциях.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Работа изложена на 163 страницах, включает 116 рисунков, 43 таблицы. Список литературы включает 128 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

В данном разделе обоснована актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и основные задачи работы.

Литературный обзор

Данный раздел включает в себя критический анализ литературных данных о фазовых равновесиях в двойных, тройных и четверных системах, образованных Pd, Au, Ag, Cu и In, данные по структурам фаз, образующихся при упорядочении ГЦК- и ОЦК-твердых растворов и обзор способов аналитического описания фазовых границ. Заключение по литературному обзору обосновывает постановку задач исследования.

Экспериментальная часть

Методика приготовления сплавов и методы исследования

Для приготовления сплавов в настоящей работе использовали: палладий штрипсы (99,95% масс.), золото гранулы (99,92% масс.), серебро пластины (99,95% масс.), медь стружка (99,95% масс.), индий полупроводниковой чистоты (99,999% масс.). Образцы готовили методом сплавления компонентов в инертной атмосфере. Для получения равновесных образцов приготовленные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу с последующей закалкой в холодную воду. Время отжига сплавов варьировали от 720 до 2880 часов в зависимости от состава сплава и температуры отжига. Достижение равновесия подтверждали постоянством состава, реализующихся в сплаве фаз, после серии последовательных отжигов. Кроме того, о равновесности образцов судили по микроструктуре сплава и его рентгенограмме. По окончании отжига состояние сплавов фиксировали путем закалки в холодную воду.

Микроструктуру сплавов исследовали методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия). Количественный анализ состава образцов и образующихся фаз осуществляли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью энергодисперсионного детектора INCA-energy (Oxford Instruments, Англия) электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP. Ускоряющее напряжение на катоде составляло 20 кВ. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения INCA Energy. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «ДРОН-4» на монохроматизированном излучении CuK_α (графитовый монохроматор на вторичном пучке, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг $0,1^\circ$, время экспозиции – 10 секунд на точку) и на автодифрактометре «STOE STADI P» на монохроматизированном $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучении (германиевый монохроматор, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг $0,01^\circ$, время экспозиции – 10 секунд на точку). Для

расшифровки рентгенограмм использовали программное обеспечение STOE WinXPOW. Уточнение кристаллических структур проводили по порошковым рентгенограммам методом Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Рентгеноструктурный анализ проводили методом снятия дифрактограмм с монокристаллов. Набор дифракционных отражений получали на дифрактометре Stoe Stadi Vari с координатным полупроводниковым детектором Pilatus 100K и микрофокусной медной трубкой ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54056$) и четырехкружном рентгеновском автодифрактометре CAD-4 ("Enraf Nonius") с графитовым монохроматором и точечным сцинтилляционным детектором, монохроматизированное излучение $\text{MoK}\alpha$ $\lambda=0.71073\text{\AA}$ и $\text{AgK}\alpha$ $\lambda=0.56087\text{\AA}$. Обработку дифракционных данных проводили с использованием программ WinGX и SHELXL. Дифференциально-термический анализ проводили на термоанализаторе Jupiter STA 449 F1 (NETZSCH-GERÄTEBAU GmbH, Германия) в токе гелия высокой очистки (99,9999%), скорость нагрева (охлаждения) составляла 20 град/мин.

Результаты и обсуждение

Система In–Pd

Исследование сплавов системы In–Pd проводилось с целью уточнения растворимости индия в палладии при температурах ниже 900°C и уточнения кристаллической структуры соединения InPd_3 . Показано, что растворимость индия в палладии практически не зависит от температуры, при 500°C составляет ~19 ат.%, что совпадает с растворимостью при температуре эвтектики. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации фазы InPd_3 , согласно отношению осей c/a ее тетрагональной субъединицы (0,94) и данным, полученным при исследовании сплавов палладия и индия с золотом, соответствует структурному типу AuCu.

Система Pd–Cu–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Cu–In было синтезировано 57 сплавов. Результаты исследования представлены в виде изотермических сечений при 500 и 800°C (рисунки 1, 2). Их отличия обусловлены существованием при 500°C фаз η' двойной системы Cu–In и β двойной системы Pd–Cu, которые при 800°C отсутствуют.

При 500°C η' -фаза системы Cu–In (структурный тип Ni_2In), растворяет до 17 ат.% Pd. Фаза β с кристаллической структурой CsCl растворяет ~7 ат.% In, причем с ростом содержания индия концентрация палладия в ней значительно увеличивается.

При 800°C между ГЦК компонентами системы Pd–Cu–In существует непрерывная растворимость. При увеличении содержания меди (рисунок 2) растворимость индия в α -твердом растворе уменьшается, при этом на линии растворимости есть точка перегиба при ~40 ат.% Cu и минимум при ~75 ат.% Cu. Состав, вблизи которого наблюдается изменение хода кривой растворимости, близок к пределу растворимости индия в β фазе при 500°C (рисунок 1).

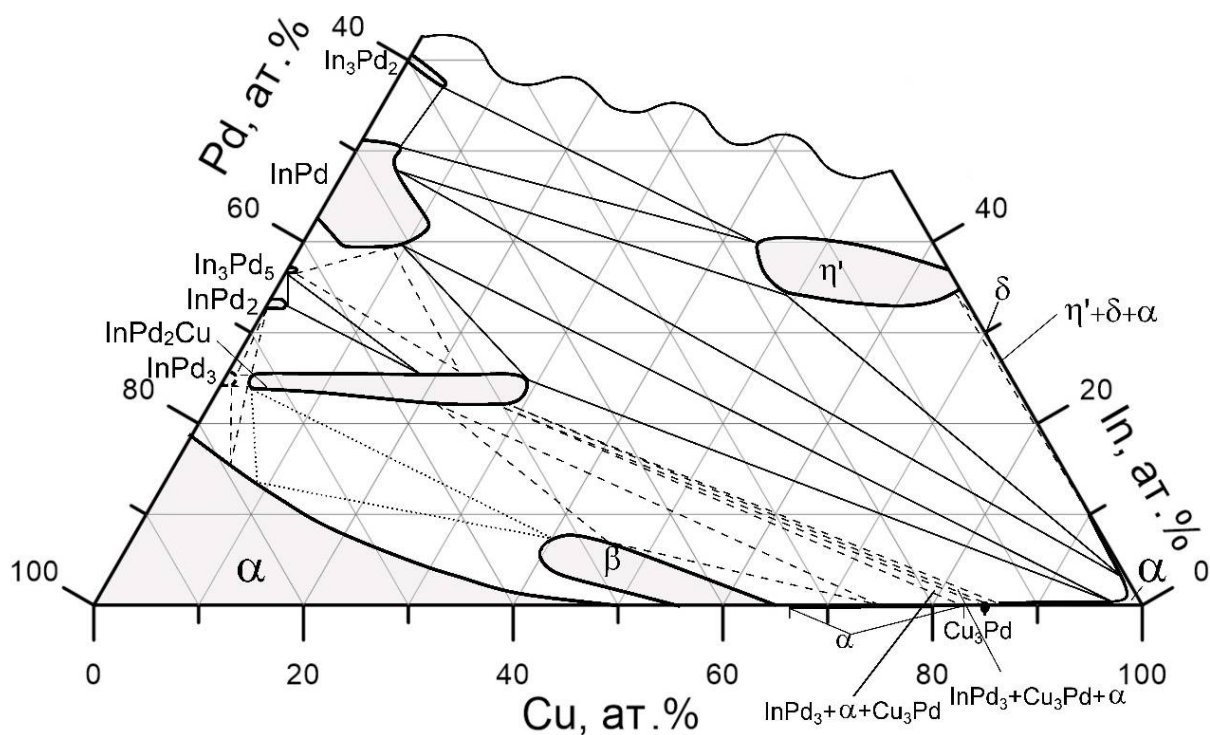


Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 500°C

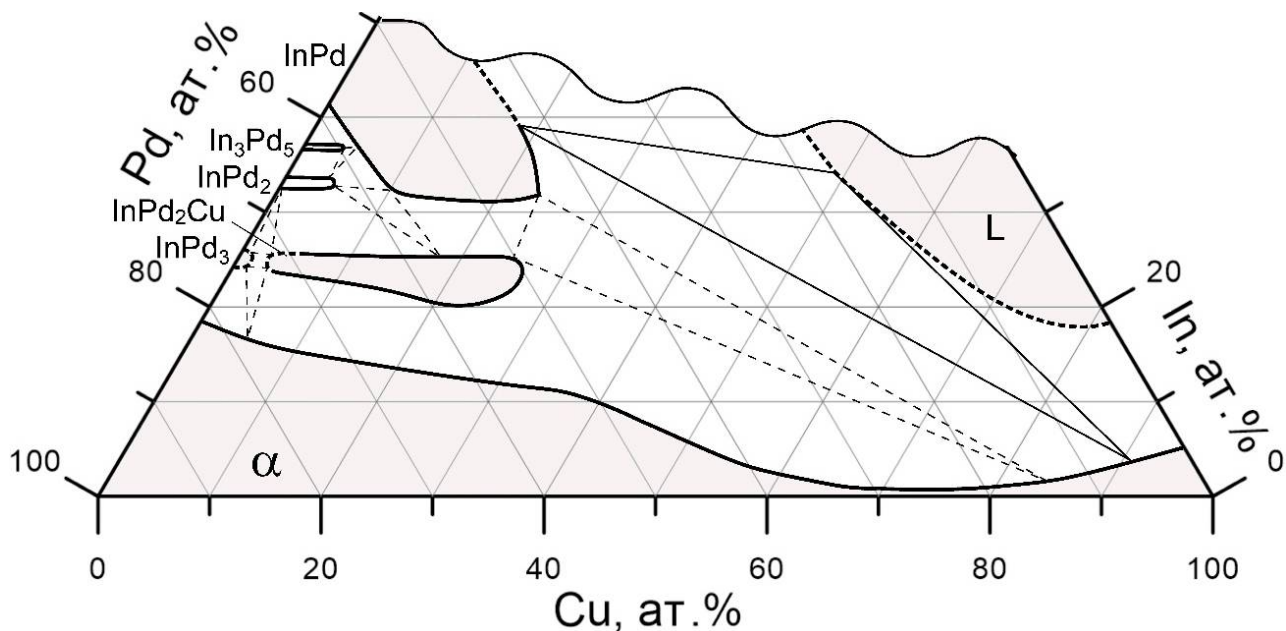


Рисунок 2. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 800°C

Область гомогенности фазы InPd в системе Pd–Cu–In при обеих температурах направлена в сторону эквиатомного состава системы Pd–Cu. При 500°C InPd растворяет ~11 ат.% Cu, а при 800 °C – ~24 ат.%.

Фазы InPd₃, InPd₂, In₃Pd₅, In₃Pd₂ растворяют лишь незначительные количества меди.

На изоконцентрате индия ~25 ат.% от ~3 до ~29 ат.% Cu при 500°C и от ~3 до ~26 ат.% Cu при 800°C существует тройная фаза InPd₂Cu (рисунки 1, 2). Максимальную ширину по индию она имеет при стехиометрическом составе. Методом Ритвельда было установлено, что фаза InPd₂Cu имеет структуру типа VRh₂Sn. Данная структура является дополнительно упорядоченной производной структуры Al₃Ti.

Система Pd–Ag–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Ag–In было синтезировано 45 сплавов. Изотермические сечения системы при 500 и 800°C показаны на рисунках 3 и 4. Видно, что они различаются формой области гомогенности фазы на основе соединения InPd, хотя растворимость серебра (~17 ат.%) в InPd при обеих температурах одинакова.

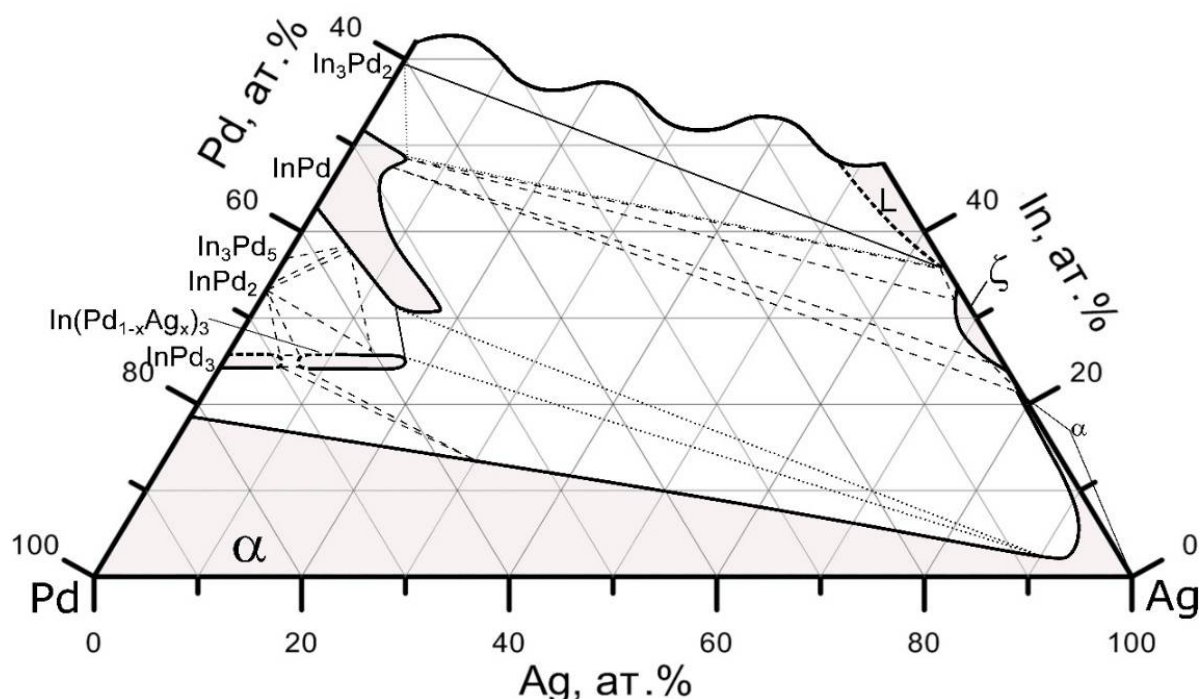


Рисунок 3. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 500°C

Соединение InPd₃ растворяет в себе ~4 ат.% Ag. Далее, на изоконцентрате индия ~25 ат.% от ~7 до ~18 ат.% Ag реализуется тройная фаза In(Pd_{1-x}Ag_x)₃ со структурой

Al_3Ti . Дополнительного упорядочения этой структуры у соединения $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ скорее всего не происходит, так как в отличие от фазы InPd_2Cu , область гомогенности фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ не достигает стехиометрического состава InPd_2Ag . Прямых доказательств этого предположения получить не удалось, так как из-за близких факторов рассеивания рентгеновских лучей атомами палладия, индия и серебра установить заселенности кристаллографических позиций в структуре $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ невозможно.

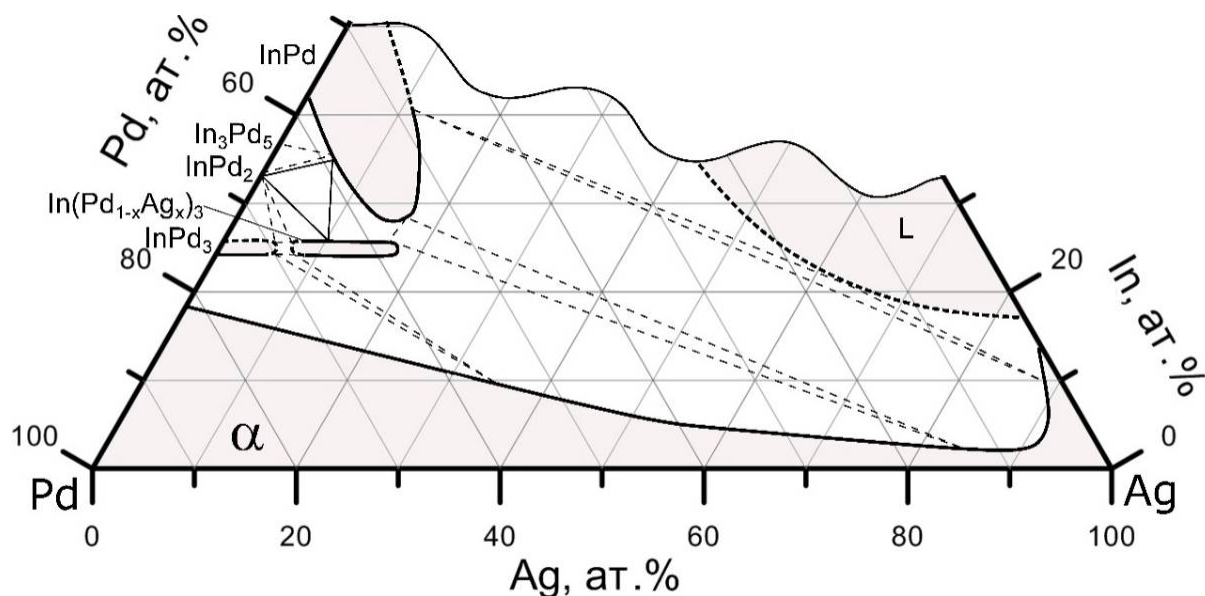


Рисунок 4. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 800°C

Отметим, что на возможность существования нового тройного соединения на изоконцентрате индия 25 ат.% указывалось ранее в работах [1,2].

Кривая, описывающая растворимость индия в ГЦК-твердом растворе системы Pd–Ag–In проходит через минимум (рисунки 3, 4). При 800°C минимум наблюдается при содержании серебра ~85 ат.%, при 500°C – ~92 ат.%. Согласно данным [1, 2] при 700°C минимум растворимости индия (~1,5 ат.%) приходится на 80 ат.% Ag, а при 500°C (~5 ат.%) – на 80 ат.% Ag.

Система Pd–Au–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Au–In было синтезировано 75 сплавов. Построенные по результатам исследования изотермические сечения системы Pd–Au–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 5 и 6.

Как и в других системах, включающих двойную диаграмму состояния Pd–In, максимальной растворимостью третьего компонента (золота) обладает эквиатомная фаза со структурой CsCl. При 500°C она составляет ~24 ат.% Au, при 800°C – ~22 ат.% Au. Область гомогенности фазы InPd направлена к эквиатомному составу системы Pd–Au.

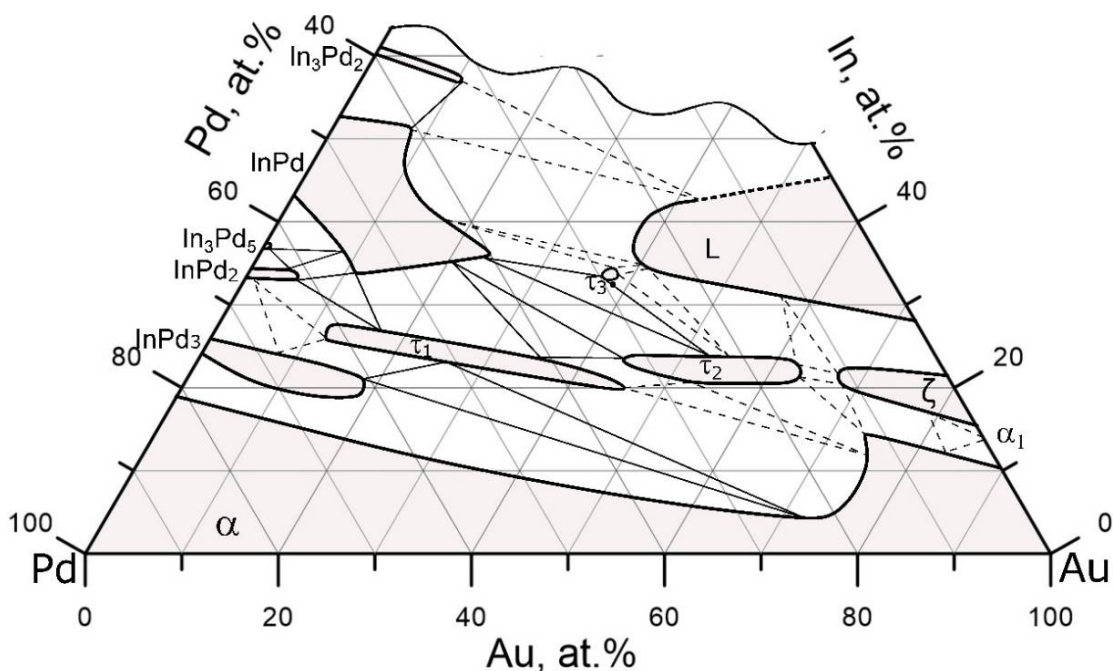


Рисунок 5. Изотермическое сечение системы Pd–Au–In при 500°C

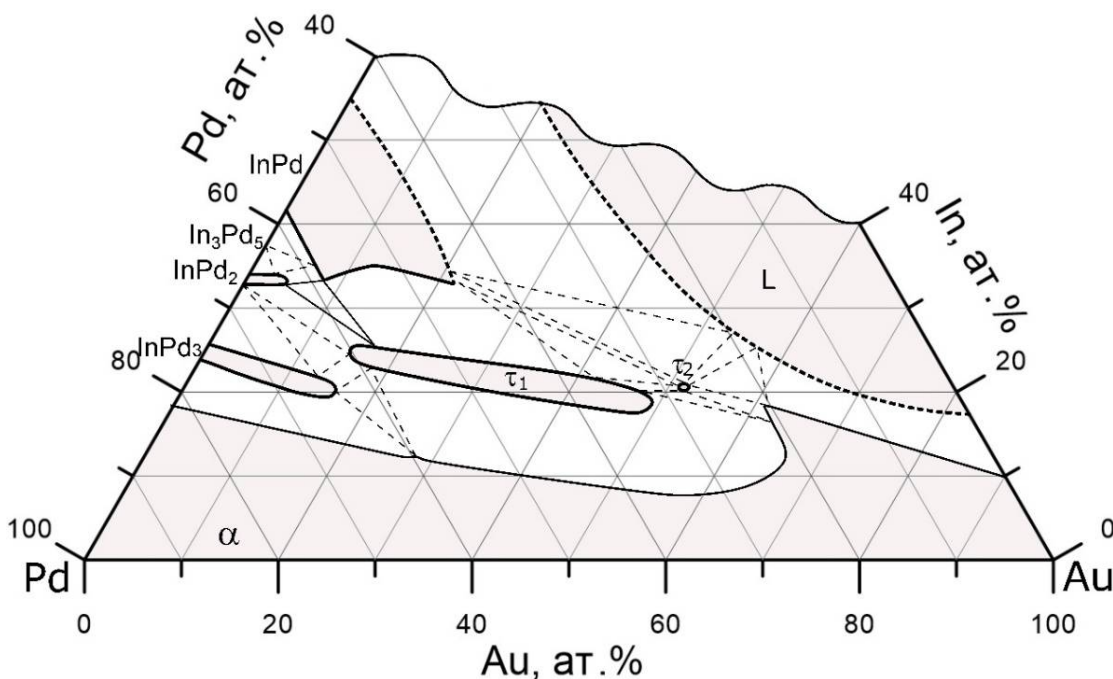


Рисунок 6. Изотермическое сечение системы Pd–Au–In при 800°C

Соединение InPd_3 при 500°C растворяет до ~18 ат.% Au, а при 800°C – до ~16 ат.% Au. Поскольку фактор рассеяния рентгеновских лучей атомами золота значительно отличается от соответствующих факторов для атомов палладия и индия, по мере добавления золота к фазе InPd_3 на ее рентгенограммах появляются сверхструктурные линии, соответствующие структуре типа AuCu. Поскольку никакого разрыва области гомогенности на основе соединения InPd_3 в настоящей работе не обнаружено, очевидно, что структуру AuCu имеет и двойное соединение InPd_3 . Область гомогенности InPd_3

распространяется в тройную систему Pd–Au–In по направлению к золотому углу системы, то есть золото в структуре фазы InPd_3 замещает как палладий, так и индий.

При 500°C в системе Pd–Au–In обнаружены три тройных соединения τ_1 , τ_2 и τ_3 . Соединение τ_1 реализуется от ~ 12 до ~ 47 ат.% Au; концентрация индия по мере возрастания содержания золота уменьшается в нем с ~ 26 до ~ 18 ат. %. Соединение τ_2 реализуется вдоль изоконцентраты индия ~ 25 ат.% от ~ 43 до ~ 62 ат.% Au. Тройное соединение τ_3 имеет постоянный состав $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{37}\text{In}_{33}$.

При 800°C протяженность области гомогенности соединения τ_1 по золоту примерно такая же, как и при 500°C (от ~ 14 и до ~ 50 ат. %). Сохраняется и направление области гомогенности к золотому углу системы. Соединение τ_2 при 800°C имеет область гомогенности по золоту ~ 1 ат.%, соединение τ_3 отсутствует. По результатам ДТА температура его плавления $\sim 760^\circ\text{C}$.

Структура соединений τ_1 , τ_2 и τ_3 была предварительно определена рентгенофазовым анализом сплавов. Для фазы τ_1 она уточнялась монокристалльным методом, а для фаз τ_2 и τ_3 – методом Ритвельда по дифрактограммам двухфазных и трехфазных образцов.

Фаза τ_1 кристаллизуется в структурном типе AuCu_3 . Хотя состав фазы τ_1 ($\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$) совпадает со стехиометрией прототипа, распределение атомов по кристаллографическим позициям отличается от обычного их распределения в структуре соединений T_3B , где T – переходный металл, а B – непереходный. Атомы непереходного элемента обычно находятся в вершинах куба (позиция $1a$), а переходного – занимают центры граней ($3c$). В фазе τ_1 вершины куба заняты атомами палладия, а атомы индия, вместе с атомами золота и оставшимися атомами палладия, статистически распределены в центрах граней. Как видно из таблицы 1, при увеличении содержания золота его атомы начинают заселять не только позицию $3c$, но и позицию $1a$.

Таблица 1. Результаты исследования структуры фазы τ_1

№ кристалла	1	2	3
Состав, ат.%	$\text{Au}_{30,8}\text{In}_{23,3}\text{Pd}_{45,9}$	$\text{Au}_{37,3}\text{In}_{22,2}\text{Pd}_{40,5}$	$\text{Au}_{44,2}\text{In}_{21,5}\text{Pd}_{34,3}$
Параметр ячейки a , Å	4,0340(6)	4,0408(10)	4,0538(10)
$R [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0,0272 / 0,0275	0,0231 / 0,0335	0,0271 / 0,0421
$wR(F^2)_{\text{all}} / \text{GoF}$	0,0847 / 1,199	0,0666 / 1,029	0,0703 / 1,136

Заселенность позиции в вершинах куба (1a)	Au: 0,006(10)	Au: 0,118(5)	Au: 0,160(8)
	Pd: 0,994(10)	Pd: 0,882(5)	Pd: 0,840(8)
Заселенность позиции в центрах граней (3c)	Au: 0,408(4)	Au: 0,458(2)	Au: 0,536(3)
	In: 0,311	In: 0,296	In: 0,287
	Pd: 0,281(4)	Pd: 0,246(2)	Pd: 0,177(3)

Фаза τ_2 имеет структуру типа AuCu. В позиции 1a ее структуры находится золото и небольшое количество палладия, а в позиции 1d – смесь атомов индия, палладия и оставшегося золота (рисунок 7,а).

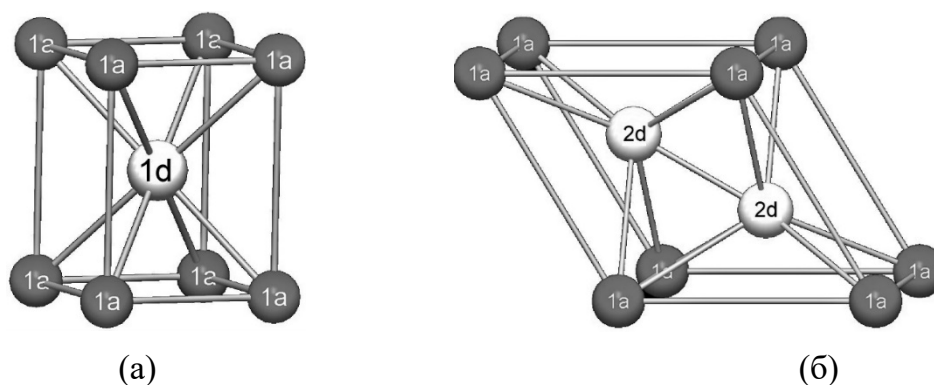


Рисунок 7. Элементарные ячейки фаз τ_2 – (а), τ_3 – (б)

Тройное соединение τ_3 относится к структурному типу Hg₂U (рисунок 7,б). Атомы индия в его структуре заселяют не позицию 1a, как можно было предположить по стехиометрии (Pd_{1-x}Au_x)₂In, а совместно с палладием позицию 2d. Позиция 1a занята атомами золота.

Таким образом, распределение атомов по кристаллографическим позициям во всех тройных соединениях системы Pd–Au–In существенно отличается от распределения атомов в других соединениях *p*- и *d*-металлов с аналогичными структурами.

Система Au–Cu–In

Изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500°C представлено на рисунке 8. Растворимость индия в α -фазе тройной системы выше, чем его растворимость в золоте и меди. Изоморфные фазы со структурой γ -латуни, реализующиеся в граничных двойных системах Au–In и Cu–In, по всей видимости, образуют непрерывный твердый раствор. Однако, поскольку в системе Au–In γ -фаза существует при температуре ниже 487°C, а в системе Cu–In – выше 631°C, на изотермическом сечении системы Au–Cu–In при 500°C наблюдается только часть общей области гомогенности γ -фазы.

В равновесии с ГЦК-твердым раствором и твердым раствором на основе γ -фаз со стороны двойной системы Cu–In участвуют δ -фаза с структурой Cu_7In_3 и η' -фаза с гексагональной структурой типа Ni_2In . Первая растворяет в себе ~6 ат.% Au, вторая – не менее 29 ат.% Au.

Максимально возможное содержание меди в ζ -фазе системы Au–In составляет ~13 ат.%, что согласуется с данными [3], полученными для 475°C.

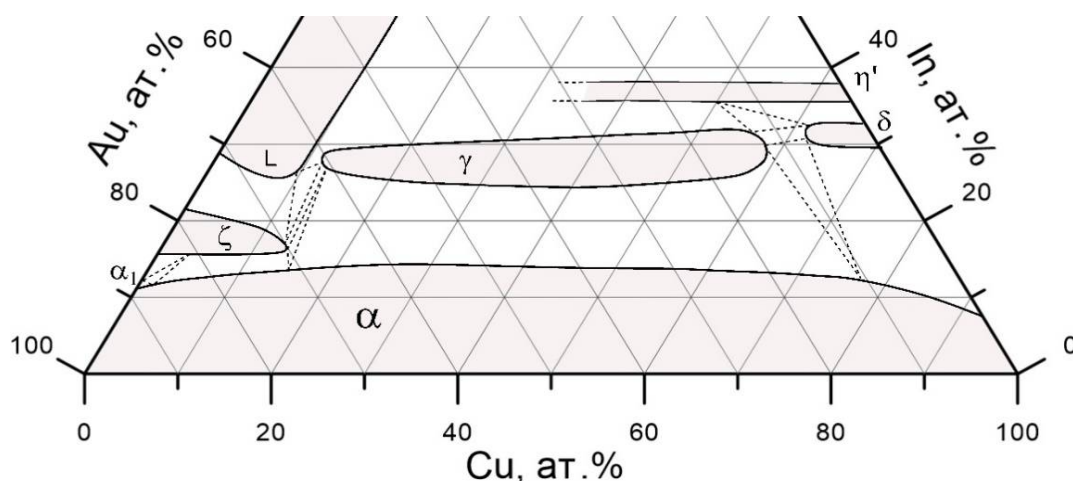


Рисунок 8. Изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500°C

Система Au–Ag–In

Изотермическое сечение системы Au–Ag–In при 500°C представлено на рисунке 9. В отличие от других исследованных в настоящей работе систем, растворимость индия в твердом растворе на основе ГЦК-компонентов монотонно возрастает от стороны Au–In к стороне Ag–In. Между фазами ζ с неупорядоченной гексагональной структурой типа Mg граничных систем Au–In и Ag–In также существует непрерывная растворимость.

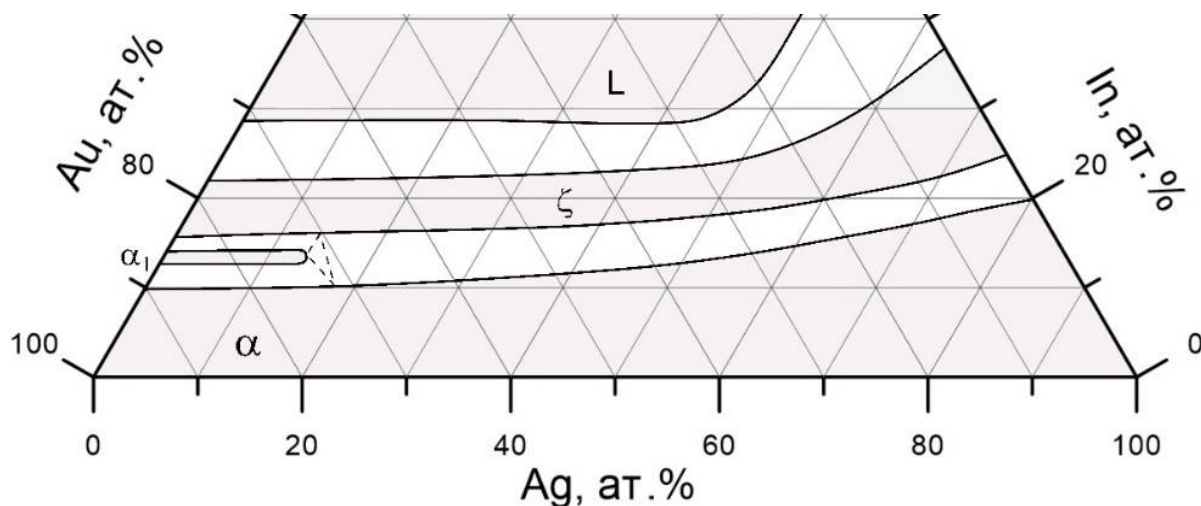


Рисунок 9. Изотермическое сечение системы Au–Ag–In при 500°C

Фаза α_1 системы Au–In растворяет в себе ~14 ат.% Ag (в системах Pd–Au–In и Au–Cu–In растворимость третьего компонента в этой фазе незначительна). Остальную часть изотермического сечения системы Au–Ag–In при 500°C занимает расплав.

Система Pd–Au–Ag–In

Изотермические тетраэдры системы Pd–Au–Ag–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 10,а и 10,б.

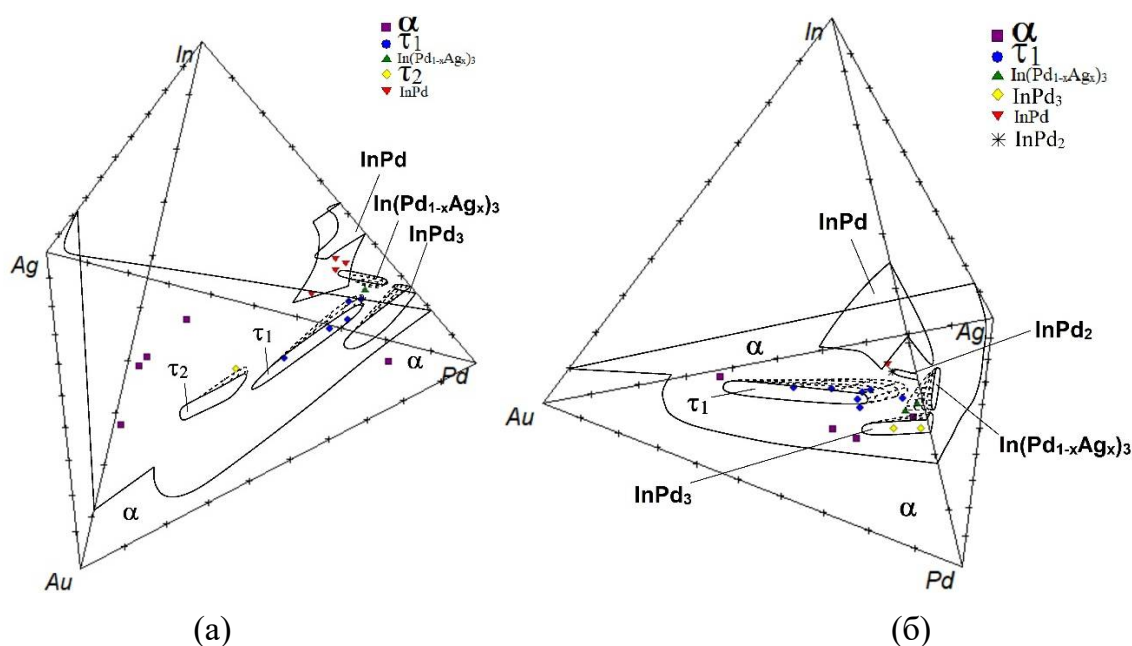


Рисунок 10. Изотермические тетраэдры системы Pd–Au–Ag–In при 500°C (а) и 800°C (б)

Растворимость индия в ГЦК-твердом растворе четверной системы Pd–Au–Ag–In при 500 и 800°C определяется растворимостью этого компонента в α -твердых растворах систем Pd–Ag–In и Pd–Au–In. Тройная фаза τ_1 системы Pd–Au–In заметно стабилизируется введением серебра, в результате чего при 500°C она появляется в четырехкомпонентной системе при ~9 ат.% Au, а при 800°C ~ при 6 ат.% Au. (В тройной системе Pd–Au–In при 500°C τ_1 -фаза существует при содержании золота более 12 ат.%, а при 800°C – более 16 ат.% Au). Растворимость серебра в τ_1 -фазе составляет ~7 ат.%.

Растворимость золота в тройном соединении $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ при 500 и 800°C составляет ~5 ат.%. Растворимость серебра в фазе InPd_2 менее 1 ат.%, в фазе τ_2 – ~4 ат.%.

Границы области существования фазы на основе соединения InPd со структурой CsCl в четверной системе Pd–Au–Ag–In при 500 и 800°C определяются исключительно формой, направленностью и протяженностью областей гомогенности этой фазы в тройных системах Pd–Ag–In и Pd–Au–In.

Система Pd–Au–Cu–In

Фазовые равновесия в системе Pd–Au–Cu–In исследовали при 500 и 800°C (рисунки 11,а и 11,б). Видно, что из-за существования в тройных системах Pd–Au–Cu и Pd–Au–In упорядоченных фаз β и AuCu, изотермический тетраэдр при 500°C значительно сложнее, чем при 800°C.

Растворимость золота в фазе на основе соединения InPd_2Cu при 500°C составляет не менее 18 ат.%, а при 800°C – не менее 15 ат.%. Увеличение концентрации золота приводит к одновременному понижению содержания в фазе палладия и индия. Это может означать, что, как и в соединениях τ_1 и InPd_3 системы Pd–Au–In, золото встраивается во все подрешетки кристаллической структуры фазы InPd_2Cu .

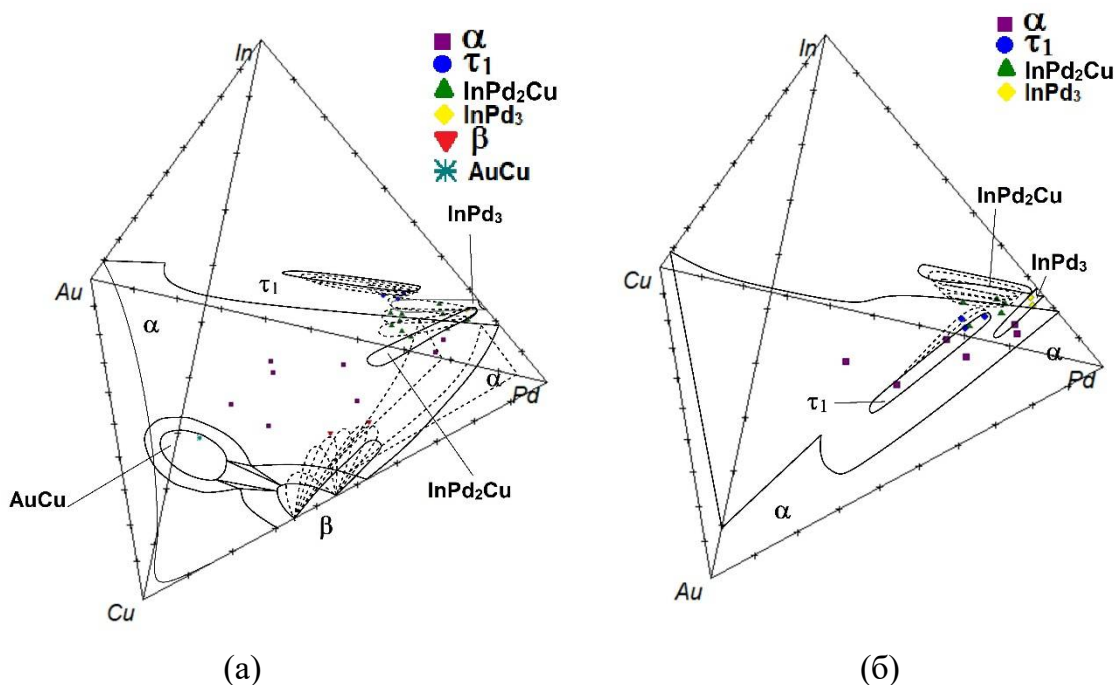


Рисунок 11. Изотермические тетраэдры системы Pd–Au–Cu–In при 500°C (а) и 800°C (б)

Реализующаяся в системе Pd–Au–Cu–In фаза τ_1 тройной системы Pd–Au–In как при 500°C, так и при 800°C растворяет в себе ~5 ат.% Cu. В отличие от серебра, медь не стабилизирует эту фазу в четверной системе.

Аналитическое описание фазовых равновесий в тройных и четверных системах, образованных Pd, Au, Ag, Cu и In

В настоящей работе для получения аналитического описания фазовых равновесий ГЦК-твердого раствора (α -фаза) на основе палладия и металлов 11 группы сосуществующими с ним фазами в системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Pd–Cu–Au–In и Pd–Ag–Au–In, применен способ, основанный на методике, описанной в работе [4].

Вместо построения регрессионной зависимости, описывающей долю фазы находящейся в равновесии с α -твердым раствором от состава сплава, применено параметрическое описание середин конод двухфазных областей и коэффициентов распределения компонентов между сосуществующими фазами. Роль параметра играет концентрация металла или двух металлов 11 группы (Cu, Ag или Au) в середине коноды, а концентрации индия в серединах конод и коэффициенты распределения описываются с помощью полиномов. Для описания границ двух фаз в тройной системе нужно найти коэффициенты трех полиномов. Один из них задает содержание индия в середине коноды $\overline{x_{In}}(x_i)$, а два других – коэффициенты распределения металла 11 группы и индия – $K_i(x_i)$ и $K_{In}(x_i)$. В четырехкомпонентной системе требуются коэффициенты четырех полиномов (каждый от двух переменных), которые характеризуют содержание индия в серединах конод и коэффициенты распределения индия и двух металлов 11 группы (Cu и Au или Ag и Au).

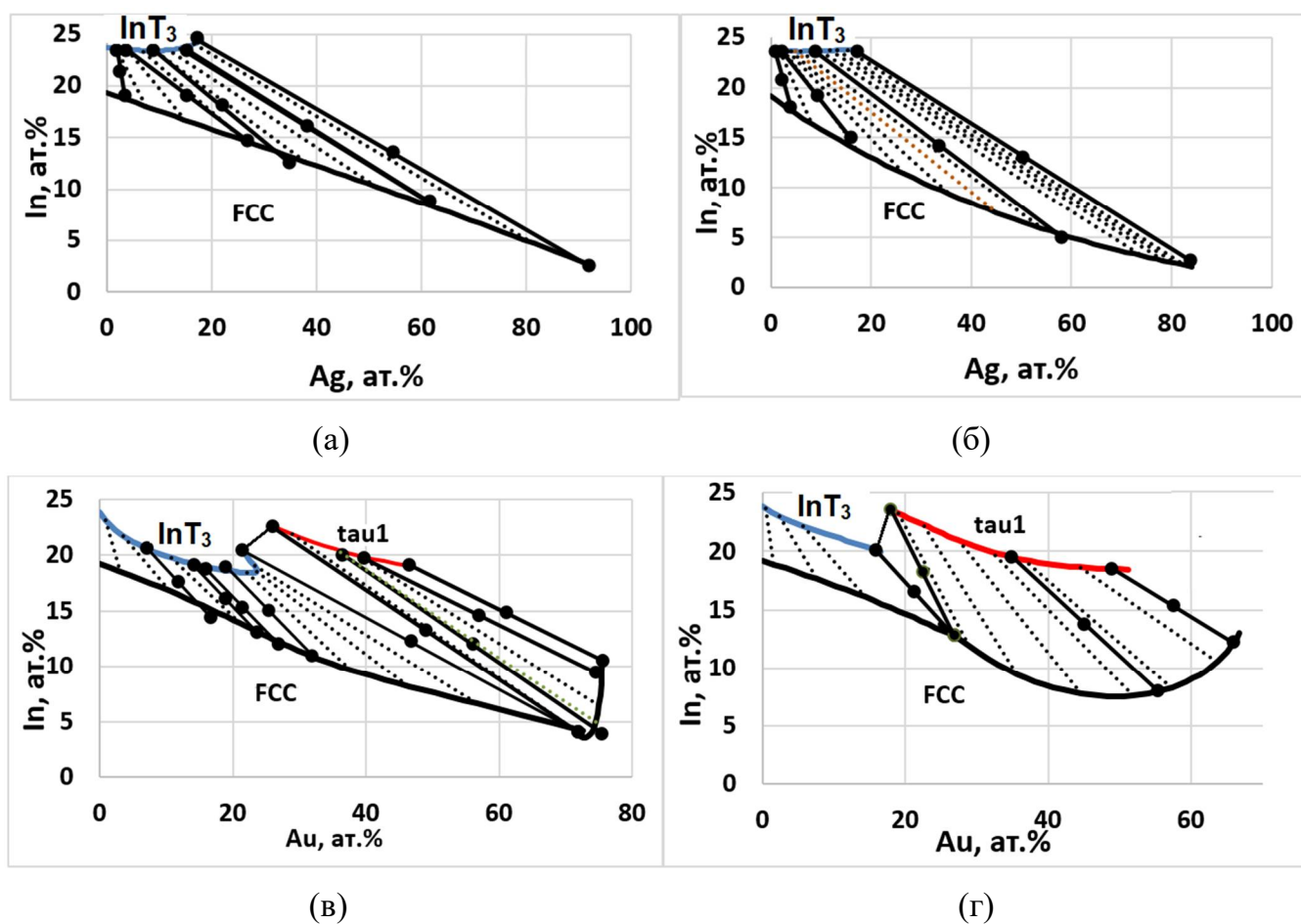
Полиномы, описывающие четверную систему, например, систему Pd–Ag–Au–In:

$$f = c + b_{Ag}x_{Ag} + b_{Au}x_{Au} + a_{Ag}x_{Ag}^2 + a_{Au}x_{Au}^2 + a_{AgAu}x_{Ag}x_{Au} \quad (1)$$

в пределе $x_{Ag} = 0$ или $x_{Au} = 0$ становятся тождественными полиномам, описывающим соответственно тройные системы Pd–Au–In или Pd–Ag–In, а в случае $x_{Ag} = 0$ и $x_{Au} = 0$ – двойной системе In–Pd. Поэтому при наличии описаний тройных систем значительная часть коэффициентов полиномов оказываются известными. Дополнительно требуется определить коэффициенты, учитывающие одновременное влияние двух параметров, например, значения a_{AgAu} в слагаемых вида $a_{AgAu}x_{Ag}x_{Au}$. В принципе, они могут быть найдены по результатам исследования четверной системы. Однако этого не потребовалось, поскольку вполне удовлетворительная сходимость рассчитанных и экспериментальных составов равновесных фаз в четверных системах достигалась при нулевых значениях этих коэффициентов. Этот факт говорит о том, что взаимное влияние серебра и золота на растворимость индия в четверной системе, т.е. эффекты, связанные с их совместным присутствием в твердом растворе, практически отсутствуют.

Параметры математических моделей, описывающих границы $\alpha/\alpha + \varphi$ и $\alpha + \varphi/\varphi$ (φ – фаза, находящаяся в равновесии с α -твердым раствором) в тройных системах Pd–Au–In, Pd–Cu–In и Pd–Ag–In подбирали под экспериментальные данные по фазовым равновесиям. При этом сосуществующие с α -твердым раствором фазы, содержащие

примерно 25 ат.% In (InPd_3 , InPd_2Cu , $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)$) во всех тройных (а также и в обеих четверных системах) рассматривали как единую «фазу» с формулой InT_3 ($T = \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ag}$). Это оказалось возможным, поскольку все эти фазы имеют близкие значения энергий Гиббса образования и родственные кристаллические структуры. Дополнительно моделировали в системе Pd–Cu–In равновесие $\alpha + \beta$, а в системе Pd–Au–In – $\alpha + \tau_1$. Почти во всех случаях для описания зависимостей коэффициентов распределения компонентов и содержания индия в середине коноды от состава оказались достаточны полиномы второй степени вида $ax^2 + bx + c$. Исключением является равновесие α -твердого раствора с β -фазой в системе Pd–Cu–In при 500°C , для описания которого понадобились кубические полиномы. Результаты расчета фазовых равновесий в тройных системах Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Pd–Cu–In при 500 и 800°C представлены на рисунке 12 в виде линий и конод, нанесенных пунктиром. Экспериментальные коноды нанесены сплошными линиями.



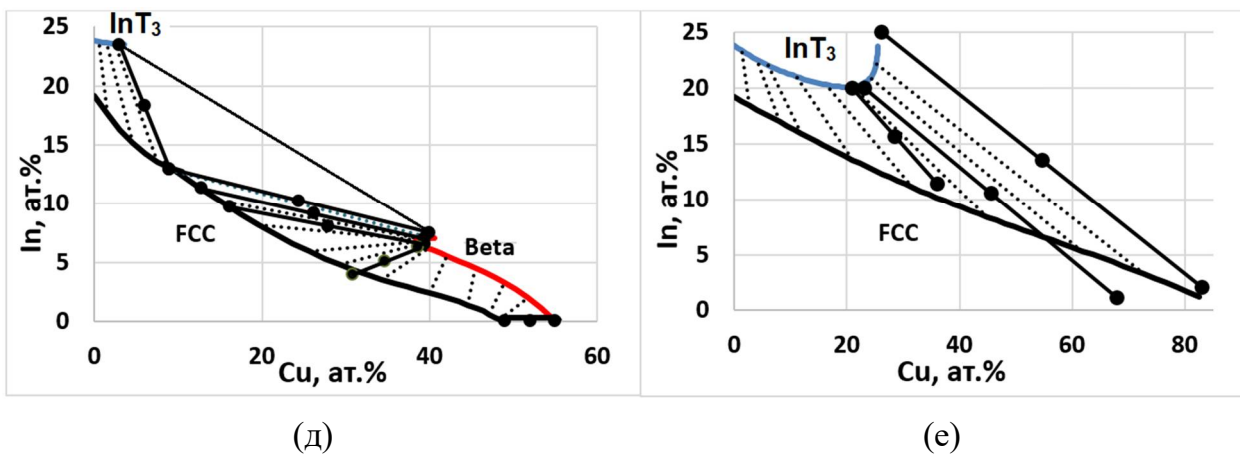
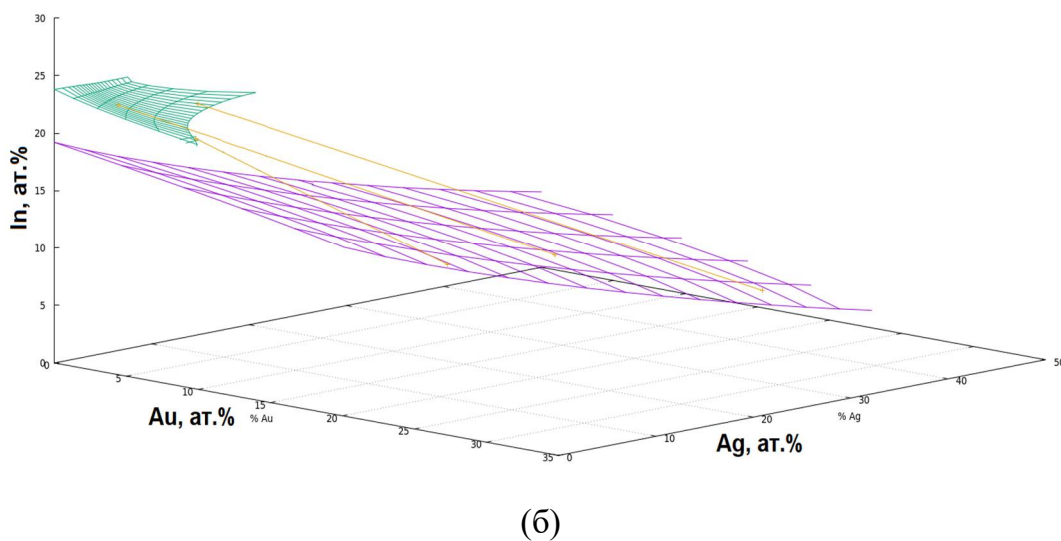
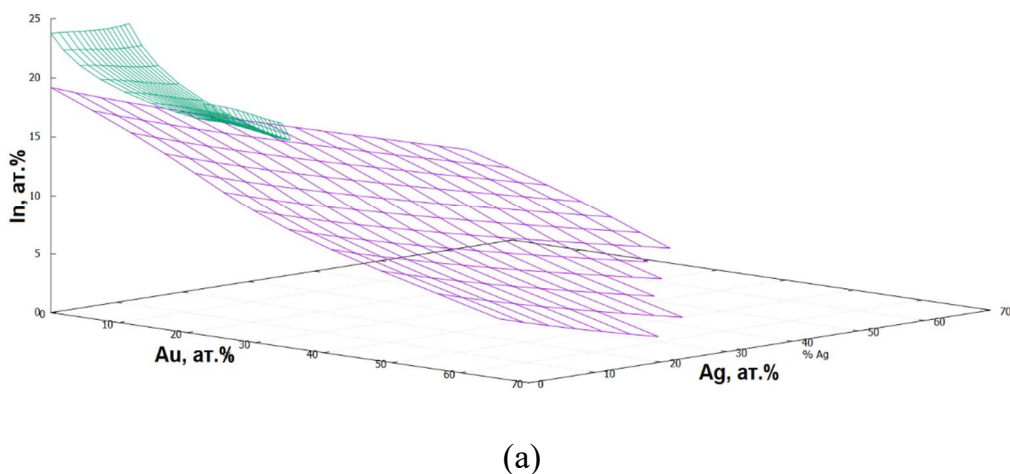


Рисунок 12. Рассчитанные области равновесий с участием α -фазы: Pd–Ag–In при 500°C – (а), Pd–Ag–In при 800°C –(б), Pd–Au–In при 500°C – (в), Pd–Au–In при 800°C – (г), Pd–Cu–In при 500°C – (д), Pd–Cu–In при 800°C – (е)

Поверхности, ограничивающие двухфазные области $\alpha + \text{InT}_3$ в четверных системах Pd–Au–Ag–In и Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C показаны на рисунке 13.



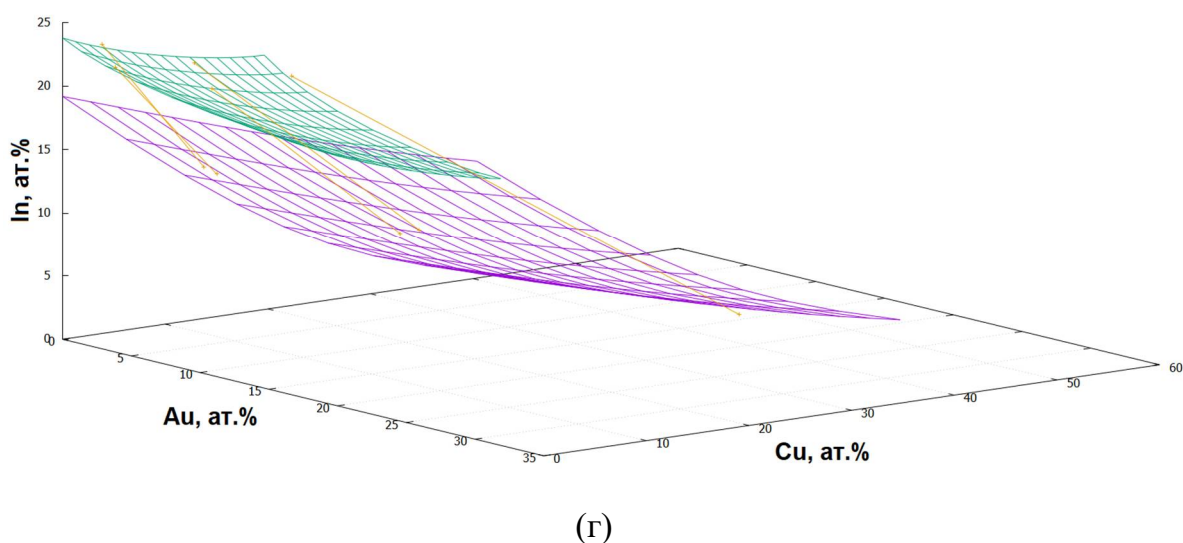
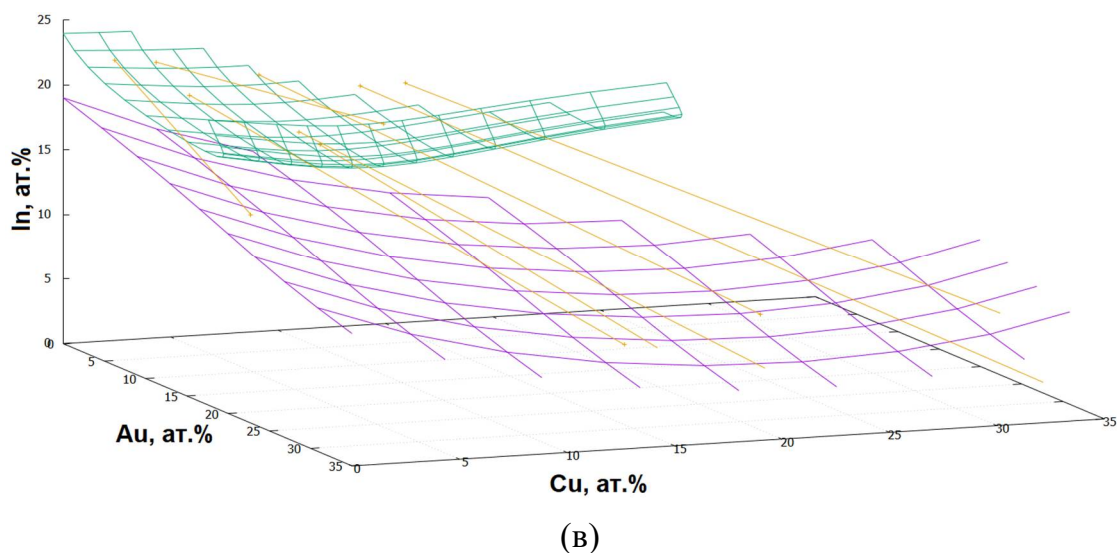


Рисунок 13. Рассчитанные области двухфазных равновесий с α -InPd₃ в четверных системах: Pd–Au–Ag–In при 500°C – (а), при 800°C –(б); Pd–Au–Cu–In при 500°C – (в), при 800°C – (г)

ВЫВОДЫ

1. Построены изотермические сечения тройных систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In при 500 и 800°C; систем Au–Cu–In и Au–Ag–In при 500°C.
2. Показано, что растворение в InPd₃ серебра стабилизирует его высокотемпературную модификацию с кристаллической структурой типа Al₃Ti, введение меди приводит к образованию соединения InPd₂Cu со структурой типа VRh₂Sn, а добавление золота стабилизирует низкотемпературную модификацию InPd₃ со структурой типа AuCu.
3. В системе Pd–Au–In установлено существование трех новых интерметаллических фаз: τ_1 , τ_2 и τ_3 со структурами AuCu₃, AuCu и Hg₂U соответственно. Показано, что в кристаллических структурах этих соединений индий статистически заселяет

позиции совместно с палладием и/или золотом, а в отдельные кристаллографические позиции обособляется палладий (в τ_1 -фазе) или золото (в τ_2 - и τ_3 -фазах).

4. Построены богатые палладием части изотермических тетраэдров систем Pd–Au–Ag–In и Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C. Установлено, что в тройном соединении InPd₂Cu растворяется 18 ат.% Au, а в соединении In(Pd_{1-x}Ag_x)₃ – 5 ат.% Au. Серебро, в отличие от меди, увеличивает стабильность фазы τ_1 .
5. Получено аналитическое описание границ α -фазы и сосуществующих с ней фаз в области богатой палладием в тройных системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In и четверных системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zemanova, A. Phase Equilibria in the Ag-In-Pd System at 700°C / A. Zemanova, O. Semenova, A. Kroupa, J. Vrestal [et al.] // Monatshefte fur Chemie. — 2005. — Vol. 136. — P. 1931-1937.
2. Zemanova, A. Assessment of thermodynamic properties and phase diagram in the Ag-In-Pd system / Zemanova, O. Semenova, A. Kroupa, J. Vrestal [et al.] // Intermetallics. — 2007. — Vol. 15. — P. 77-84.
3. King, H. W. Axial Ratio Changes in H.C.P. Zeta Phases in the System Au-In-Cu and Cu-Ge-Au / H. W. King, T. B. Massalski, L. L. Isaacs // Acta Metall. — 1963. — Vol. 11. — P. 1355-1361.
4. Каблов, Е. Н. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов / Е. Н. Каблов, Н. В. Петрушин // Авиационные материалы и технологии: Науч.-техн. сб. Вып. Высокотемпературные жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГДТ. М.: ВИАМ. — 2004.— С. 3-21.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Пташкина, Е. А. Изотермическое сечение системы Cu–Pd–In при 800°C / Е. А. Пташкина, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко // Металлы. – 2015. – № 1 – С. 67-72.
2. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Ag–Au–In при 500°C / Е. А. Пташкина, А. Г. Романова, А. С. Павленко, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов // Журнал Физической химии. – 2017. – Т. 91, №2. – С. 1-4.

3. Ptashkina, E. A. Synthesis and crystal structure of a new Cu₃Au-type ternary phase in the Au–In–Pd system: distribution of atoms over crystallographic positions / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, A. I. Tursina, A. V. Yatsenko, V. N. Kuznetsov // *Acta Crystallographica section C-structural chemistry*. – 2018. – Vol. 74, no. 3. – P. 295-299.
4. Ptashkina, E. A. Isothermal sections of the Au-In-Pd system at 500 and 800°C / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, A. V. Yatsenko, V. N. Kuznetsov, G. P. Zhmurko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 776. – P. 620-628.
5. Pavlenko, A. S. Using DTA/DSC data for assessment of the Toop and Muggianu predictive models for the Ag–Au–In ternary [электронный ресурс] / A. S. Pavlenko, E. A. Ptashkina, A. V. Khoroshilov, E. G. Kabanova [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2019. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08591-0>.
6. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Cu-In-Pd при 500°C и 800°C / Е. А. Пташкина // Тезисы докладов XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013». Москва, 8 – 13 апреля 2013. [Электронный ресурс]. – С. 31.
7. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Cu-In-Pd при 800°C и 500°C / Е. А. Пташкина, Г. П. Жмурко, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов // *Материалы 4-ой международной конференции HighMatTech*. – Киев, 2013 – С. 140.
8. Кузнецов, В. Н. Фиктивные области несмешиваемости при расчете систем T1-T2-M (T1, T2 – переходные, M – непереходный металл) и их подавление / В. Н. Кузнецов, М. А. Карева, Е. А. Пташкина, Е. Г. Кабанова, Г. П. Жмурко // *Материалы 4-ой международной конференции HighMatTech*. – Киев, 2013 – С. 141.
9. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Au-In-Pd при 500°C / Е. А. Пташкина, Е. Г. Кабанова, М. А. Карева, Г. П. Жмурко, В. Н. Кузнецов // XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: тез. докл. – Екатеринбург, 2016 – С. 153.
10. Ptashkina, E. A. Phase equilibria in ternary system Ag-Au-In at 500°C / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, A. G. Romanova, G. P. Zhmurko, V. N. Kuznetsov // *Proceedings of the 3rd International Symposium "Nanomaterials and the Environment"* – Moscow, 2016 – P. 43.
11. Пташкина, Е. А. Новое тройное соединение τ в системе Au-In-Pd: кристаллическая структура и распределение атомов / Е. А. Пташкина, Е. Г. Кабанова //

Труды Международного симпозиума "Дифракционные методы в характеристике новых материалов" – М.:МАКС Пресс, 2017 – С. 101-102.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность доценту кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, к.х.н. Жмурко Г.П. за помощь при подготовке работы. Диссертант признателен за содействие при проведении исследований сотрудникам кафедры общей химии: в.н.с., к.х.н. Калмыкову К.Б., с.н.с., к.х.н. Леонову А.В., проф., д.х.н. Яценко А.В., с.н.с., к.х.н. Филипповой С.Е. и с.н.с., к.х.н. Мурашовой Е.В..