

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Пташкина Евгения Александровна

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

02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Кузнецов Виктор Николаевич

к.х.н., доцент

Кабанова Елизавета Генриховна

Москва – 2019 г.

1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
2.1. Двойные системы.....	7
2.1.1. Система Ag–Au	7
2.1.2. Система Ag–In.....	7
2.1.3. Система Ag–Pd.....	9
2.1.4. Система Au–Cu	10
2.1.5. Система Au–In.....	11
2.1.6. Система Au–Pd.....	12
2.1.7. Система Pd–In	13
2.1.8. Система Cu–In.....	16
2.1.9. Система Cu–Pd.....	17
2.2. Тройные системы.....	18
2.2.1. Система Pd–Ag–In.....	18
2.2.2 Система Ag–Au–Pd	19
2.2.3. Система Au–Cu–Pd	19
2.2.4. Система Au–Cu–In	20
2.3. Четырехкомпонентные системы	21
2.4. Упорядоченные фазы.....	21
2.4.1. Структурный тип CsCl.....	22
2.4.2. Структурный тип AuCu	23
2.4.3. Структурный тип AuCu ₃	24
2.4.4. Более сложные сверхструктуры на основе ГЦК-решетки	25
2.4.5. Факторы, влияющие на стабилизацию сверхструктур.....	27
2.5 Аналитические методы описания фазовых границ.....	29
2.6. Заключение по литературному обзору	33
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
3.1. Методика эксперимента	34
3.1.1. Исходные материалы.....	34
3.1.2. Приготовление сплавов	34
3.1.3. Термическая обработка сплавов.....	34
3.1.4. Методы исследования.....	35
3.2. Экспериментальное исследование системы Pd–In	37

3.3. Экспериментальное исследование тройных систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Cu–Au–In, Ag–Au–In	40
3.3.1. Система Pd–Cu–In.....	40
3.3.2. Система Pd–Ag–In.....	60
3.3.3. Система Pd–Au–In.....	72
3.3.4. Система Au–Cu–In	100
3.3.5. Система Au–Ag–In	106
3.4. Экспериментальное исследование четверных систем Pd–Au–Cu–In,	111
Pd–Au–Ag–In	111
3.4.2. Система Pd–Au–Cu–In	121
3.5. Аналитическое описание фазовых равновесий в тройных и четверных системах, образованных палладием, золотом, медью, серебром и индием	135
3.5.1. Системы Pd–Au–In, Pd–Cu–In и Pd–Ag–In	137
3.5.2. Системы Pd–Au–Ag–In и Pd–Au–Cu–In.....	141
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	144
5. ВЫВОДЫ.....	153
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	154

1. Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности: Благородные металлы и сплавы на их основе обладают высокими механическими и технологическими свойствами, устойчивы к коррозии и биологически инертны, поэтому их широко используют в самых различных отраслях промышленности (электронике, медицине, ювелирной промышленности и т. п.) [1]. Особое место среди всех благородных металлов занимает палладий, поскольку свойства этого металла делают его основным компонентом конструкционных материалов, используемых для получения сверхчистого водорода и катализаторов многих химических процессов [2-4]. Кроме того палладием все чаще частично или полностью заменяют привычное золото в стоматологических сплавах.

Для оптимизации технологических и эксплуатационных характеристик сплавов палладия, в них помимо других благородных металлов, в частности золота, вводят такие компоненты как медь, серебро, и индий. Все эти металлы снижают температуры плавления сплавов и облегчают их переработку, но при этом образуют большое число интерметаллических соединений, влияющих на физико-механические свойства сплавов. Чтобы избежать отрицательного влияния легирующих добавок, соотношение неблагородных и благородных компонентов в сплавах всегда тщательно подбирают, опираясь на двойные и тройные фазовые диаграммы с участием всех компонентов сплавов. Тем не менее, хотя число коммерческих сплавов на основе палладия и золота с добавками серебра, меди и индия постоянно растет, хорошо изучены только двойные диаграммы состояния между перечисленными компонентами. Сведения о таких трехкомпонентных системах как Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Cu–In, Au–Ag–In в литературе отсутствуют или носят фрагментарный характер. Не изучены и фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In.

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

Объекты исследования: тройные сплавы систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Ag–In, Au–Cu–In и четверные сплавы систем Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In

Предмет исследования: изотермические сечения тройных систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Ag–In, Au–Cu–In, изотермические тетраэдры четверных систем Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In

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 при 500 и 800°C.

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.

Методология и методы исследования: Для приготовления сплавов для исследования использовали метод высокотемпературного жидкофазного синтеза в инертной атмосфере в электродуговой печи с последующей термической обработкой. Приготовленные образцы

исследовали комплексом методов физико-химического анализа: микроструктурным, микрорентгеноспектральным, рентгенофазовым, рентгеноструктурным и дифференциально-термическим.

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 $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$.
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.

2. Литературный обзор

2.1. Двойные системы

Двойные диаграммы состояния, ограничивающие исследуемые в настоящей работе трехкомпонентные и четырехкомпонентные системы, изучены достаточно подробно. Поскольку большая часть литературных данных датируется 30–40 годами двадцатого столетия, Литературный обзор составлен преимущественно по обзорным работам и справочникам.

2.1.1. Система Ag–Au

Диаграмма состояния системы Ag–Au, представленная на рисунке 1, приведена по результатам обзорной работы [5]. Компоненты неограниченно смешиваются друг с другом при этом ликвидус и солидус твердого раствора практически совпадают друг с другом. Максимальное отличие составляет всего лишь два градуса и наблюдается в области эквиатомных составов.

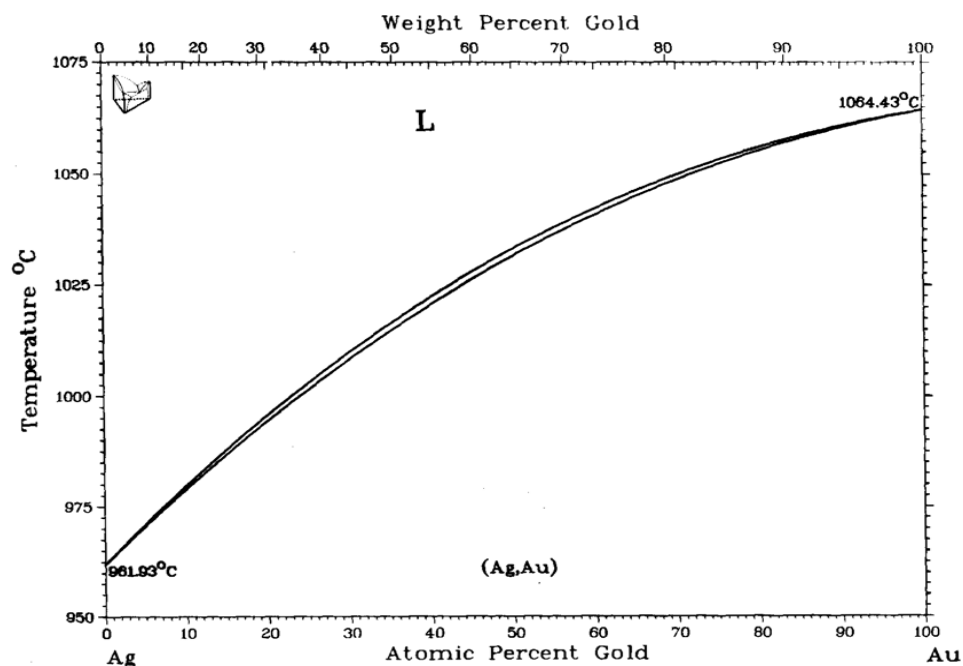


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы Ag–Au [5]

2.1.2. Система Ag–In

На рисунках 2 и 3 приведены варианты диаграммы состояния системы Ag–In, предложенные в работах [6] и [7].

Авторы [6] опирались в основном на работу [8], которую дополнили данными по температурам ликвидус α , β и ζ -фаз, полученными в работе [9] путем измерения ЭДС сплавов. Согласно предложенному варианту фазовой диаграммы (рисунок 2) в системе Ag–In от 660 до 690°C при 25–28 ат.% In существует β -фаза с структурой типа W. Фаза ζ с гексагональной

плотнупакованной структурой типа Mg образуется по перитектоидной реакции $\alpha + \beta = \zeta$ при 670°C. При понижении температуры ζ -фаза претерпевает ряд превращений, в результате которых образуются две новые фазы – Ag_3In и Ag_2In . Максимальная ширина области гомогенности ζ -фазы составляет ~25 ат.% (от 25 до 45,9 ат.% In).

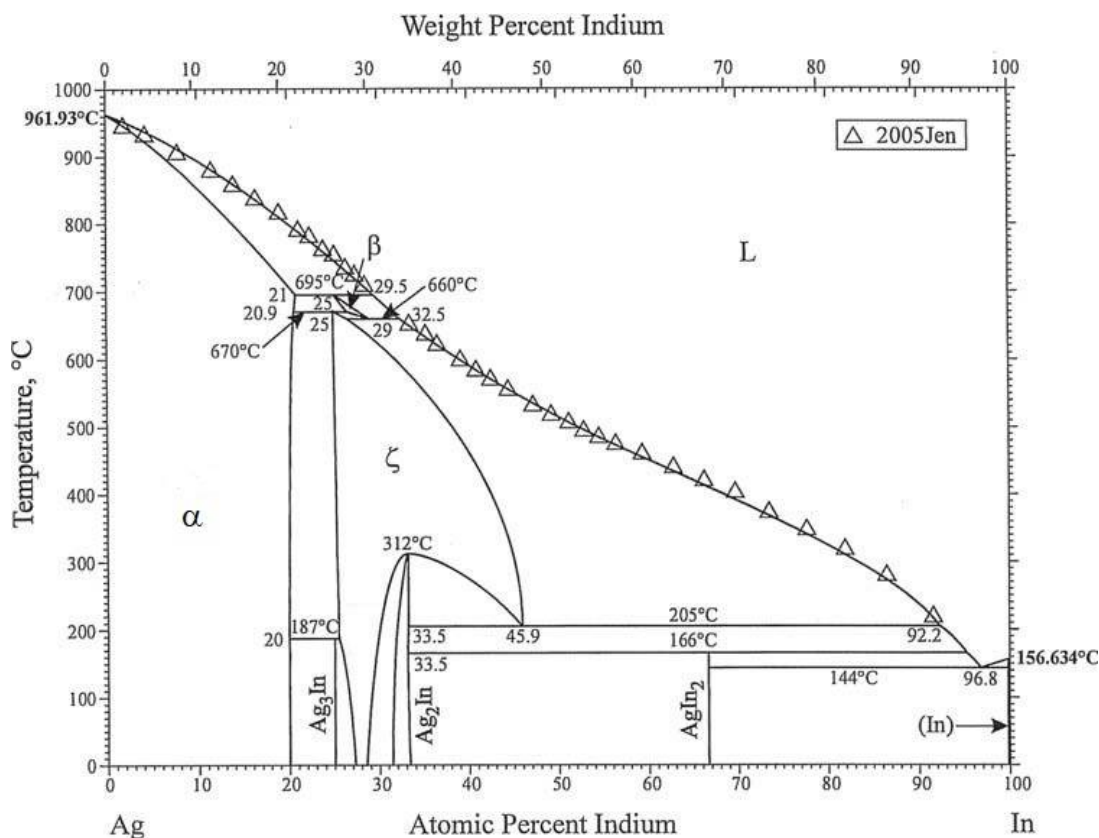


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы Ag–In [6]

Фаза Ag_3In образуется по перитектоидной реакции $\alpha + \zeta = \text{Ag}_3\text{In}$ при температуре 187°C и имеет упорядоченную кубическую структуру типа AuCu_3 , фаза Ag_2In – путем конгруэнтного превращения гексагонального неупорядоченного твердого раствора (ζ -фазы) при 312°C. Соединение Ag_2In кристаллизуется в структуре γ -латуни. Соединение AgIn_2 с тетрагональной структурой типа Al_2Cu образуется в системе Ag–In на стехиометрическом составе при 166°C.

Вариант диаграммы состояния системы Ag–In (рисунок 3), построенный по результатам эксперимента в работе [7], отличается от варианта, предложенного в обзоре [6] шириной области гомогенности ζ -фазы, а также характером и температурами ее низкотемпературных превращений. Так, максимальное содержание индия в ζ -фазе составляет не более 39 ат.%, при температуре ~145°C ζ -фаза претерпевает эвтектоидное превращение $\zeta = \text{Ag}_3\text{In} + \text{Ag}_2\text{In}$; фаза Ag_3In стабильна в интервале составов от 22,5 до 30,5 ат.% In ниже 200°C. Отметим, что в части богатой серебром результаты [7] находятся в лучшем соответствии с результатами ранних экспериментальных работ [10-12], чем данные [6].

Кристаллографические характеристики фаз системы Ag–In по данным [10, 13–15] представлены в таблице 1

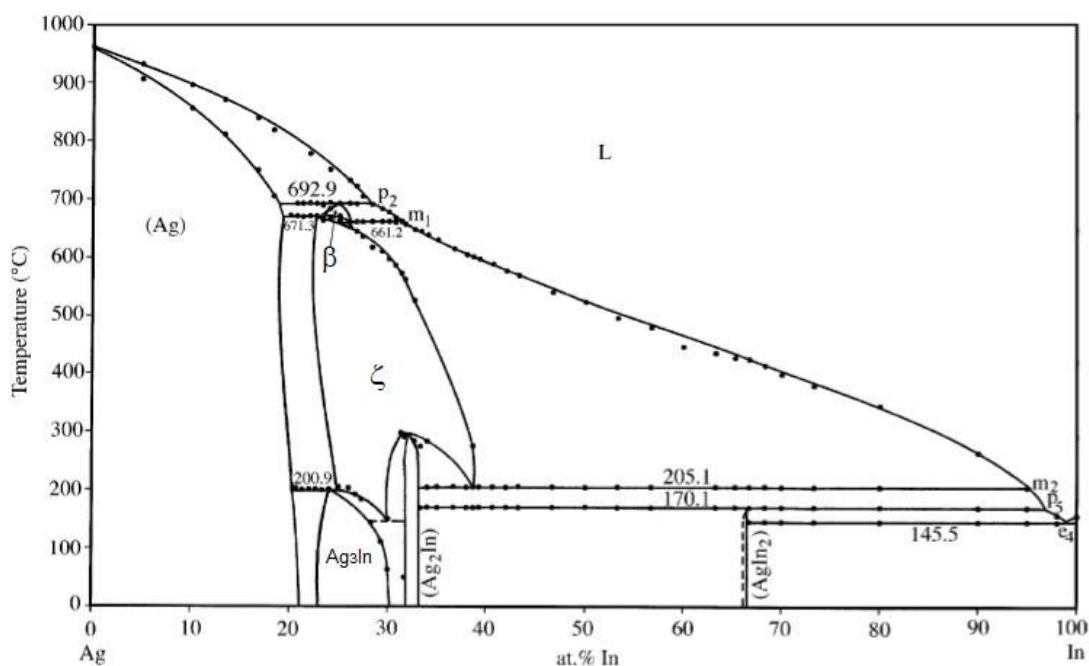


Рисунок 3. Диаграмма состояния системы Ag–In [7]

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз системы Ag–In

Фаза	$T_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
ζ^*	0–670	Mg	2,9563	–	4,7857
Ag ₃ In	0–187	AuCu ₃	4,144	–	–
β	660–695	W	3,3682	–	–
Ag ₂ In	0–312	Cu ₉ Al ₄	9,905	–	–
AgIn ₂	0–166	Al ₂ Cu	6,881	–	5,620

* Параметры кристаллической решетки для состава Ag_{0,75}In_{0,25}

2.1.3. Система Ag–Pd

Диаграмма состояния системы Ag–Pd по результатам обобщения работ [16, 17] представлена в обзоре [18] (рисунок 4). Серебро и палладий образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Согласно измерениям периодов решетки, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, теплопроводности, магнитной восприимчивости и коэффициента линейного расширения сплавов, упорядочения твердого раствора при понижении температуры не происходит.

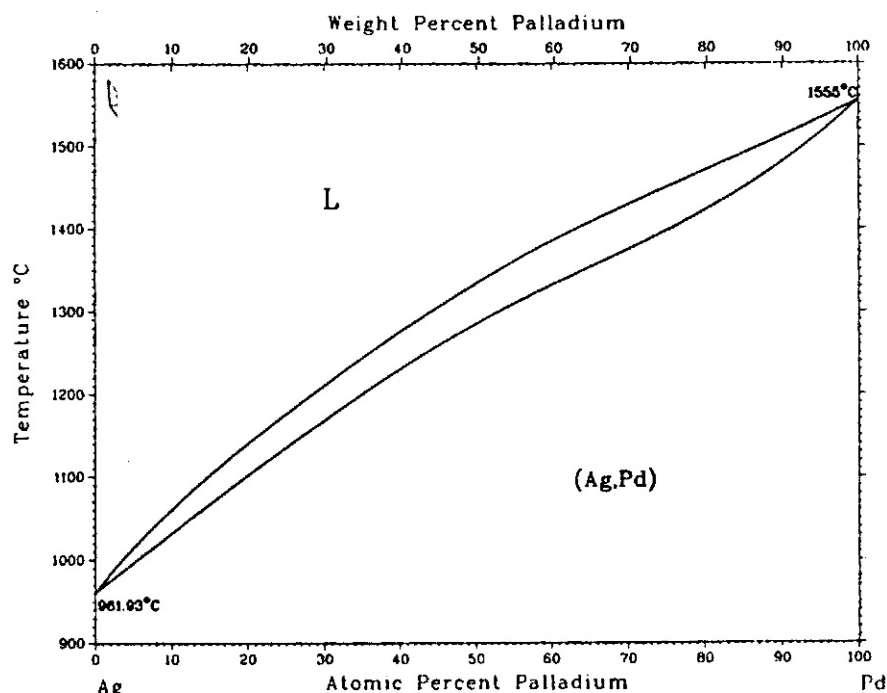


Рисунок 4. Диаграмма состояния системы Ag–Pd [18]

2.1.4. Система Au–Cu

Диаграмма состояния системы Au–Cu показана на рисунке 5 [19]. Как видно из рисунка, при температурах выше 410°C компоненты образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Линии ликвидус и солидус в системе Au–Cu проходят при 44 ат.% Cu через конгруэнтный минимум (~910°C).

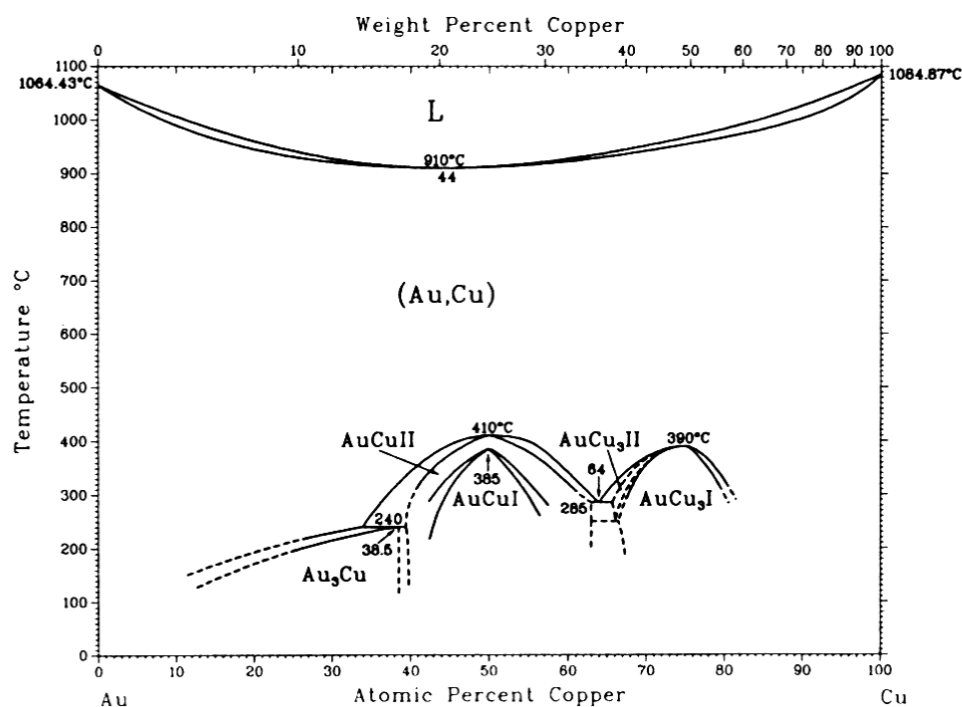


Рисунок 5. Диаграмма состояния системы Au–Cu [19]

При понижении температуры в системе Au-Cu происходит упорядочение ГЦК-твердого раствора и образование фаз: $\text{AuCu}_3(\text{I})$, $\text{AuCu}_3(\text{II})$, $\text{AuCu}(\text{I})$, $\text{AuCu}(\text{II})$, Au_3Cu [20-24]. Кристаллографические характеристики этих фаз представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики фаз системы Au–Cu

Фаза	$T_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
Au_3Cu	до 240	AuCu_3	3,9820	–	–
$\text{AuCu}(\text{I})$	до 385	AuCu	2,845	–	3,671
$\text{AuCu}(\text{II})$	до 410	$\text{AuCu}(\text{II})$	3,956	3,972	3,676
$\text{AuCu}_3(\text{I})$	до 390	AuCu_3	3,742	–	–
$\text{AuCu}_3(\text{II})$	до 390	Cu_3Pd^*	–	–	–

* Параметры кристаллической решетки не установлены

2.1.5. Система Au–In

Диаграмма состояния системы Au–In, представленная в обзорной работе [25] (рисунок 6), основана на результатах исследований, выполненных в работах [26–29].

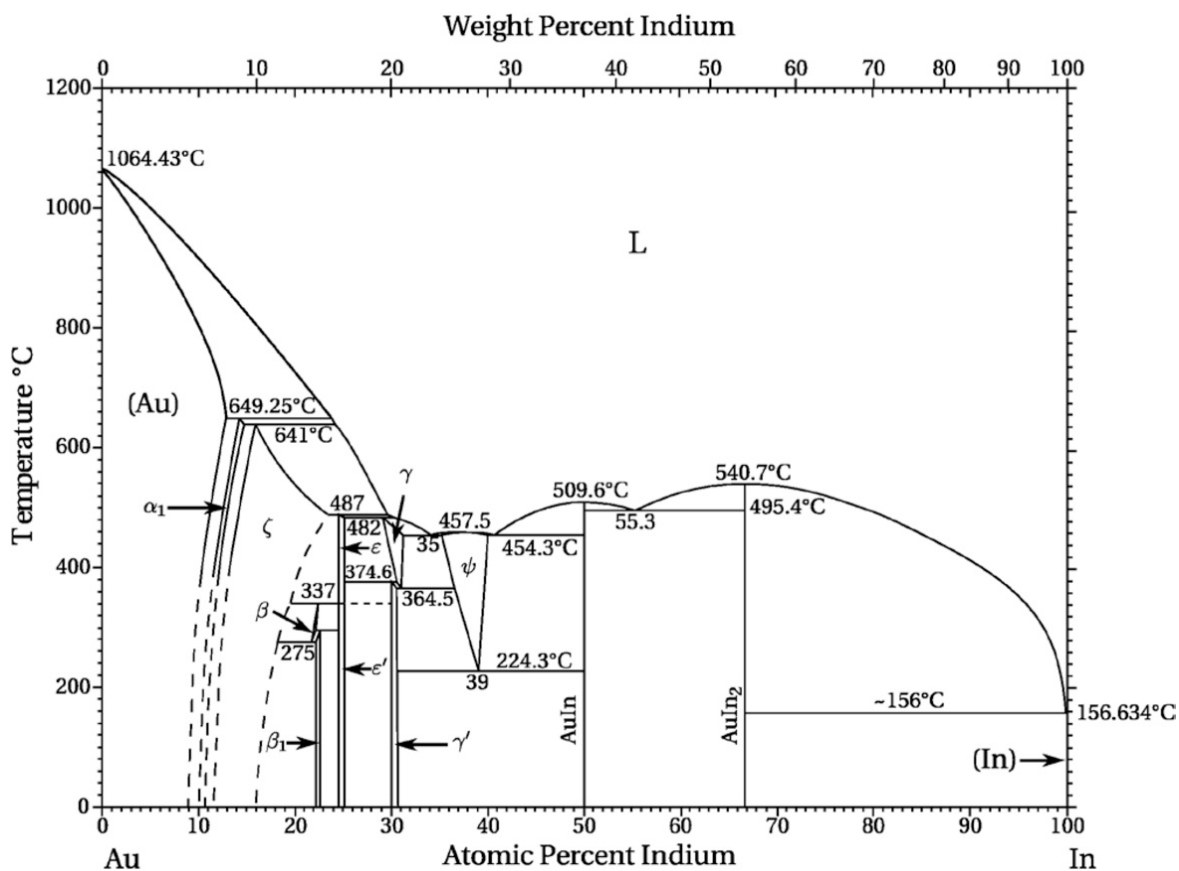


Рисунок 6. Диаграмма состояния системы Au–In [25]

Помимо твердого раствора на основе золота в системе Au–In иреализуются 11 интерметаллических соединений: α_1 , ζ , β_1 , β , ε , ε' , γ , γ' , ψ , AuIn и AuIn₂, кристаллографические характеристики которых приведены в таблице 3 [26, 27, 30]. Три фазы (ζ , γ и ψ) обладают значительными областями гомогенности, остальные (α_1 , β_1 , β , ε , ε' и γ') имеют области гомогенности менее 1 ат.% или существуют только на соответствующих им стехиометрических составах (AuIn и AuIn₂). Температуры плавления выше 500°C имеют фазы — ζ , AuIn и AuIn₂,

Максимальная растворимость индия в золоте составляет 12,5 ат.% и наблюдается при температуре перитектики 649°C. Выше и ниже этой температуры растворимость снижается и составляет ~10 ат.% In при 800°C [26] и ~11 ат.% при 500°C.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики фаз системы Au–In

Фаза	$T_{\text{сущ.}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
α_1	0–649	α -La	2,9008	—	9,5000
ζ	0–641	Mg	2,8995	—	4,7801
β	275–337	Cu ₁₁ Sb ₃	7,2914	—	4,775
β_1	0–299	Cu ₁₀ Sb ₃	10,524	—	4,759
$\varepsilon^{(a)}$	337–487	—	5,86	4,56	4,26
ε'	0–337	β -Cu ₃ Ti	5,8572	4,7352	5,1504
γ	365–482	Cu ₉ Al ₄	9,843	—	—
γ'	0–375	Au ₇ In ₃	12,215	—	8,509
ψ	224–458	Ni ₂ Al ₃	4,538	—	5,659
AuIn	0–510	—	4,3	10,59	3,56
AuIn ₂	0–541	CaF ₂	6,515	—	—

^(a) Разупорядоченная фаза ε'

2.1.6. Система Au–Pd

По результатам многочисленных исследований [31–37] золото и палладий неограниченно растворимы друг в друге (рисунок 7). Упорядочение твердого раствора с образованием фаз Au₃Pd, AuPd₃ и AuPd нанесено на рисунок пунктиром, поскольку в объемных образцах оно не наблюдалось [38, 39]. Однако появление таких фаз как Au₃Pd и AuPd₃ регистрировалось в тонких пленках, отожженных в интервале температур 350÷800°C [33, 34, 38], а на возможность существования фазы AuPd, по мнению авторов [37], указывали результаты исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавами эквиатомного состава. Температуры

упорядочения, указанные на рисунке 7, получены при оценке энергий взаимодействия атомов компонентов [36, 37].

На возможность упорядочения твердого раствора при температурах ниже 300–400°C с образованием фаз Au_3Pd , AuPd_3 и AuPd указывают также результаты неэмпирических квантовомеханических расчетов или расчетов из первых принципов (*ab initio*), выполненные в работах [40–42]. Достоверность квантовомеханических расчетов косвенно подтверждается тем фактом, что рассчитанные с их помощью энтальпии образования разупорядоченного твердого раствора [42] совпадают с энтальпиями, определенными экспериментально [43].

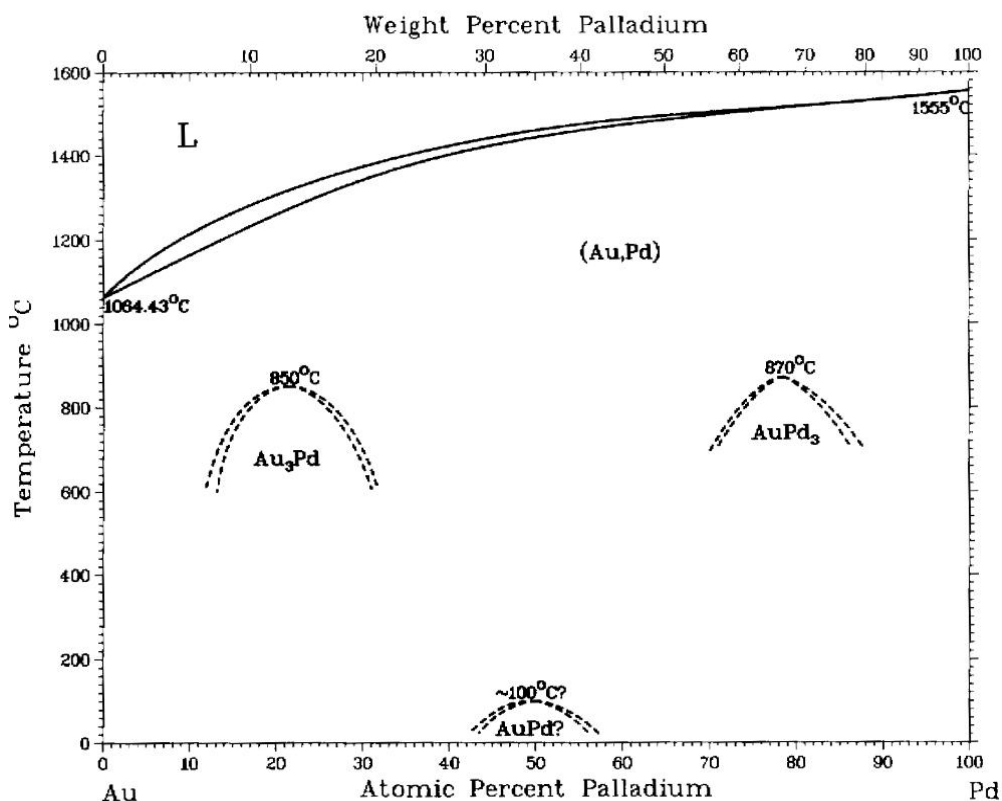


Рисунок 7. Диаграмма состояния системы Au–Pd [44]

2.1.7. Система Pd–In

Современный вариант диаграммы состояния системы Pd–In (рисунок 8) представлен в обзорной работе [45].

Кристаллографические характеристики реализующихся в системе фаз приведены в таблице 4 [45, 47–49]. За исключением фазы эквиатомного состава, заметными областями гомогенности они не обладают. Соединение InPd_2 в двойной системе In–Pd существует в двух модификациях — низкотемпературной и высокотемпературной. Низкотемпературная кристаллизуется в структурном типе Co_2Si . Структура высокотемпературной не установлена, поскольку при понижении температуры она претерпевает переход мартенситного типа.

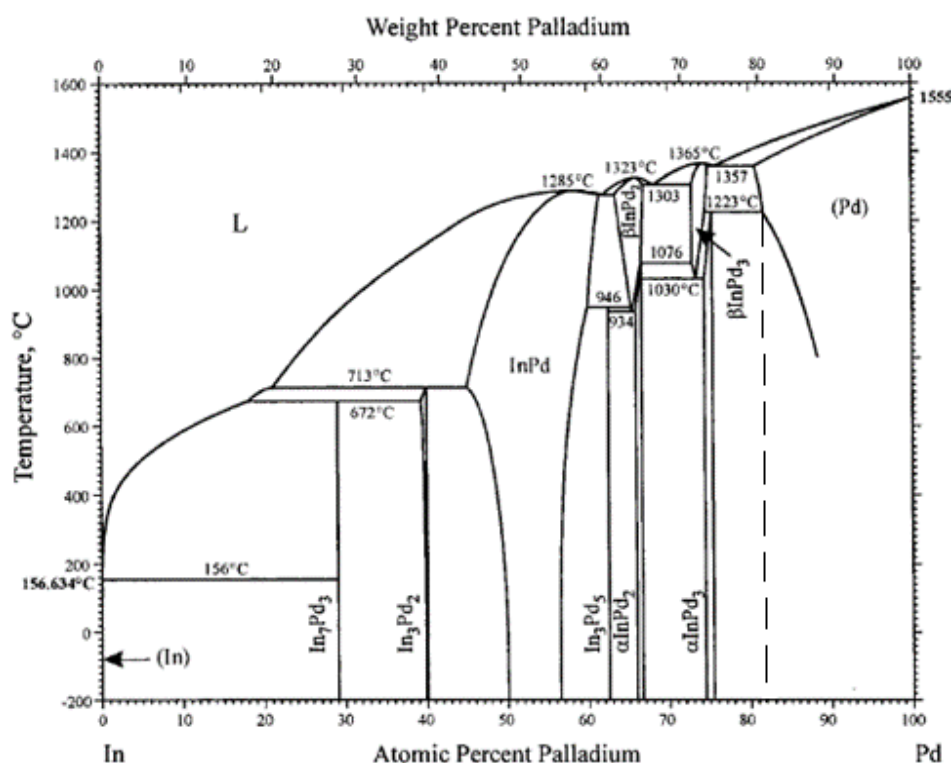


Рисунок 8. Диаграмма состояния системы Pd–In [45] (пунктирная линия соответствует растворимости индия в палладии по результатам работы [46])

Структуру соединения InPd_3 первоначально определили, как тетрагональную гранецентрированную, отвечающую структурному типу индия [12]. Позднее для соединения InPd_3 была предложена тетрагональная структура типа AuCu [50, 51]. В работе Бхана с соавторами [52] по аналогии с соединением Pd_3Ti для InPd_3 указан структурный тип Al_3Zr с отношением кристаллографических параметров c/a равным 0,93. Кроме того, авторы [52] отметили, что при температурах выше 1060°C для соединения InPd_3 реализуется структурная модификация с отношением c/a равным 0,90. Для этой модификации они предложили структуру Al_3Ti , отметив, что ввиду близости факторов рассеяния рентгеновских лучей атомами индия и палладия рентгенографически подтвердить это невозможно.

Таблица 4. Кристаллографические характеристики фаз системы Pd–In

Фаза	$T_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
αInPd_3	0–1223	AuCu	2,87224	—	3,80079
		Al_3Zr	4,0619	—	15,2031
βInPd_3	1030 – 1365	Al_3Ti	4,0996	—	7,4759
αInPd_2	0 – 1076	Co_2Si	5,6168	4,2171	8,2278
In_3Pd_5	0 – 946	Rh_5Ge_3	11,0420	5,6134	4,2426

InPd*	0 – 1285	CsCl	3,2429	–	–
In ₃ Pd ₂	0 – 713	Ni ₂ Al ₃	4,5371	–	5,508
In ₇ Pd ₃	0 – 672	Ge ₇ Ir ₃	9,4359	–	–

* Параметры кристаллической решетки для состава Pd_{0,5}In_{0,5}

В работе Кольмана и Риттера [47] для определения структуры фазы InPd₃ был использован метод нейтронографии. Образец для исследования состава In₂₅Pd₇₅ получали путем нагревания чистых компонентов в вакуумированной кварцевой ампуле с добавлением чистого йода в качестве катализатора. Нагрев проводили до температуры 850 К со скоростью 55 град./ч, затем выдерживали образец при 850 К в течение 55 часов и охлаждали на воздухе. Структуру фазы InPd₃ идентифицировали как частично упорядоченную AuCu, в которой один из слоев состоит только из атомов палладия, а второй – из статистически распределенных атомов палладия и индия. В своей следующей работе Кольман и Риттер [48] получили другие результаты. При исследовании влияния условий синтеза и отжига на структуру соединения InPd₃ в образцах, отожженных в течение 55 часов при температуре 750 К и охлажденных на воздухе, они обнаружили две фазы – одну с структурой Al₃Ti (рисунок 9,а), вторую с структурой Al₃Zr (рисунок 9,б). Как и в работе [52] первую они отнесли к высокотемпературной, а вторую – к низкотемпературной модификации соединения InPd₃. По данным [48] отношение параметров c/a в фазе с структурой Al₃Ti равно 0,912 (c/a рассчитано для тетрагональной субъячейки), в фазе с структурой Al₃Zr – 0,935. Отметим, что согласно представленным в работе [48] результатам структура AuCu для соединения InPd₃ не реализовалась даже в образце состава In₂₅Pd₇₅, который был получен при тех же условиях, что и в работе [47].

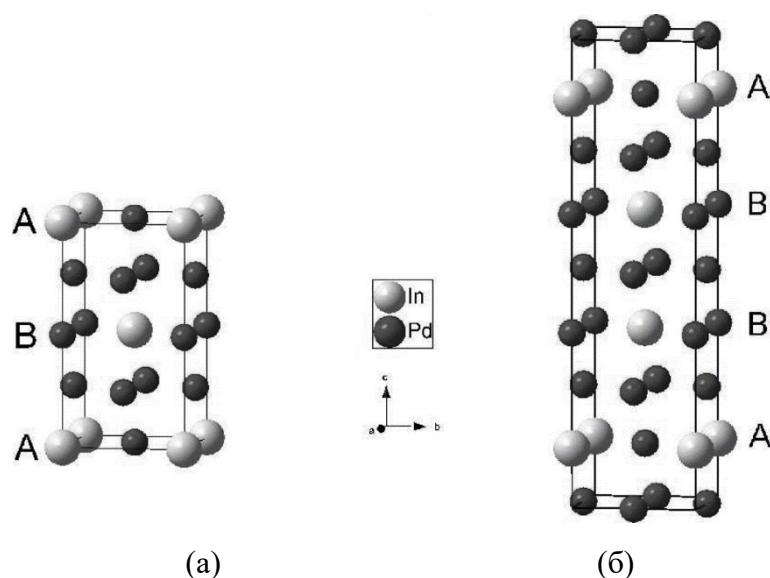


Рисунок 9. Элементарная ячейка InPd₃: структурный тип Al₃Ti – (а), Al₃Zr– (б)

Растворимость индия в палладии однозначно не определена. Согласно ранним работам [12, 46, 53, 54] при эвтектической температуре 1357°C она составляет ~20 ат.% In и почти не изменяется при понижении температуры; по данным работ [45, 55] растворимость индия в палладии уменьшается при понижении температуры от 1357 до 800°C с ~19 до ~12 ат.%.

2.1.8. Система Cu–In

Фазовая диаграмма системы Cu–In представлена на рисунке 10. При ее построении автор [56] опирался на экспериментальные исследования, выполненные в работе [57] и свой более ранний обзор [58], основанный на результатах исследований [59–63].

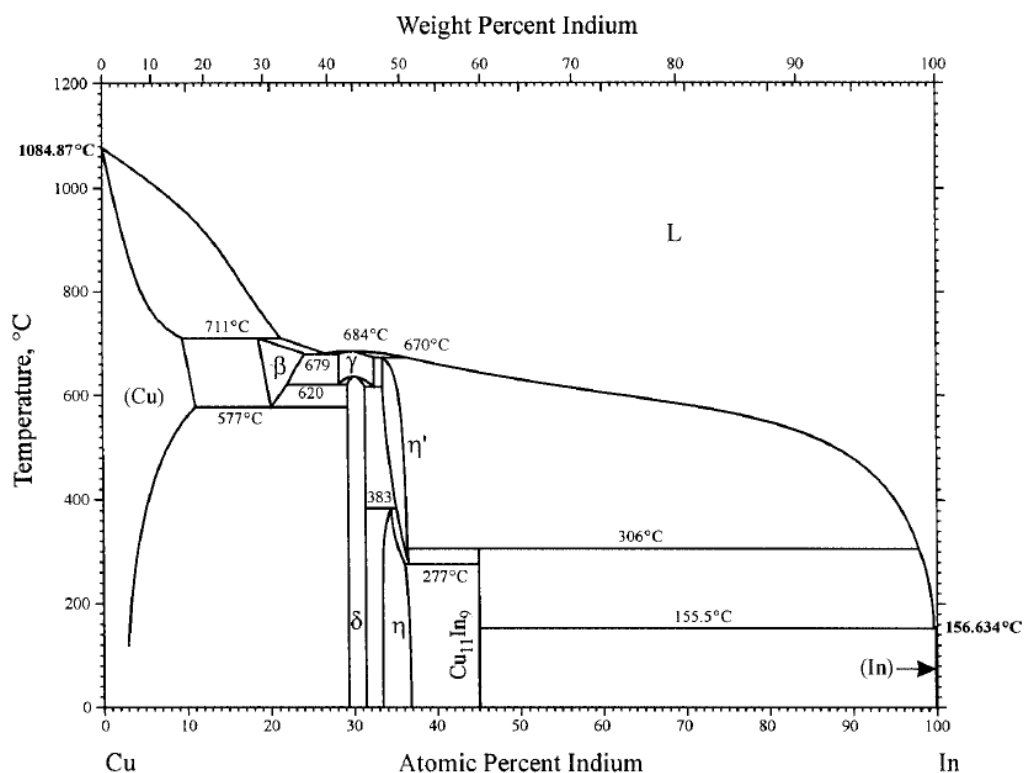


Рисунок 10. Диаграмма состояния системы Cu–In [56]

Как видно из рисунка 10, все соединения в системе Cu–In реализуются до содержания индия 50 ат.%. Кристаллографические характеристики этих соединений приведены в таблице 5 [64].

Таблица 5. Кристаллографические характеристики фаз системы Cu–In

Фаза	$T_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
β^*	577–711	W	3,0270	—	—
γ	631–684	Cu_9Al_4	9,2503	—	—
δ	0–631	Cu_7In_3	10,071	9,126	6,724

η	0–383	NiAs	4,27	–	5,24
η'	277–670	Ni ₂ In	4,269	–	5,239
Cu ₁₁ In ₉	0–306	AlCu	12,814	4,354	7,353

* Параметры кристаллической решетки для состава Cu_{0,8}In_{0,2}

2.1.9. Система Cu–Pd

Диаграмма состояния системы Cu–Pd представлена на рисунке 11 [65]. Видно, что при высоких температурах медь и палладий образуют непрерывный ряд твердых растворов. При понижении температуры ГЦК–твердый раствор претерпевает ряд твердофазных превращений, в результате которых образуются фазы β -CuPd, Cu₃Pd и длиннопериодные сверхструктуры 1D-LPS и 2D-LPS [66-70]. Кристаллографические параметры этих фаз приведены в таблице 6 [65].

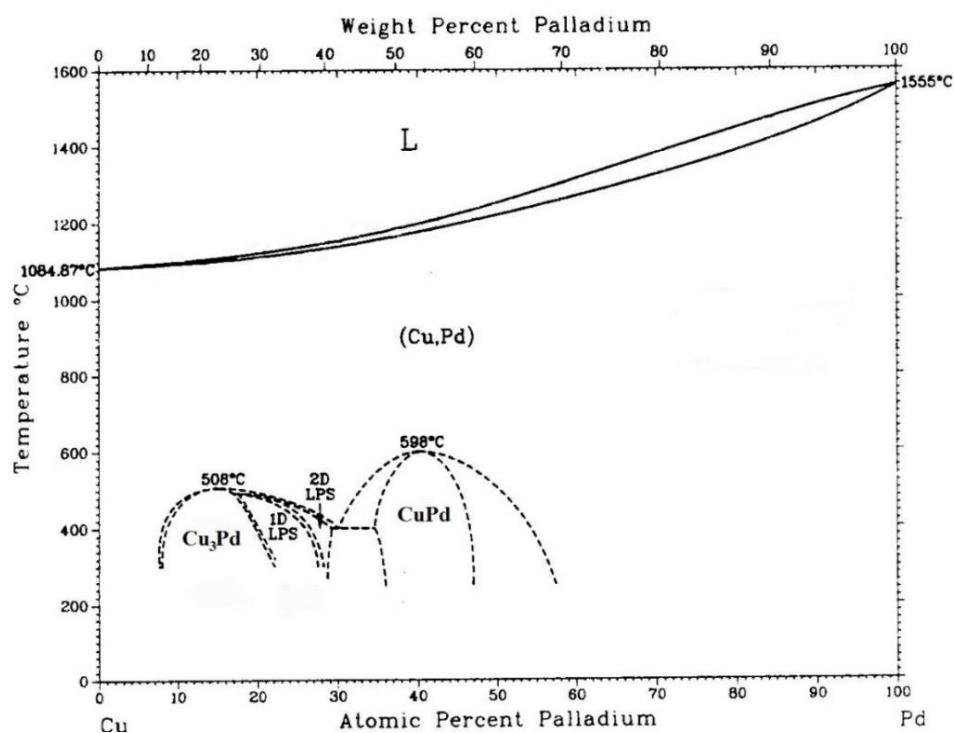


Рисунок 11. Диаграмма состояния системы Cu–Pd [65]

Таблица 6. Кристаллографические данные фаз системы Cu–Pd

Фаза	$T_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
Cu ₃ Pd	до 508	AuCu ₃	3,661	–	–
1D–LPS*	до ~ 500	Cu ₃ Pd	3,703	–	28,883
2D–LPS*	до ~ 500	–	26,647	3,701	23,686
CuPd	до 598	CsCl	2,961	–	–

* 1D-LPS, 2D-LPS – соответственно, одно- и двумерная длиннопериодные упорядоченные структуры

2.2. Тройные системы

Для построения изотермических сечений и аналитического описания фазовых границ в четверных системах Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In необходимы сведения о фазовых равновесиях, реализующихся в тройных системах Pd–Au–Cu, Pd–Au–In, Pd–Cu–In, Au–Cu–In, Pd–Au–Ag, Au–Ag–In и Pd–Ag–In.

2.2.1. Система Pd–Ag–In

Фазовые равновесия в системе Pd–Ag–In исследованы в работах [71] и [72] методами электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и рентгеновской дифракции. На основании полученных результатов построены изотермические сечения системы при 500 и 700°C (рисунок 12, а и 12, б).

Из рисунков видно, что растворимость индия в ГЦК-твердом растворе при обеих температурах проходит через минимум. При 500°C минимальная растворимость (~5 ат. % In) наблюдается при 85 ат. % Ag [72], при 700°C минимум растворимости индия (2 ат. %) приходится на интервал составов от 80 до 95 ат. % Ag [71].

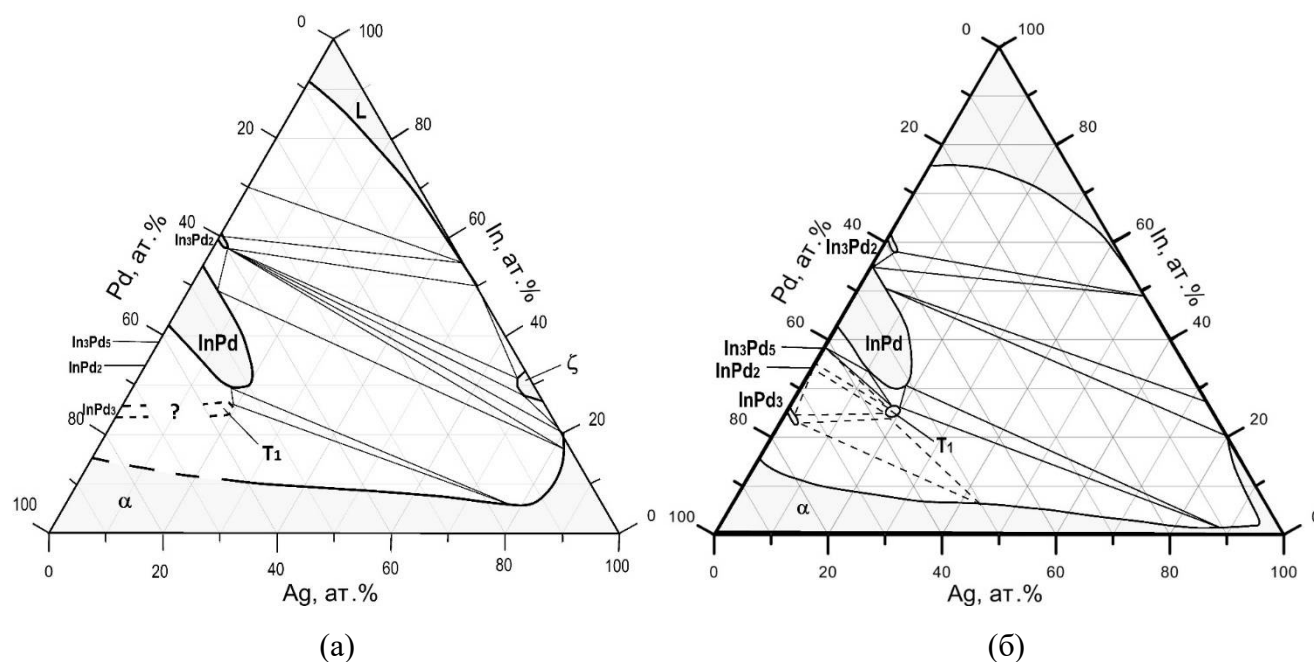


Рисунок 12. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 500°C – (а) и 700°C – (б) [71, 72]

Эквиатомная фаза системы In–Pd при 500°C растворяет в себе ~20 ат. % Ag, а при 700°C – ~18 ат. % Ag. Область гомогенности фазы направлена к эквиатомному составу системы Ag–Pd. Растворимость серебра во всех остальных фазах системы In–Pd, по мнению авторов [71, 72] не превышает 2–3 ат. %.

Соединение ζ двойной системы Ag–In присутствует на изотермическом сечении системы Ag–Pd–In только при 500°C. Растворимость палладия в нем составляет ~3 ат. %.

При составе Ag₂₀In₂₆Pd₅₄ и температуре 700°C в системе Pd–Ag–In обнаружено новое тройное соединение τ_1 [71, 72]. Структура соединения не установлена.

2.2.2 Система Ag–Au–Pd

Большое количество экспериментальных исследований, обобщенных в работе [73], свидетельствует о том, что серебро, золото и палладий образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Упорядочение ГЦК-твердого раствора в тройной системе не обнаружено [74, 75]. Проекция поверхностей ликвидус и солидус системы показаны на рисунках 13,а и 13,б.

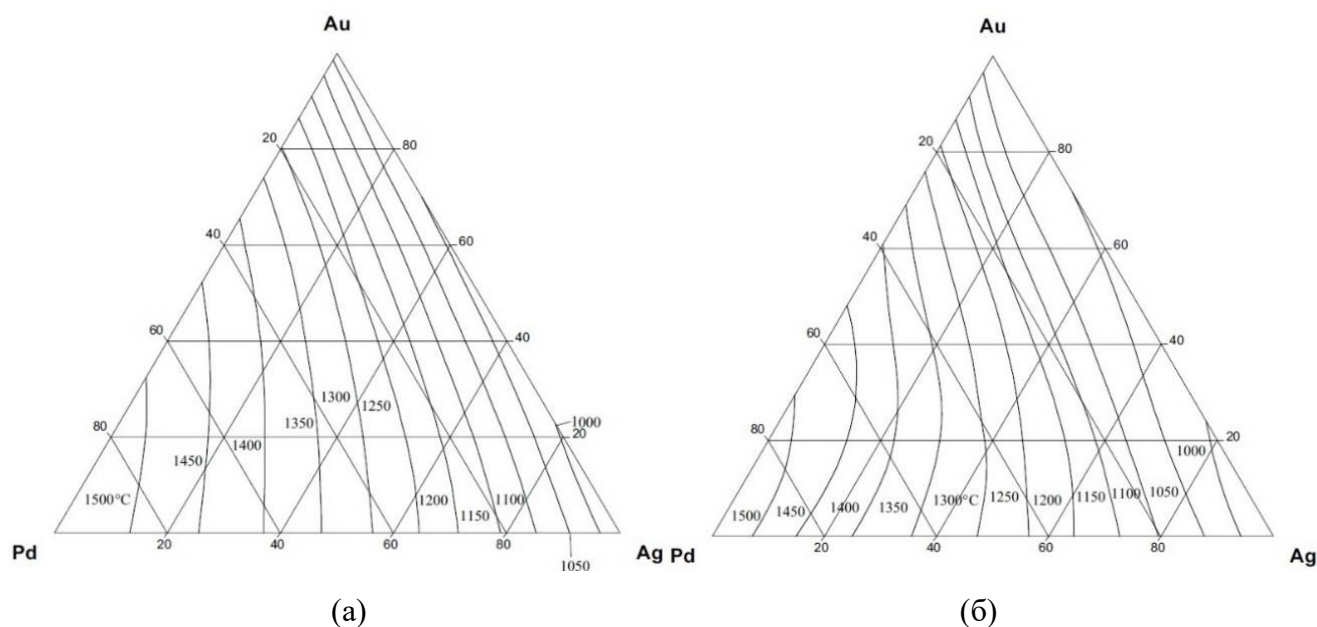
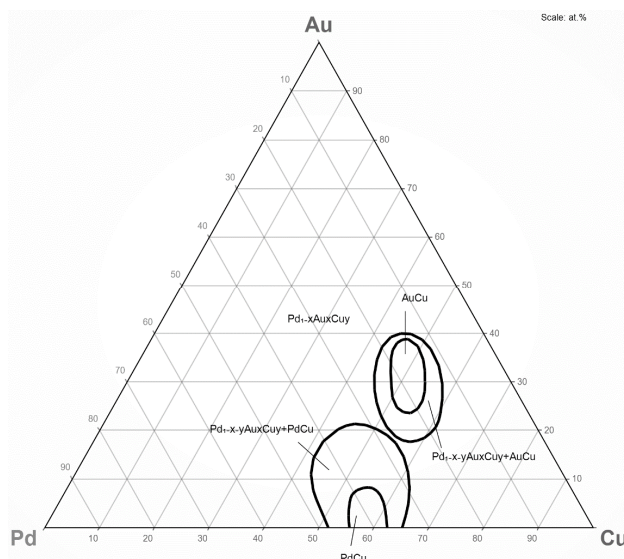


Рисунок 13. Проекция поверхностей ликвидус – (а), солидус – (б) системы Ag–Au–Pd [73]

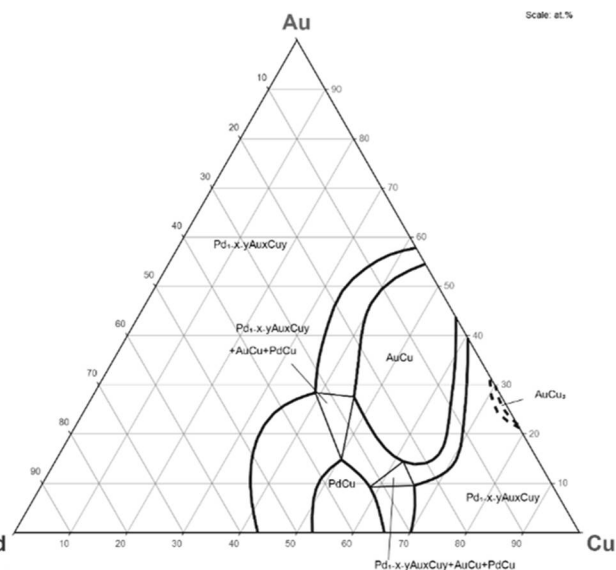
2.2.3. Система Au–Cu–Pd

Критический анализ работ по исследованию фазовых равновесий в системе Au–Cu–Pd дан в обзоре [76]. В нем приведены изотермические сечения системы при 350, 450 и 550°C по данным работ [77, 78] и ряд политермических разрезов, построенных авторами работ [77, 79]. Изотермические сечения при 450 и 550 °C приведены на рисунках 14,а и 14,б, политермические разрезы по составам Au₅₀Cu₅₀–Cu_{58,9}Pd_{41,1} и Au₆₀Cu₃₂Pd₈–Au₅₀Cu₄₂Pd₈ – на рисунках 15,а и 15,б.

Как видно из рисунков, при понижении температуры область гомогенности фазы CuPd расширяется незначительно, в то время как область гомогенности фазы AuCu расширяется практически втрое.



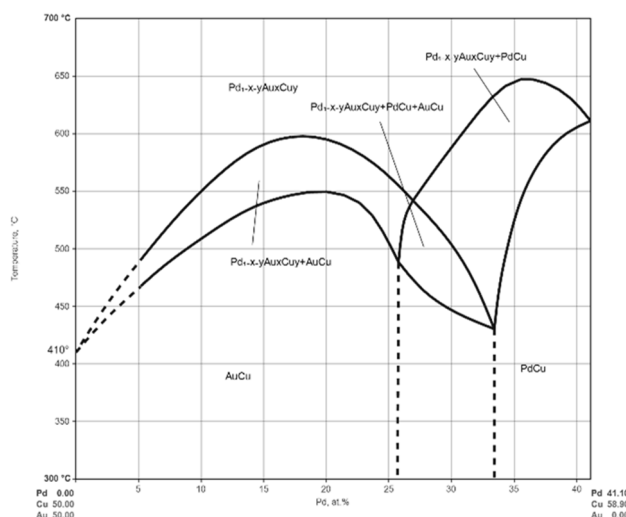
(a)



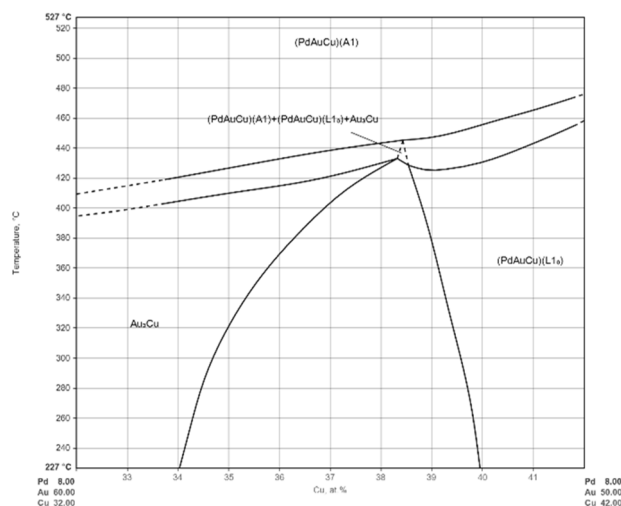
(б)

Рисунок 14. Изотермические сечения системы Au–Cu–Pd при 550°C – (а), при 450°C – (б)

[77]



(a)



(б)

Рисунок 15. Политермические сечения системы Au–Cu–Pd: Au50Cu50–Cu58,9Pd41,1 – (а) [77], Au60Cu32Pd8–Au50Cu42Pd8 – (б) [79]

2.2.4. Система Au–Cu–In

В работе [80] определена растворимость меди фазе ζ с неупорядоченной гексагональной структурой типа Mg системы Au–In при температуре 475°C. Согласно полученным экспериментальным данным она составляет ~20 ат.% Cu. При увеличении содержания меди область гомогенности фазы несколько сужается. Результаты работы [80] показаны на рисунке 16.

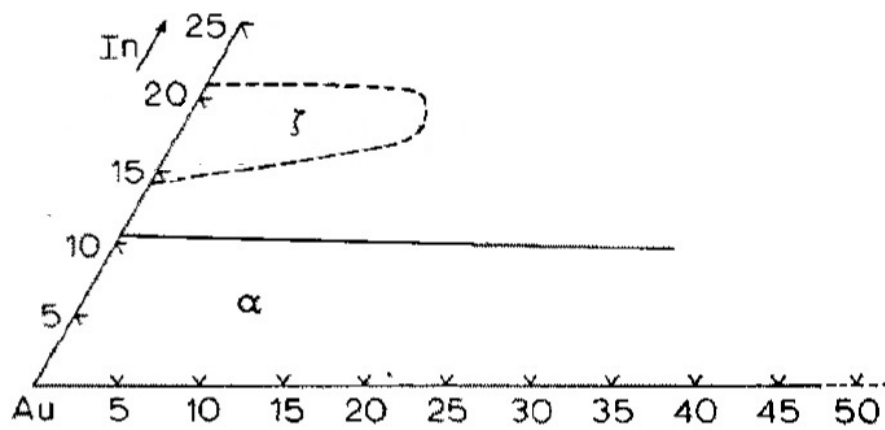


Рисунок 16. Часть изотермического сечения системы Au–Cu–In при 475°C [80]

2.3. Четырехкомпонентные системы

В литературе отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в четырехкомпонентных системах Ag–Au–Pd–In и Au–Cu–Pd–In. Исследованы только свойства и фазовый состав двух коммерческих сплавов, используемых для стоматологического протезирования. Установлено, что сплав состава Au_{41,3}Ag_{39,8}Pd_{13,7}In_{5,2} [81] содержит три фазы, две из которых (α_1 и α_2) обладают ГЦК структурами с параметрами, $a=4,058\text{\AA}$ и $a=4,005\text{\AA}$, а третья (β) – ОЦК структурой типа CsCl с параметром $a=3,185\text{\AA}$. Согласно результатам рентгенофазового анализа после отжига сплава в течение 100 минут фаза α_1 превращается в фазу α_1' с параметром кристаллической решетки $a=4,07\text{\AA}$. Появление этой фазы увеличивает твердость сплава, однако более длительный отжиг твердость сплава уменьшает.

Сплав состава Au₃₀Ag₃Pd₄₈In₁₀ по данным работы [82] содержит две фазы, однако о кристаллических структурах и составах этих фаз не сообщается.

2.4. Упорядоченные фазы

Среди интерметаллических соединений имеется группа фаз, кристаллические структуры которых можно рассматривать как упорядоченные производные типичных металлических структур (ГЦК, ГПУ и ОЦК) [83, 84]. Это означает, что в их структурах позиции атомов, эквивалентные в исходной структуре, приобретают различную заселенность. Если состав сплава таков, что отношение количеств атомов в нем равно отношению количеств таких позиций, то при низких температурах упорядочение может стать полным, т.е. атомы каждого типа в кристаллической решетке соединения будут занимать только «свои» кристаллографические позиции. В противном случае упорядочение будет частичным. Упорядочение исходной кристаллической решетки влечет за собой понижение ее общей симметрии, кратное увеличение периода и, иногда, искажение – тетрагональное, моноклинное и др.

Значительная часть упорядоченных фаз в двойных металлических системах имеет стехиометрические составы AB и AB_3 . Реже встречаются стехиометрии AB_2 , AB_4 , A_3B_5 и др. [84].

Экспериментальное обнаружение упорядочения кристаллической структуры основано главным образом на том, что отражения на рентгенограммах или нейтронограммах, «запрещенные» правилами погасания для исходных (неупорядоченных) решеток, становятся наблюдаемыми. Это происходит благодаря различию рассеивающей способности атомов, которые занимают позиции, становящиеся неэквивалентными в возникающей упорядоченной структуре. Соответствующие им линии на рентгенограммах называют сверхструктурными. Измерение интенсивностей сверхструктурных линий позволяет определять степень упорядочения, т.е. долю атомов каждого типа, находящихся в тех или иных позициях упорядоченной структуры. Эти величины важны как для теории упорядочения, так и для практики, поскольку именно с ними связано различие свойств упорядоченных фаз и неупорядоченных твердых растворов [83].

Теория упорядоченных фаз является самостоятельным разделом теоретической физики и химии, и полное ее рассмотрение выходит за рамки настоящей работы. Поэтому в настоящем разделе будут кратко рассмотрены только важнейшие структурные типы упорядоченных соединений, встречающиеся в исследуемых системах, и имеющиеся в литературе попытки объяснения и предсказания их образования.

2.4.1. Структурный тип CsCl

Структура типа CsCl является упорядоченным вариантом объемноцентрированной кубической решетки (рисунок 17,а).

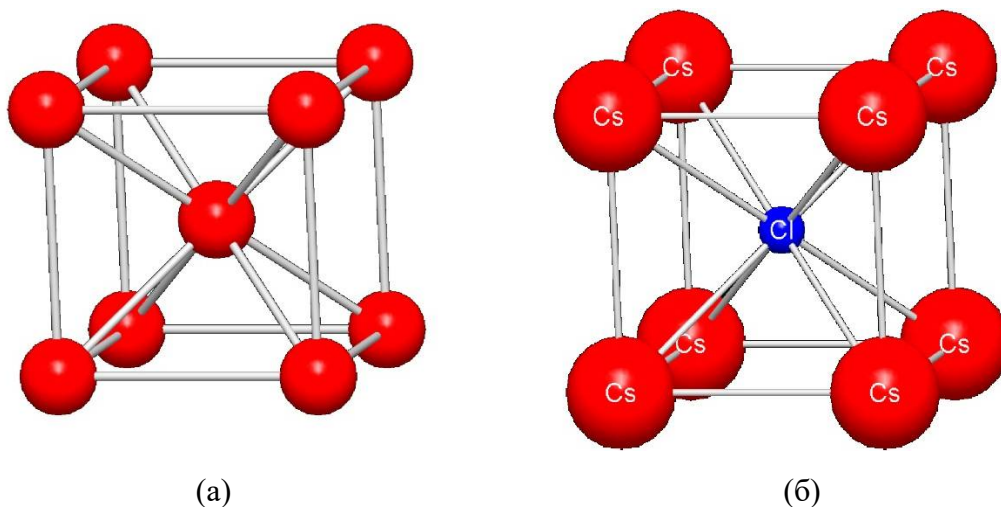


Рисунок 17. Кристаллические структуры: (а) – структурный тип W, (б) – структурный тип CsCl [86]

Она возникает за счет «расщепления» позиций с координатами атомов $0;0;0$ и $\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2}$ в условной кубической ячейке ОЦК-структуры (рисунок 17,б) на неэквивалентные позиции $1a$ ($0;0;0$) и $1b$ ($\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2}$) [85]. При этом кубическая ячейка становится элементарной, а ее симметрия понижается до примитивной. Структура типа CsCl может быть также описана как две взаимопроникающие примитивные кубические решетки.

Структура CsCl по распространенности занимает третье место [87]. Соединения с такой структурой образуются во многих двойных системах, образованных как двумя переходными металлами, так и одним переходным и одним непереходным металлами

2.4.2. Структурный тип AuCu

Структура AuCu является упорядоченной производной ГЦК кристаллической решетки. Она представляет собой кубическую плотноупакованную структуру, в которой атомы Au и Cu сепарированы по слоям, чередующимися вдоль оси c [88]. Из-за различных размеров атомов структура претерпевает тетрагональное искажение вдоль оси c . Элементарная ячейка структуры AuCu является объемноцентрированной тетрагональной с параметрами $a/\sqrt{2}$ (где a – период исходной ГЦК-ячейки) и c . Атомы разного типа разделены, как показано на рисунке 18,а, по позициям $1a$ (вершины ячейки) и $1d$ (центр ячейки). Однако в некоторых случаях более удобным оказывается выбор условной тетрагональной ячейки с параметрами a и c , в которой характер упорядочения и численные значения периодов прослеживаются более наглядно (рисунок 18,б).

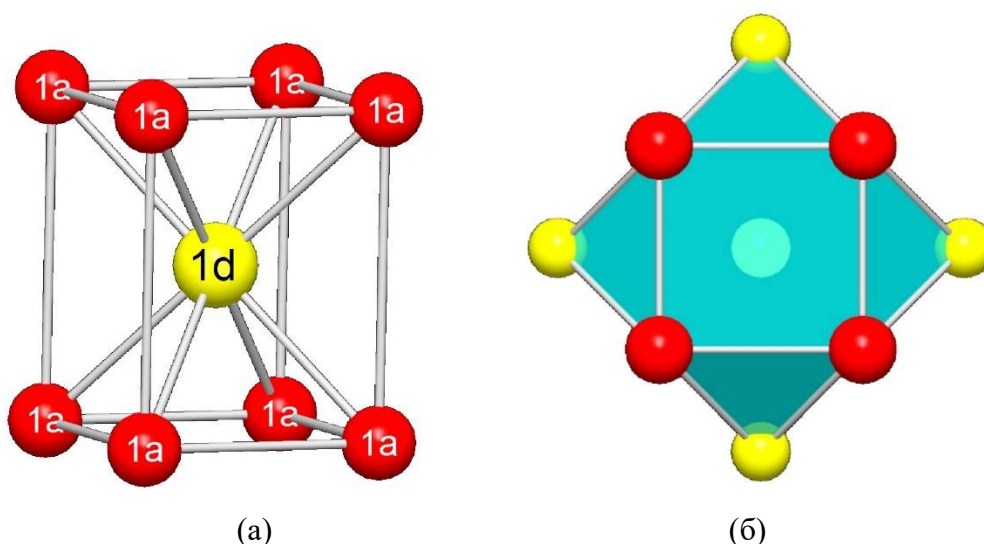


Рисунок 18. Элементарная ОЦТ-ячейка структуры AuCu – (а) и условная гранецентрированная тетрагональная ячейка – (б) [86]

Значение отношения осей c/a ОЦТ-ячейки в структуре AuCu близко к значению $\sqrt{2} \approx 1,4$. При сжатии вдоль оси c до значений $c/a \approx 1$ структура становится идентичной рассмотренной

выше структуре типа CsCl, что делает различие между этой структурой и структурой AuCu несколько условным. Однако в подавляющем большинстве реальных фаз значения c/a оказываются близки либо к 1, либо к 1,4, поэтому выбор структурного типа оказывается однозначным.

2.4.3. Структурный тип AuCu₃

На рисунке 19 представлен переход от гранецентрированной кубической кристаллической решетки (структурный тип Cu) к структуре типа AuCu₃, в которой имеется две неэквивалентных кристаллографических позиции – $1a$ с координатами $0;0;0$, расположенная в вершинах куба (1 атом на ячейку, кратность позиции 1, заселена атомами Au), и $3c$ с координатами $0;\frac{1}{2};\frac{1}{2}$ – атомы в центрах граней (3 атома на ячейку, кратность позиции 3, занята атомами Cu) [89].

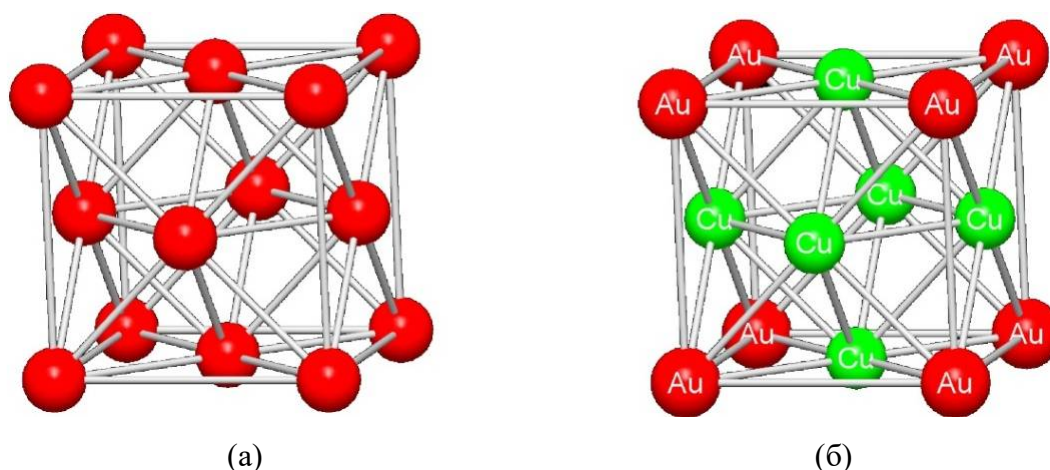


Рисунок 19. Кристаллические структуры: (а) – структурный тип Cu, (б) – структурный тип AuCu₃ [86]

Структура AuCu₃ является одной из самых распространенных среди кристаллических структур интерметаллических соединений [89]. Большую практическую значимость имеют фазы с этой структурой, образованные переходными металлами 11 группы (Ni, Pd, Pt) и легкоплавкими непереходными металлами 13 и 14 групп (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb). В первую очередь речь идет о так называемой γ' -фазе системы Ni–Al, которая, наряду с ГЦК-твердым раствором, является основой жаропрочных никелевых суперсплавов [90]. Можно также отметить, что среди 18 систем этого типа фазы T₃B (Т – металл 11 группы, В – перечисленные выше металлы главных подгрупп) с структурой типа AuCu₃ существуют в 9 [12, 52, 91-97]. Исключениями являются системы Pd–Al, Pd–Ga, Ni–Tl, Pt–Tl, Ni–Pb, где фазы T₃B отсутствуют [52, 98-101] и системы Ni–In, Ni–Sn, Pd–In и Pd–Tl, где фазы T₃B хоть и существуют, но имеют другие структуры [47, 48, 52, 102, 103].

2.4.4. Более сложные сверхструктуры на основе ГЦК-решетки

Помимо рассмотренных выше структур CsCl, AuCu и AuCu₃, в которых атомы распределяются по двум неэквивалентным позициям, существует ряд сверхструктур, в которых можно выделить три и более неэквивалентных подрешетки, которые могут иметь неодинаковые заселенности. Обзор сколько-нибудь полного списка таких структур выходит за рамки настоящей работы, поэтому в данном разделе будут рассмотрены только три примера сверхструктур на основе ГЦК-решетки, которые обнаружены в исследованных в работе системах.

Структура типа **Al₃Ti** является родственной структуре AuCu₃. Ее элементарная ячейка представлена на рисунке 20. Как видно из рисунка, она является объемноцентрированной тетрагональной и может быть представлена как две искаженных подъячейки типа AuCu₃, выстроенные вдоль оси *c* [84, 85]. Это искажение, в частности, касается отношения осей подъячеек, которые перестают быть кубическими. В элементарной ячейке данного структурного типа имеется три набора кристаллографических позиций. Первый тип – *2a*, атомы в вершинах и в центре ячейки, кратность позиции 2; в данной позиции находятся атомы титана. Второй тип позиции – *2b*, атомы в середине верхней и нижней граней и на середине ребер, расположенных вдоль оси *c*. Кратность этой позиции 2, занята она атомами алюминия. Третий тип позиций – *4d*, атомы с координатами 0;0,5;0,25; 4 атома на ячейку; в данной позиции также расположены атомы алюминия.

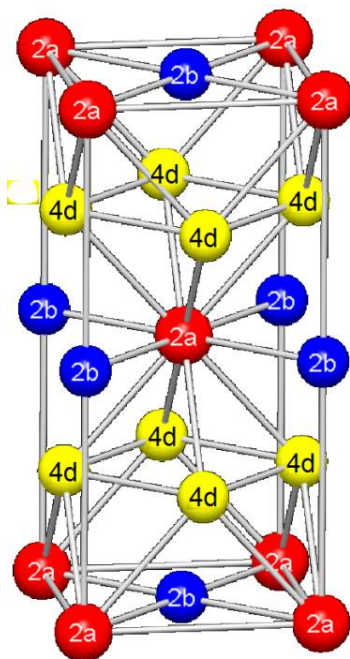


Рисунок 20. Структурный тип Al₃Ti: элементарная ячейка положение плотноупакованных слоев из атомов относительно тетрагональной ячейки [86]

Структурный тип Al_3Zr , как и структуры типа AuCu , AuCu_3 и Al_3Ti , является производным от ГЦК решетки и может быть описан как последовательность четырех искаженных ячеек типа AuCu_3 , выстроенных вдоль оси c . Тетрагональная элементарная ячейка этой структуры представлена на рисунке 21 (для удобства изображения ось c направлена горизонтально).

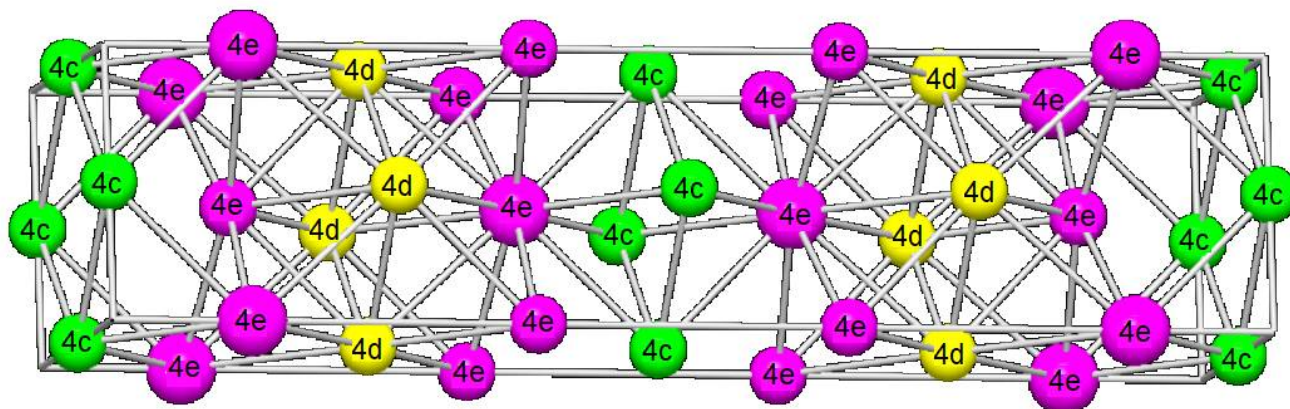


Рисунок 21. Элементарная ячейка структурного типа Al_3Zr [86]

В элементарной ячейке структуры типа Al_3Zr выделяются 4 независимые кристаллографические позиции. Позиция $4e$ с координатами $0;0;0,11886$ занята атомами циркония, а атомы алюминия занимают позиции трех типов: $4e$ с координатами $0;0;0,37498$, $4d$ с координатами $0;0,5;0,25$ и позиция $4c$ с координатами $0;0,5;0$ [88].

Обзор распространенности структур Al_3Ti и Al_3Zr в сопоставлении со структурами AuCu и AuCu_3 можно найти в работе [84]. Эти структуры, например, указаны для фаз Pd_3In (подробнее см. обсуждение в разделе 2.1.7)[47, 48] и Pd_3Tl [52]. В обоих случаях структура типа Al_3Ti приписана высокотемпературной модификации соединения, а Al_3Zr – низкотемпературной.

В сплавах, содержащих три (и более) компонента, возможно образование еще более сложных упорядоченных структур, в которых атомы различных компонентов занимают три и более типа атомных позиций. Как правило, их можно представить, как результат дальнейшего упорядочения (расщепления позиций, эквивалентных в исходной структуре) более простых упорядоченных структур. Количество потенциально возможных структур такого типа весьма велико; в настоящее время вряд ли возможно даже составить сколько-нибудь полный их список [84]. Поэтому ниже будет рассмотрен единственный пример структуры такого рода, которая была найдена в настоящей работе.

Структурный тип VRh_2Sn является результатом дополнительного упорядочения структуры Al_3Ti . Позиции $2b$ и $4d$, которые в последней были обе заняты атомами алюминия,

заселены в ней атомами разного рода: в позиции $2b$ (координаты $0;0;0,5$) находится Sn, а в $4d$ (координаты $0;0,5;0,25$) – Rh. Атомы V занимают позицию $2a$ (координаты атомов $0;0;0$) [104].

Элементарная ячейка структуры представлена на рисунке 22. Атомы ванадия показаны как светло-серые, атомы олова как темно-серые, а атомы родия – как голубые шары.

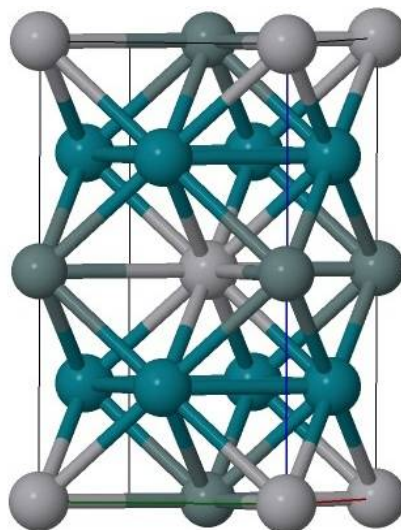


Рисунок 22. Элементарная ячейка VRh_2Sn [104]

2.4.5. Факторы, влияющие на стабилизацию сверхструктур

К сожалению, не существует общей теории, которая позволяла бы прогнозировать появление в металлических системах тех или иных сверхструктурных соединений. Однако, систематизируя данные о существовании упорядоченных фаз в различных системах, удалось выделить два фактора, влияющих на стабилизацию таких соединений: размерный (объемный) фактор и электронная концентрация [84, 87].

Размерный фактор. Количественной характеристикой размерного фактора, как правило, считают величину δ , значение которой определяется выражением:

$$\delta = \left| \frac{R_A - R_B}{R_B} \right|,$$

где R_A , R_B – радиусы чистых металлов [84].

На рисунке 23 представлены диаграммы, показывающие зависимость количества существующих интерметаллидов со структурными типами AuCu, CsCl, AuCu_3 , Al_3Ti , Al_3Zr от величины размерного фактора δ . Как видно из рисунка 23,а, для сверхструктур типа AuCu максимальное значение размерного фактора, при котором образуется упорядочение равно 0,25, а для типа CsCl – 0,4. Упорядоченные структуры типа AuCu и CsCl при высоких значениях размерного фактора не образуются. Следует отметить, что большинство соединений со структурой AuCu образуются при $\delta < 0,15$. Соединения с данной структурой для которых $0 < \delta < 0,05$ и $0,1 < \delta < 0,15$ оказываются наиболее устойчивыми к мартенситным превращениям.

Сверхструктуры типа CsCl, наоборот, как правило, образуются при значениях $\delta > 0,15$, а при значениях $\delta > 0,25$ оказываются устойчивы к структурному превращению. Особенно критическими для соединений типа CsCl являются значения δ равные 0,15 и 0,25; при таких значениях размерного фактора существует более трети всех фаз со сверхструктурой CsCl.

Сверхструктуры на основе ГЦК-решетки типа Al_3Ti и Al_3Zr реализуются при значениях размерного фактора $\delta < 0,15$ (рисунок 23,б). А при значениях $0,1 < \delta < 0,15$ оказываются неустойчивыми к структурным превращениям. Фазы, кристаллические структуры которых относятся к структурному типу AuCu_3 , реализуются при значениях $\delta < 0,35$. Следует отметить, что 2/3 всех фаз с такой структурой также существуют при значениях $\delta \leq 0,15$.

Таким образом, для всех сверхструктур различного стехиометрического состава можно выделить общую закономерность: по мере роста размерного фактора большую устойчивость получают фазы с меньшей плотностью упаковки.

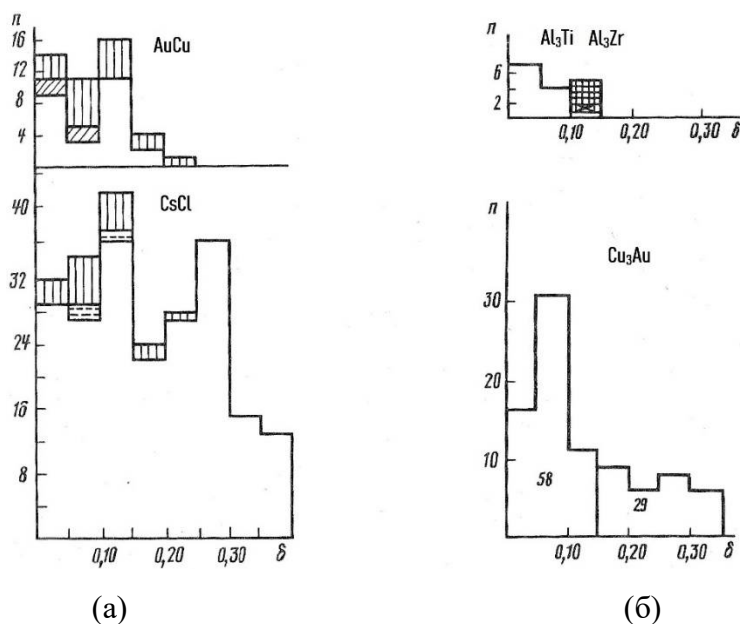


Рисунок 23. Влияние размерного фактора на количество известных сверхструктур (заштрихованы фазы, претерпевающие мартенситные превращения) [84]

Сверхструктурное сжатие. Упорядоченные фазы не являются идеальными твердыми растворами, а значит не всегда подчиняются правилу Вегарда. Отклонение параметров решетки от правила Вегарда может служить для анализа роли объемных эффектов при образовании упорядоченных соединений. Для атомных радиусов правило Вегарда может быть записано как

$$a = c_A a_A + c_B a_B,$$

где a – параметр кристаллической решетки образующейся фазы, а a_A , a_B – параметры кристаллической решетки компонентов А и В.

Для небольшой части сверхструктурных фаз правило Вегарда полностью выполняется, например, для фаз со структурой AuCu_3 , AuCu [84]. Однако для большинства упорядоченных структур характерно отрицательное отклонение от правила Вегарда, т.е. $a < c_A a_A + c_B a_B$. Такое явление называют также сверхструктурным сжатием. Величина сверхструктурного сжатия находится в прямой зависимости от разности атомных объемов компонентов, образующих соединение.

Электронная концентрация. Еще одним важным фактором, влияющим на реализацию фаз с упорядоченными структурами, является электронная концентрация. Этот параметр определяют, как количество валентных электронов, отнесенные к одному атому элементарной ячейки (e/a) [84]. На рисунке 24 приведена диаграмма, показывающая зависимость числа реализующихся соединений со структурами AuCu_3 , Al_3Ti , Al_3Zr от значения электронной концентрации e/a . Установлено, что большая часть соединений со структурой типа AuCu_3 реализуются при электронной концентрации $2 < e/a < 4$ и $7 < e/a < 9$. Структуры типа Al_3Ti , Al_3Zr являются стабильными в интервале значений $3 < e/a < 3,5$, а также при достижении значения $e/a \sim 9$.

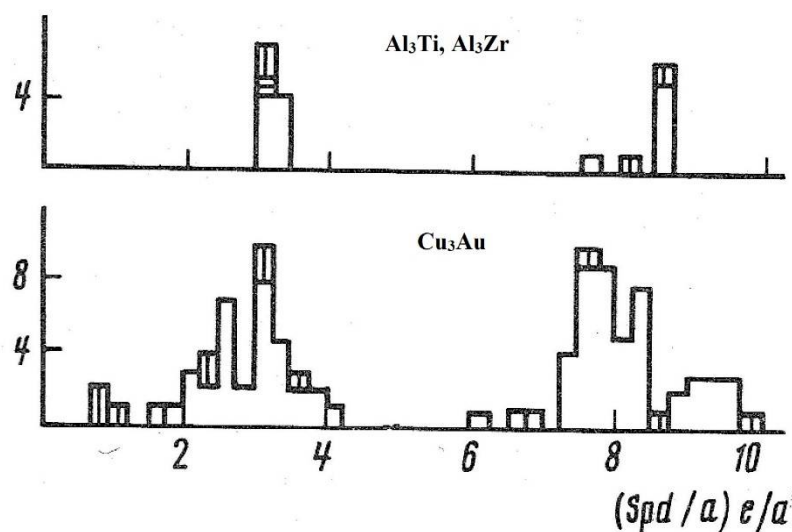


Рисунок 24. Распределение количества известных упорядоченных соединений по электронной концентрации [84]

2.5 Аналитические методы описания фазовых границ

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методами физико-химического анализа — трудоемкая и сложная задача, требующая как большого количества исходных материалов для приготовления образцов, так и длительного времени их исследования. Кроме того, при увеличении размерности (количества компонентов) исследуемых систем, традиционное графическое представление результатов эксперимента и

получение количественной информации о фазовом составе сплавов становится затруднительным.

С этой целью с середины 70-тых годов исследователи все больше внимания уделяют разработке методов аналитического описания диаграмм состояния. Представленные к настоящему моменту в литературе методы могут быть разделены на несколько групп. Это деление обусловлено в первую очередь разницей в целях, которые преследовали авторы при разработке методик, и, как следствие, задачами, которые могут быть решены с их помощью.

Первоначально целью, с которой применялось аналитическое описание фазовых границ, было сглаживание (интерполяция) экспериментальных данных, [105-107]. Кроме того, аналитическое описание рассматривалось как удобный способ ввода и хранения данных в компьютерных информационных системах [107, 108], которое также упрощало расчет количеств и составов фаз при заданном составе сплава [106]. Участки фазовых границ обычно описывались полиномами не высокой степени. Таким образом были получены аналитические описания поверхностей ликвидус и солидус для ряда двойных и тройных металлических и силикатных систем эвтектического типа [106]. В некоторых случаях фазовые границы вместо явного уравнения задаются параметрически. Параметрическое описание использовалось в работе [109] при описании границ твердых растворов в трехкомпонентной системе Ni–Cr–V и в [110] при описании границ ГЦК-твердого раствора в никелевых суперсплавах.

Для исследования тройных и более сложных систем были разработаны методы, позволяющие строить поверхности кристаллизации как продолжение соответствующих границ в двойных системах. Уравнения поверхностей задавались полиномами n -ой степени. Коэффициенты полинома определялись по экспериментальным данным о положении фазовых границ в описываемой системе и/или образующих ее граничных подсистемах. Автор [111] предлагает на базе известных экспериментальных диаграмм состояния двойных систем и небольшого числа опытных данных для исследуемой n -компонентной системы получать описание фазовых границ в виде ортогональных полиномов специального вида.

Кроме того, математическое описание фазовых равновесий позволяет определить координаты инвариантных и моновариантных равновесий путем решения соответствующих систем уравнений. Таким образом, авторы [112], построив полиномиальные описания поверхностей первичной кристаллизации в тройной системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--NaF--Na}_2\text{CO}_3$, определили линии моновариантных равновесий и координаты неинвариантной точки – тройной эвтектики. Также имея полиномиальное описание поверхностей ликвидуса и солидуса, можно строить политермические сечения систем. В серии работ серии [113–115] авторы детально разработали методику полиномиального описания тройных и достаточно сложных четверных и

пятикомпонентных систем. При этом было создано программное обеспечение для построения и графического представления поверхностей и гиперповерхностей ликвидуса и солидуса, а также предложены методы, позволяющие из полученных аналитических уравнений строить политермические сечения и выделять концентрационные области, различающиеся порядком кристаллизации. Однако основное внимание в этих работах все-таки уделялось качественному топологическому строению получаемых сечений, в то время как задача количественного их описания не ставилась.

С развитием графических возможностей персональных компьютеров связано еще одно применение аналитического описания фазовых границ – использование их для трехмерного представления фазовых равновесий в тройных и более сложных системах (типичным примером является работа [108]).

Методы математического описания фазовых границ разрабатывались также с целью сокращения объема эксперимента при исследовании многокомпонентных систем. Аналитические описания двойных и тройных граничных систем экстраполировались на системы более высокого порядка, что позволяло прогнозировать поверхности фаз в этих системах. На основании такого прогноза планировался уточняющий эксперимент. Задача сокращения объема эксперимента решалась с помощью метода планирования эксперимента [116, 117]. Действенность метода была доказана построением поверхности никелевого твердого раствора в четырехкомпонентной системе Ni–Ti–Cr–C [116]. Кроме того, авторами был предложен способ описания линий растворимости с помощью проекции из угла концентрационного симплекса. Это позволило дополнительно снизить размерность задачи. Этот же способ был применен для описания поверхности твердого раствора на основе никеля в пятикомпонентной системе Ni–Re–Nb–Cr–Mo [118]. При этом гиперповерхность сольвус γ -твердого раствора разбивалась на участки, в каждом из которых γ -твердый раствор находился в равновесии с разными фазами. Каждый участок был описан отдельным уравнением.

Аналитическое описание фазовых границ широко применяется и как вспомогательное средство при решении различных задач. Так, путем экстраполяции аналитических описаний линий ликвидус и солидус ГЦК-твердых растворов в двойных системах Ni–Cr, Au–Cr, Cu–Cr и Pt–Cr, авторами [119] была определена температура плавления ГЦК-хрома. В работе [120] полученные аналитической аппроксимацией уравнения ликвидуса для ГЦК и σ -фаз использовались для оценки параметров модели расплава при термодинамическом моделировании системы Ni–V. Аналитическое описание фазовых границ применялось также при CALPHAD-моделировании фазовых равновесий в работах [121, 122]

По тем или иным причинам ни один из рассмотренных выше способов аналитического описания фазовых границ не смог найти широкого практического применения. Единственным исключением является подход, основанный на регрессионном анализе широкого набора данных, полученных для равновесия заранее заданных фаз, к примеру, фаз γ и γ' (ГЦК-твердый раствор на основе Ni и фаза на основе соединения Ni_3Al соответственно). Используемая методика описана в статье [110].

Метод разработан для определения оптимального содержания легирующих добавок в жаропрочных $\gamma+\gamma'$ -сплавах на основе никеля. Базисом для создания модели послужил большой объем данных о существующих жаропрочных сплавах различного состава и экспериментальные значения их физико-химических, структурно-фазовых, жаропрочных и теплофизических характеристик. Описание составов γ - и γ' -фаз основано на значениях коэффициентов распределения элементов между этими фазами:

$$K_i = Y_i/X_i, \quad (1)$$

где через X_i обозначена концентрация компонента i в фазе γ , а через Y_i – в фазе γ' . Их значения должны быть известны для всех компонентов, кроме растворителя (Ni).

Если обозначить мольную долю γ' -фазы через F , то для каждого компонента i связь между его брутто-мольной долей в сплаве Z_i и концентрациями X_i и Y_i в фазах γ - и γ' задается выражением:

$$Z_i = FY_i + (1 - F)X_i, \quad (2)$$

Совместное решение (1) и (2) позволяет рассчитать состав фаз γ' и γ по каждому компоненту:

$$Y_i = Z_i K_i [1 + F(K_i - 1)]^{-1} \quad (3)$$

$$X_i = Y_i / K_i \quad (4)$$

Путем регрессионного анализа имеющегося набора данных были построены зависимости мольной доли γ' -фазы и коэффициентов распределения компонентов от брутто-состава сплава для 12-компонентной системы Ni–Al–Cr–Mo–W–Ta–Co–Nb–Ti–Re–V–Hf–C, которые имеют вид квадратичных полиномов от 11 переменных. Эти зависимости, в свою очередь, позволяют рассчитывать составы фаз γ' и γ ; для повышения точности нахождения состава γ' -фазы использовано дополнительное эмпирическое поправочное уравнение. Рассчитанные составы фаз использовались для нахождения периодов решеток и других их характеристик, существенных для разработки. Разумеется, уравнения (2–4) применимы в пределах концентраций легирующих элементов, в которых устойчивым является равновесие фаз γ' и γ [110].

2.6. Заключение по литературному обзору

Из анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Диаграммы состояния двойных систем Ag–Au, Ag–Pd, Au–Cu, Au–In, Au–Pd, Cu–In, Cu–In установлены достоверно и не требуют уточнения.
2. Информация по растворимости индия в палладии неоднозначна. Авторы всех работ сходятся в том, что при температуре эвтектики 1357°C она составляет 19-20 ат.% In [46, 53, 55], однако согласно [46, 53, 54] растворимость индия практически не меняется при понижении температуры, а согласно [55] заметно уменьшается и при 800°C составляет 12 ат.% .
3. Соединение InPd_3 реализуется в двух полиморфных модификациях – высокотемпературной и низкотемпературной. Для высокотемпературной модификации предложена структура Al_3Ti [48, 52], структура низкотемпературной модификации однозначно не установлена. Выбор между предложенными для нее структурными типами CuAu [47, 50] и Al_3Zr [48] крайне затруднен из-за близости факторов рассеивания рентгеновских лучей атомами палладия и индия. Показано [47], что рентгенографическим методом можно отличить высокотемпературную модификацию InPd_3 со структурой Al_3Ti , для которой отношение параметров c/a гранецентрированной подъячейки близко к 0,9, от низкотемпературной, для которой оно составляет примерно 0,93. Однако различить структуры соединения InPd_3 типа CuAu и типа Al_3Zr невозможно.
4. В литературе нет данных о фазовых равновесиях в тройных системах Pd–Cu–In, Pd–Au–In, Au–Ag–In. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Pd–Ag–In [71, 72] требуют уточнения, так как авторы не определили границы существования ГЦК-твердого раствора в палладиевом угле системы и не установили кристаллическую структура обнаруженного ими тройного соединения. В системе Au–Cu–In изучена только растворимость меди в ζ -фазе при 475°C.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методика эксперимента

3.1.1. Исходные материалы

Для приготовления сплавов систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Au–Cu–In, Au–Ag–In, Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In использовали палладий штрипсы (99,95% масс.), серебро пластины (99,95% масс.), золото гранулы (99,92% масс.), медь стружка (99,95% масс.), индий полупроводниковой чистоты (99,999% масс.). Для удаления оксидной пленки медную стружку перед приготовлением навесок кипятили в соляной кислоте, после чего промывали дистиллированной водой и высушивали на фильтровальной бумаге.

3.1.2. Приготовление сплавов

Навески металлов рассчитывали на общий вес сплава 2, 1 или 0,5 грамма и взвешивали на электронных весах «Adventurer» (Ohaus) с точностью до 0,0001 г.

Сплавы готовили методом сплавления чистых компонентов. Плавку проводили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера (титан, гафний). Сплавы переплавляли три раза с целью получения однородных по составу образцов. После каждой плавки их переворачивали. Угар полученных сплавов определяли путем взвешивания. Изменение массы большинства сплавов в процессе плавки не превышало 1,5 мас.%.

3.1.3. Термическая обработка сплавов

С целью получения равновесных образцов приготовленные сплавы помещали в вакуумированные кварцевые ампулы и подвергали гомогенизирующему отжигу. Отжиг проводили в электрических печах сопротивления при температурах 500 и 800°C. Время отжига сплавов варьировали от 720 до 2880 часов в зависимости от состава сплава и температуры отжига. Время отжига выбирали на основании результатов исследования аналогичных систем [123]. 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.

Угар образцов после отжига при 500°C не превышал 1 мас.%. После отжига при 800°C некоторые сплавы уменьшили или увеличили свою массу более чем на 2 ат.%, но суммарное изменение масс всех образцов, которые отжигались в одной ампуле, составляло менее 0,1 мас.%. Поскольку при 800°C только индий имеет высокое давление паров [124], все изменения состава образцов были отнесены к его переносу с одних образцов на другие и состав

сплавов был пересчитан. Как показали результаты микрорентгеноспектрального анализа реальный состав таких сплавов совпадал с пересчитанным. Поэтому во всех таблицах с данными МРСА и РФА при 800°C указан не шихтовой, а фактический (пересчитанный) состав образцов.

3.1.4. Методы исследования

3.1.4.1. Микроструктурный анализ

Для проведения микроструктурного анализа кусочки равновесных сплавов помещали в электропроводящую термопластичную смолу с помощью автоматического станка для горячей запрессовки SimpliMet 1000 (Buehler GmbH, Германия). Затем образцы шлифовали на наждачных бумагах различной зернистости и подвергали финишной полировке с использованием алмазных паст.

Микроструктуру сплавов исследовали методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия). Съемку проводили в условиях вакуума (остаточное давление 10^{-7} Па) при ускоряющем напряжении 20 кВ. В зависимости от состава исследуемого сплава для получения изображения использовались детектор вторичных электронов (SEI) или детектор обратно рассеянных (отраженных) электронов (QBSD).

3.1.4.2. Микрорентгеноспектральный анализ

Количественный анализ состава сплавов и поэлементного состава равновесных фаз осуществляли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). МРСА проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащенном энергодисперсионным детектором INCA-energy (Oxford Instruments, Англия). В качестве аналитических линий использовали линии характеристического рентгеновского излучения $L_{\alpha 1}(\text{Pd})$, $L_{\alpha 1}(\text{Ag})$, $L_{\alpha 1}(\text{Au})$, $K_{\alpha 1}(\text{Cu})$, $L_{\alpha 1}(\text{In})$. Ускоряющее напряжение на катоде составляло 20 кВ. Обработку набранных детектором спектров проводили с помощью программного обеспечения INCA Energy. В качестве стандартов были использованы чистые компоненты. Состав каждой фазы устанавливали в 5-8 различных точках, после чего усредняли. Стандартная погрешность метода при определении составов ± 2 отн. % [125].

3.1.4.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили путем съемки дифрактограмм с порошка. Порошки для исследования в зависимости от фазового состава получали либо натиранием кусочков сплава алмазными надфилями или растиранием образца в агатовой ступке агатовым пестиком. Для снятия механических напряжений порошки запечатывали в никелевые конверты,

запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы и выдерживали при температуре 500 или 800°C в течение 3 часов.

Съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре «ДРОН-4» на монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$ (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 полученных рентгенограмм использовали программное обеспечение STOE WinXPOW, версия 2.24 [126].

Уточнение кристаллических структур новых соединений, t_2 , t_3 и CuPd_2In , для которых не удалось получить монокристаллы, проводили по порошковым рентгенограммам методом Ритвельда. С этой целью использовался пакет программ FullProf [127]. В качестве критерия достоверности полученных результатов использовали факторы недостоверности: χ^2 , $R(F)$, R_p , R_{wp} , R_B .

3.1.4.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили методом снятия дифрактограммы с монокристалла. Монокристаллы для исследования отбирали из внутренней части расколотых образцов. Кристаллы клеили на стеклянные волоски, закрепленные в металлические держатели, под оптическим микроскопом CARL ZEISS KL1500 LCD.

Набор дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре Stoe Stadi Vari с координатным полупроводниковым детектором Pilatus 100K и микрофокусной медной трубкой ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54056\text{\AA}$). Также дифрактограммы исследуемых монокристаллов снимали на четырехкружном рентгеновском автодифрактометре CAD-4 ("Enraf Nonius") с графитовым монохроматором и точечным сцинтилляционным детектором, монохроматизированное излучение ($\text{MoK}\alpha$ $\lambda=0.71073\text{\AA}$, $\text{AgK}\alpha$ $\lambda=0.56087\text{\AA}$). Измерение проводили в режиме ω -сканирования. Первичную обработку полученных дифракционных данных проводили с использованием комплекса программ WinGX, после чего структуры уточняли с использованием программного обеспечения SHELXL [128].

3.1.4.5. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ проводили с целью определения температур фазовых переходов на термоанализаторе Jupiter STA 449 F1 (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH, Германия). Исследуемый образец и эталон в корундовых тиглях помещали в высокотемпературную платиновую печь с возможным интервалом нагрева от 25 до 1500°C.

Нагрев образцов осуществляли в токе гелия высокой очистки (99,9999%), скорость нагрева (охлаждения) составляла 20 град/мин. Датчиками температуры служили струнные платиновые термодатчики.

3.2. Экспериментальное исследование системы Pd–In

Как указано в заключении по литературному обзору настоящей работы (раздел 2.6), диаграмма состояния системы Pd–In требует уточнения. Необходимо получить данные о растворимости индия в палладии при температуре 500°C, а также сделать вывод в пользу какой-либо одной из трех структур (AuCu , Al_3Zr , Al_3Ti), предложенных для соединения InPd_3 .

Для исследования системы Pd–In было синтезировано 3 сплава. Приготовленные сплавы отжигали 2880 часов при 500°C, а затем закаливали в холодную воду. Два из исследуемых образцов принадлежали области гомогенности α -твердого раствора на основе палладия, в третьем реализовалось равновесие α -фазы с соединением InPd_3 . Состав α -фазы по результатам МРСА и параметр ее кристаллической решетки приведены в таблице 7.

Таблица 7. Состав α -фазы и параметры ее кристаллической решетки

Состав сплава по МРСА, ат.%		Фазовый состав	Состав α -фазы, ат.%		Параметр кристаллической решетки α -фазы, Å
Pd	In		Pd	In	a
85	15	α	85,2	14,8	3,9361(7)
82	18	α	82,4	17,6	3,9437(12)
77	23	$\alpha + \text{InPd}_3$	80,8	19,2	3,946(2)

Полученные в настоящем исследовании и имеющиеся в литературе данные [53, 54] по периодам решетки ГЦК-твердого раствора системы Pd–In представлены на рисунке 25. Видно, что они хорошо согласуются друг с другом. Максимальная концентрация индия в α -фазе при 500°C составляет 19,2 ат.% (таблица 7). Это значение соответствует данным по растворимости индия в палладии, представленным в работе [53].

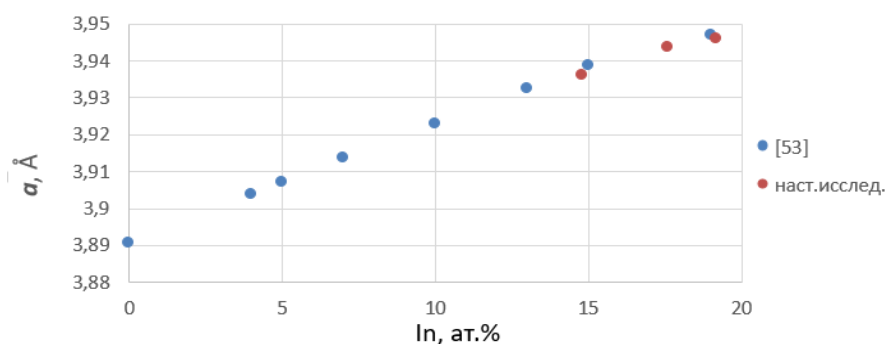


Рисунок 25. Зависимость параметра кристаллической решетки α -фазы от содержания In

Рентгенограмма сплава состава Pd81In19 в координатах $2\theta - \sqrt{I}$ представлена на рисунке 26. Набор рефлексов ГЦК-твердого раствора отмечен звездочками, набор рефлексов фазы InPd₃ – точками.

Рентгенограмма получена на автодифрактометре STOE STADI P. Съемку проводили три раза с шагом $2\theta=0,01^\circ$, после чего полученные результаты суммировали. Координаты $2\theta - \sqrt{I}$ использовали для повышения интенсивности малых пиков.

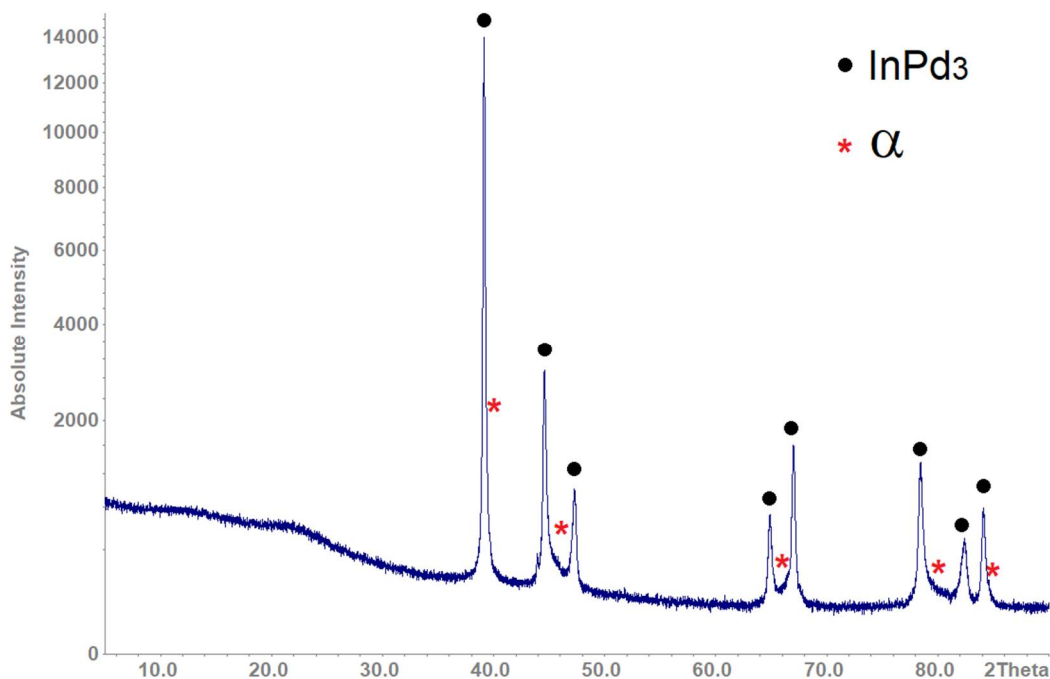


Рисунок 26. Рентгенограмма сплава Pd77In23, отожженного при 500°C в координатах $2\theta - \sqrt{I}$

Рентгенограмму образца состава Pd81In19 сравнивали с теоретическими рентгенограммами соединения InPd₃ с структурами AuCu, Al₃Zr и Al₃Ti. Теоретические рентгенограммы (рисунок 27) построили по параметрам, приведенным в работах [47, 48]. Согласно данным этих работ и работы [52], отношение параметров гранецентрированной субъячейки c/a составляет 0,93–0,935 для структур AuCu и Al₃Zr, и 0,9–0,912 – для структуры Al₃Ti.

Из анализа теоретических рентгенограмм структурных типов AuCu, Al₃Zr и Al₃Ti видно, что все они отличаются количеством сверхструктурных линий низкой интенсивности (<0,03%). Кроме того, из-за меньшего отношения параметров субъячейки c/a у соединения InPd₃ в структурном типе Al₃Ti положения интенсивных отражений смещаются и отражения с индексами (224) и (116) сливаются в одно, в результате чего число интенсивных линий у структуры Al₃Ti оказывается меньше, чем у структур AuCu и Al₃Zr.

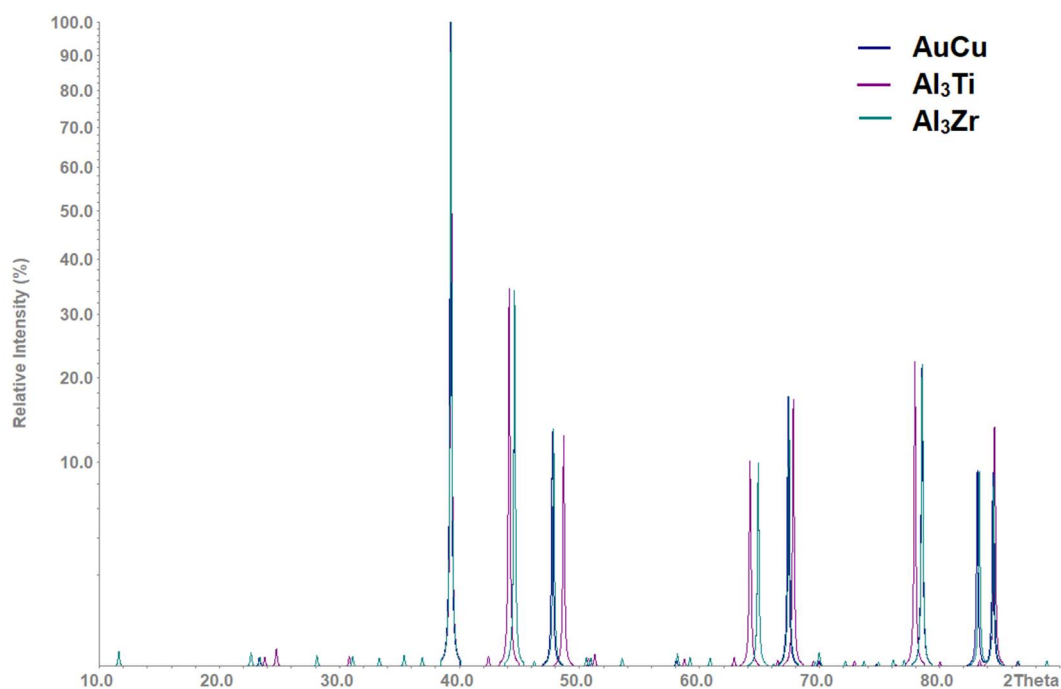
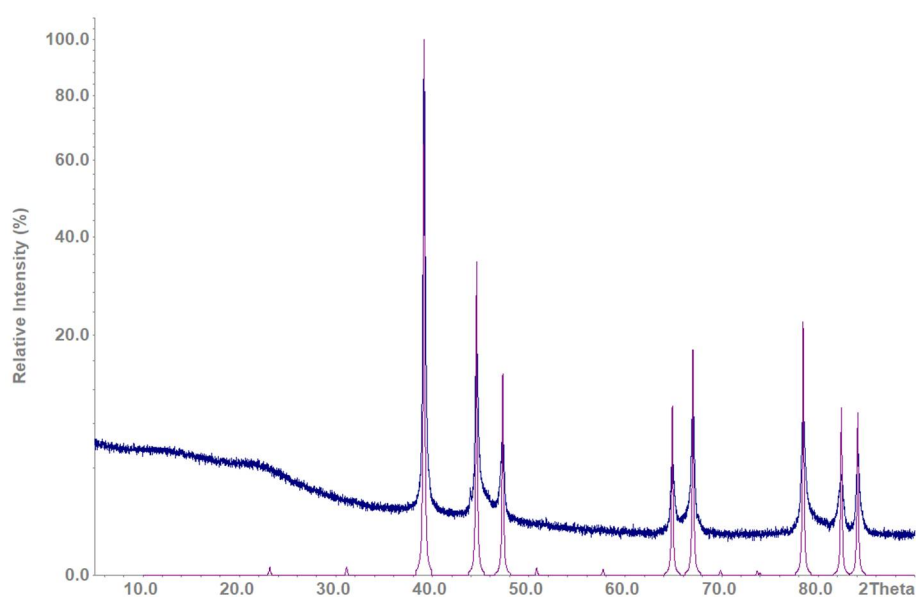
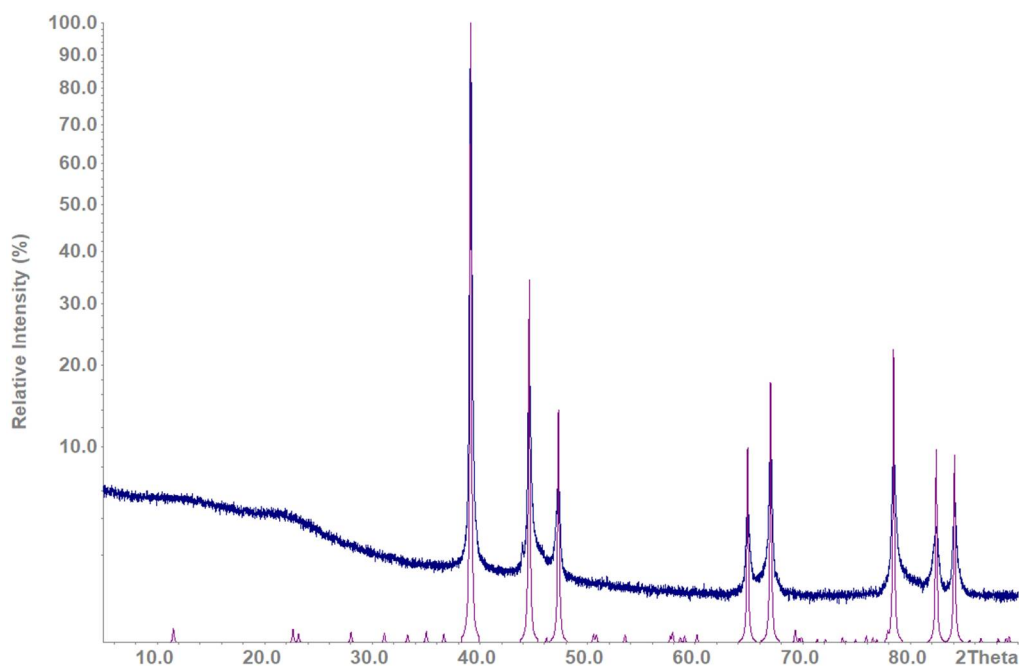


Рисунок 27. Теоретические рентгенограммы фазы InPd_3 с структурами AuCu , Al_3Zr , Al_3Ti в координатах $2\theta - \sqrt{I}$.

Результаты сравнения экспериментальной рентгенограммы сплава состава $\text{Pd}_{77}\text{In}_{23}$ с теоретическими рентгенограммами соединения InPd_3 показаны на рисунках 28,а и 28,б. Видно, что по количеству интенсивных линий экспериментальная рентгенограмма соответствует структурам AuCu и Al_3Zr (на углах $2\theta = 85 \div 90^\circ$ присутствуют два пика, а не один). В пользу этих двух структур говорит и полученное при расшифровке экспериментальной рентгенограммы значение c/a , равное 0,944.



(a)



(б)

Рисунок 28. Рентгенограмма сплава Pd77In23 в координатах $2\theta-\sqrt{I}$ с наложенными теоретическими рентгенограммами соединения InPd₃ с структурами AuCu – (а), Al₃Zr – (б)

В то же время, из рисунка 28 видно, что линий малой интенсивности, позволяющих различить структуры AuCu и Al₃Zr, на экспериментальной рентгенограмме нет, поэтому сделать выбор в пользу какой-либо одной из этих двух структур невозможно.

3.3. Экспериментальное исследование тройных систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Cu–Au–In, Ag–Au–In

Составы сплавов для исследования систем Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Cu–Au–In, Ag–Au–In выбирали на основании литературных данных по двойным граничным системам. Содержание индия в синтезируемых образцах не превышало 50 ат.%. Сплавы исследовали методами микроструктурного, микрорентгеноспектрального, дифференциально-термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

3.3.1. Система Pd–Cu–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Cu–In было синтезировано 57 сплавов. Составы исследованных образцов представлены на рисунке 29. При 500°C был исследован 41 сплав, при 800°C – 16 сплавов.

По результатам проведенного исследования построены изотермические сечения системы Pd–Cu–In при 500 и 800°C.

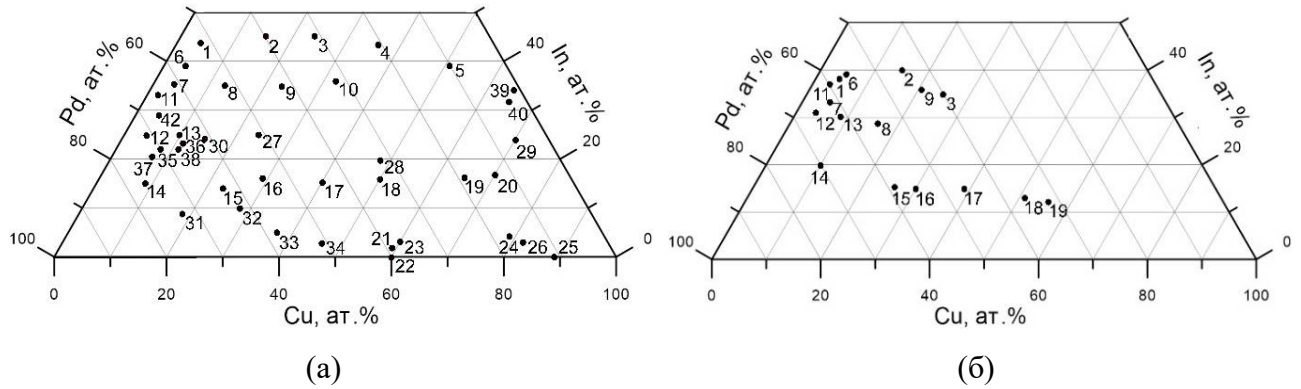


Рисунок 29. Составы сплавов для исследования: (а) – при 500°C; (б) – при 800°C

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

Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 500°C представлено на рисунке 30.

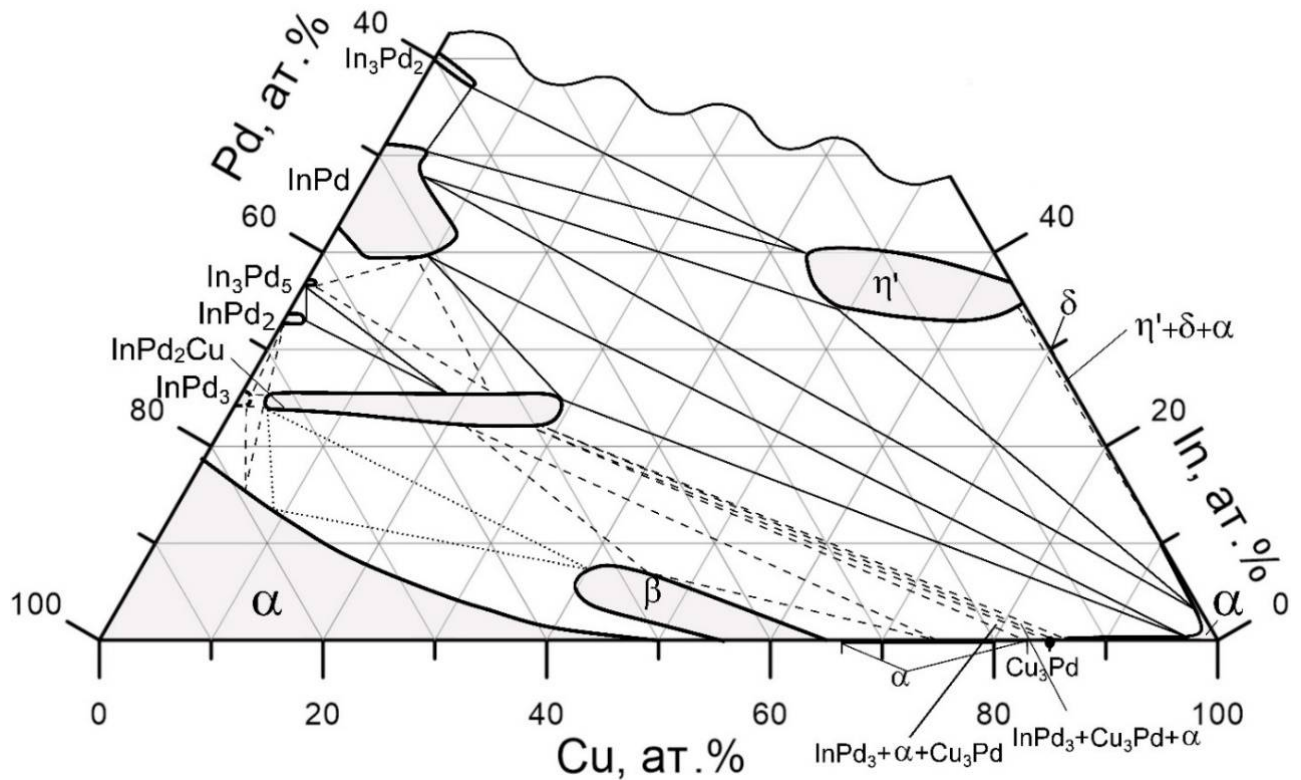


Рисунок 30. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 500°C

Видно, что, заметная область гомогенности неупорядоченного ГЦК-твердого раствора в системе существует только в области, богатой палладием. Со стороны медного угла она очень мала. При этом, если со стороны палладиевого угла растворимость индия в α -твердом растворе уменьшается постепенно и становится равной нулю при ~50 ат.% Cu, то при добавлении палладия к меди она падает очень резко и составляет десятые доли процента уже при 2 ат.% Pd. Фаза β с кристаллической структурой типа CsCl растворяет в себе ~7 ат.% In, заметно обедняясь при этом медью. При ~7 ат.% In содержание меди в β -фазе составляет ~41 ат.%.

Только одна фаза системы Pd–In обладает заметной растворимостью меди (~10 ат.%). Это фаза InPd с ОЦК структурой типа CsCl. Область гомогенности InPd направлена к изоструктурной ей фазе β системы Pd–Cu.

Растворимость меди в фазах InPd₃, InPd₂ и In₃Pd₅ не превышает ~3 ат.%. Максимальное содержание меди в соединении In₃Pd₂ составляет ~5 ат.%.

Со стороны двойной системы Cu–In в фазовых равновесиях при 500°C участвует соединение η' с гексагональной структурой типа Ni₂In. Растворимость палладия в нем составляет ~17 ат.%. По мере добавления третьего компонента область гомогенности фазы η' несколько расширяется.

На изоконцентрате индия ~25 ат.% в интервале составов от 3 до 29 ат.% Cu в системе Pd–Cu–In реализуется фаза InPd₂Cu, которая кристаллизуется в структурном типе VRh₂Sn (раздел 3.3.1.3). При увеличении содержания меди область ее гомогенности по индию расширяется с ~2 до ~3,5 ат.%.

Линия, ограничивающая растворимость индия в палладиевом твердом растворе, построена по результатам исследования образцов № 14, 31–33 (рисунок 31). Согласно результатам исследования двойной системы Pd–In (раздел 3.2), палладий при 500°C растворяет 19,2 ат.% In. При 9,5 ат.% Cu растворимость индия в α -твердом растворе составляет 13,5 ат.% (образец № 14), при содержании меди 12,7 (образец № 32), 16,3 (образец № 31) и 30,7 ат.% (образец № 33) – соответственно 11,6, 9,4 и 3,9 ат.% (таблица 8). Параметр ГЦК-решетки твердого раствора при увеличении содержания в нем меди и уменьшении концентрации индия закономерно уменьшается (таблица 9).

Линия равновесия фазы β с ГЦК-твёрдым раствором на основе палладия построена по результатам исследования образцов №№ 31–34. Образцы №№ 31–33 принадлежат двухфазной области $\alpha + \beta$. Соответствующие данной области коноды показаны на рисунке 31, а микроструктура и рентгенограмма сплава № 33 – соответственно на рисунке 32,а и рисунке 33. Образец № 34 принадлежит области гомогенности β -фазы. При ~3 ат.% In содержание меди в нем составляет ~46 ат.%.

В образцах №№ 15 и 16 β -фаза находится в равновесии с соединением InPd₂Cu. Составы равновесных фаз приведены в таблице 8, а соответствующие коноды – на рисунке 31. Содержание индия в β -фазе образцов №№ 15, 16 составляет ~7 ат.%.

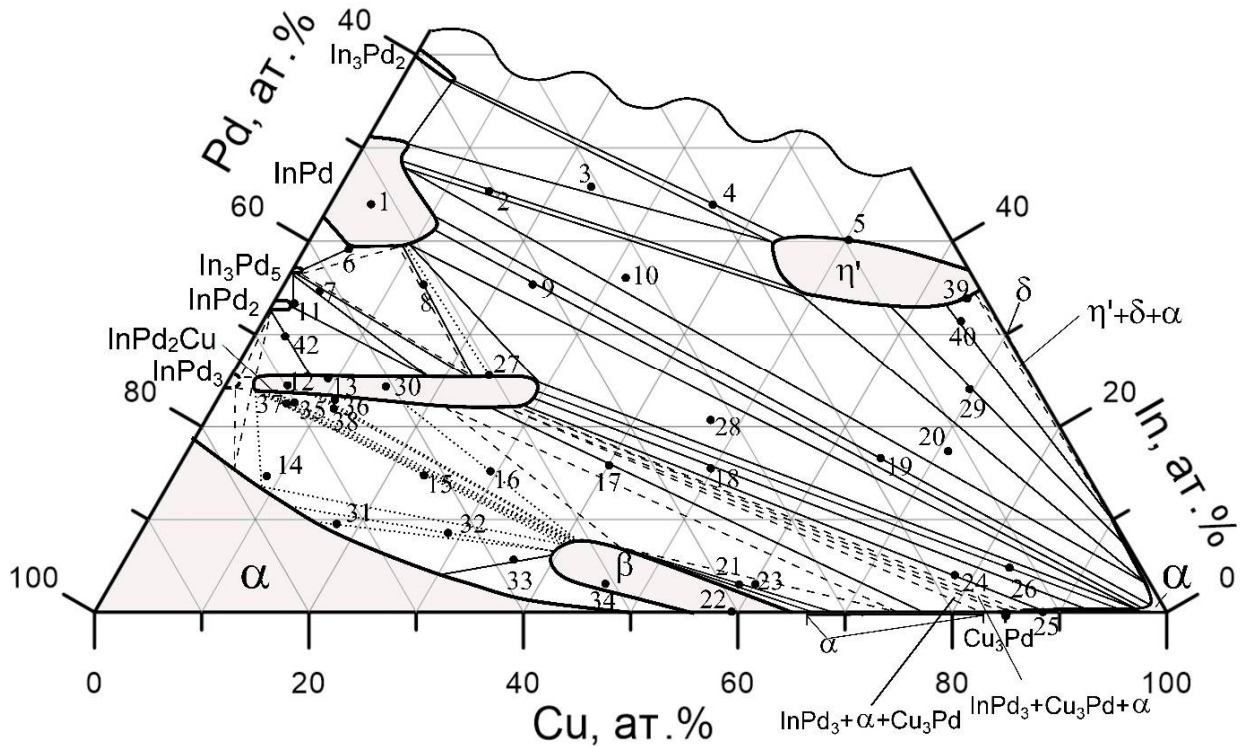


Рисунок 31. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 500°C с конодами

Согласно данным РФА (таблица 9) к фазовой области $\beta + \text{InPd}_2\text{Cu}$ принадлежат и образцы №№ 35–38. Микроструктура образца № 35 показана на рисунке 32,б. В этих образцах содержится в основном соединение InPd_2Cu . Небольшое количество β -фазы выделяется в виде очень мелких включений по границам зерен этого соединения. Из-за малого количества и маленького размера зерен установить точный состав β -фазы в образцах №№ 35–38 не удалось. Однако периоды ее решетки примерно такие же, как и периоды решетки β -фазы в образцах № 15 и № 16 (таблица 9), из чего следует, что и составы β -фазы, реализующейся в образцах №№ 15, 16, 35–38 должны быть близки (рисунок 31).

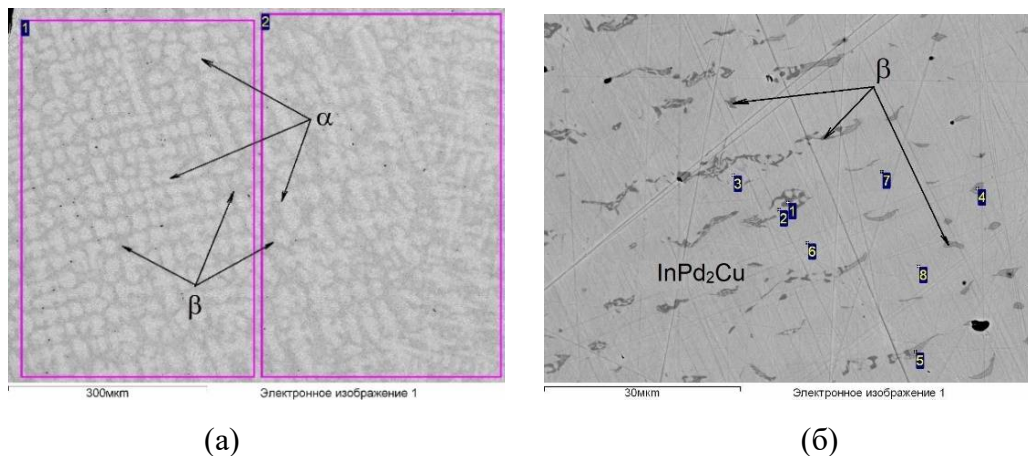


Рисунок 32. Микроструктуры сплавов № 33 – (а), № 35 – (б)

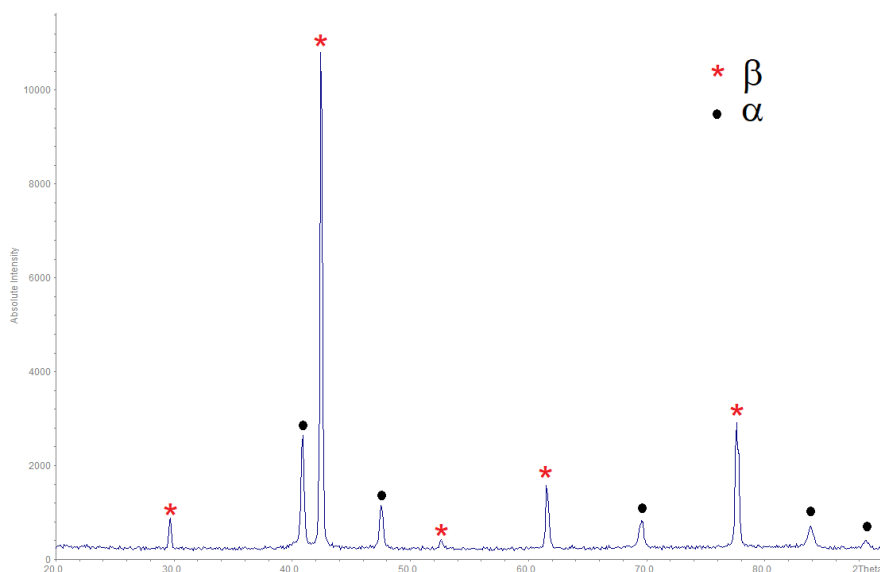


Рисунок 33. Рентгенограмма сплава № 33

В образцах № 21 и № 23 β -фаза находится в равновесии с α -твердым раствором на основе меди, содержащим менее 1 ат.% In. Коноды $\beta + \alpha$ показаны на рисунке 31. Периоды ОЦК и ГЦК ячеек β и α фаз приведены в таблице 9.

Граница α -твердого раствора в медном углу системы Pd–Cu–In построена по результатам исследования 15 образцов: №№ 9, 10, 17-21, 23-26, 28, 29, 40. Образец № 25 однофазный и относится к области гомогенности α -твердого раствора двойной системы Pd–Cu, образцы №№ 17, 18, 24, 26 принадлежат двухфазной области $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu}$, образцы №№ 9, 19 – двухфазной области $\alpha + \text{InPd}$, образцы №№ 29, 40 – двухфазной области $\alpha + \eta'$. Трехфазное равновесие $\alpha + \eta' + \text{InPd}$ реализуется в сплавах №№ 10, 20, а равновесие $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \text{InPd}$ – в сплаве № 28 (рисунок 31).

Соединение InPd_3 , согласно результатам РФА, реализовалось только в двойном сплаве Pd77In23 (раздел 3.2). Растворимость меди в InPd_3 не установлена, однако, очевидно, что она не превышает 2 ат.%, поскольку при 3 ат.% Cu в сплавах №№ 15, 37 на соответствующей соединению InPd_3 изоконцентрате индия существует соединение InPd_2Cu с структурой VRh_2Sn (таблица 9).

Область гомогенности соединения InPd_2Cu в тройной системе установлена по результатам исследования 20 образцов (№№ 7, 8, 11–18, 24, 26–28, 30, 35–38, 42). Согласно данным МРСА (таблица 8), по мере увеличения концентрации меди область гомогенности фазы InPd_2Cu по индию расширяется от ~2 до ~4 ат.%. Максимальное содержание меди в фазе InPd_2Cu составляет ~29 ат.% (образцы №№ 26, 28). Кристаллическая структура соединения InPd_2Cu установлена по рентгенограммам однофазных образцов №№ 12, 13, 30 (раздел 3.3.1.3).

Трехфазные равновесия с участием соединения InPd_2Cu иллюстрируют микроструктура сплава № 28 (рисунок 34,а) и рентгенограммы образцов № 11 и № 14. Результаты МРСА образцов № 28 и № 11 (таблица 8) однозначно определяют конодные треугольники $\alpha + \text{InPd} + \text{InPd}_2\text{Cu}$ и $\text{InPd}_2\text{Cu} + \text{In}_3\text{Pd}_5 + \text{InPd}_2$ соответственно. В образце № 14, принадлежащем трехфазной области $\alpha + \beta + \text{InPd}_2\text{Cu}$ (рисунок 35), установлен состав только неупорядоченного α -твердого раствора. Стороны $\alpha + \beta$ и $\beta + \text{InPd}_2\text{Cu}$ конодного треугольника $\alpha + \beta + \text{InPd}_2\text{Cu}$ нанесены на изотермическое сечение в соответствии с конодами двухфазных равновесий $\alpha + \beta$ и $\beta + \text{InPd}_2\text{Cu}$, реализующихся в образцах № 32 и № 15 соответственно (таблица 8, рисунок 31). Составы β -фазы в этих двух образцах практически совпадают.

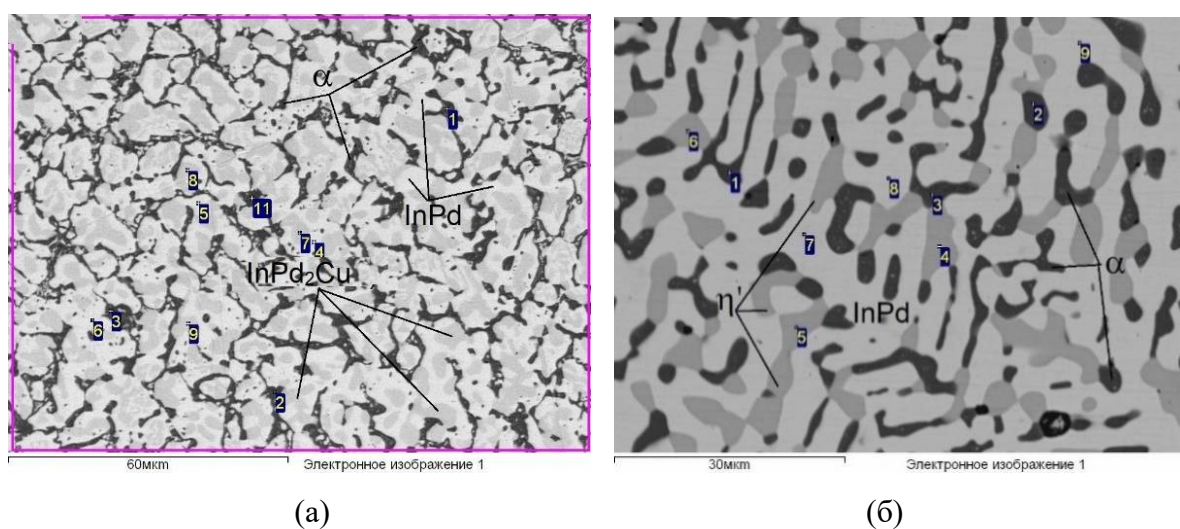


Рисунок 34. Микроструктуры сплавов № 28 – (а), № 10 – (б)

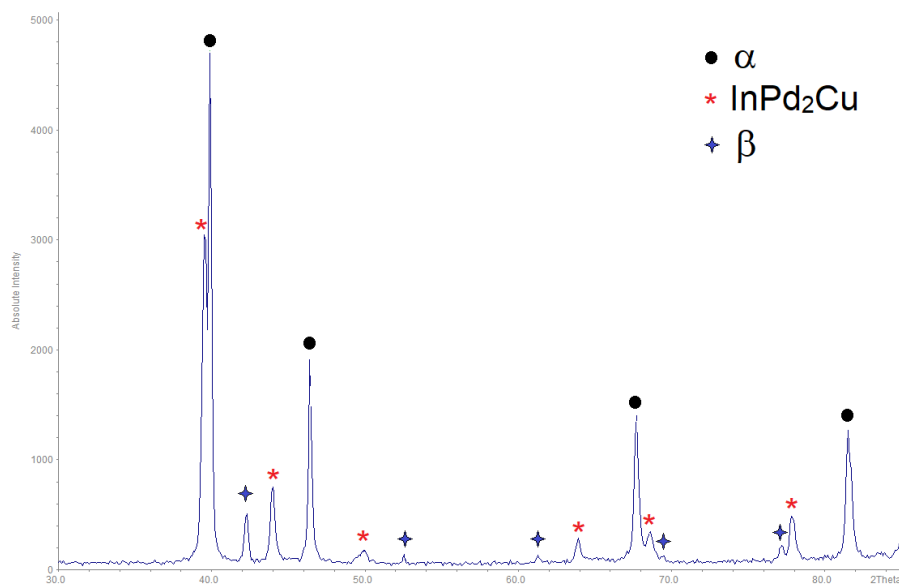


Рисунок 35. Рентгенограмма сплава № 14

Растворимость меди в двойных фазах InPd_2 и In_3Pd_5 при 500°C установлена по результатам МРСА трехфазного образца № 11. Она составляет ~ 3 и $\sim 1,5$ ат.% соответственно (таблица 8). В равновесных фазах InPd_2 и In_3Pd_5 двухфазных образцов №№ 42 ($\text{InPd}_2\text{Cu} + \text{InPd}_2$), № 6 ($\text{In}_3\text{Pd}_5 + \text{InPd}$) и № 7 ($\text{In}_3\text{Pd}_5 + \text{InPd}_2\text{Cu}$) содержание меди меньше.

Область гомогенности фазы InPd в тройной системе Pd-Cu-In при 500°C установлена по результатам исследования 11 образцов (№№ 1–3, 6, 8–10, 19, 20, 27, 28). Составы фазы и соответствующие этим составам параметры ее элементарной ячейки приведены в таблице 9, рентгенограмма образца № 1 из области гомогенности InPd – на рисунке 36.

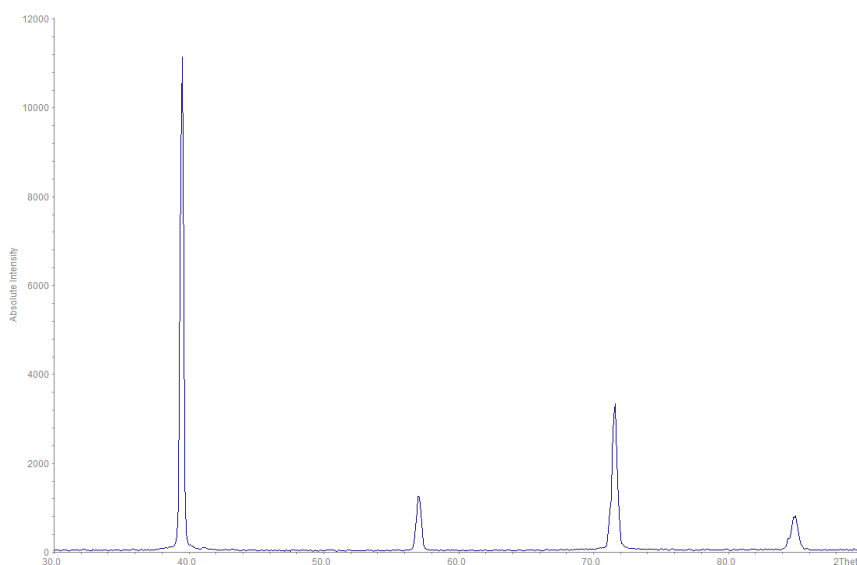


Рисунок 36. Рентгенограмма сплава № 1

Согласно данным РФА соединение InPd находится в двухфазных равновесиях с α -твердым раствором на основе меди (образцы №№ 9, 19) и фазами In_3Pd_5 (образец № 6), $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ (образцы № 8, 27) и η' (образец № 2). Как видно из таблицы 8, увеличение содержания меди в фазе происходит при одновременном снижении в ней концентрации индия до ~ 38 ат.%. Максимальное содержание меди в фазе InPd по результатам МРСА образцов №№ 8, 9, 19, 20, 28 составляет ~ 10 ат.%.

Конодные треугольники $\text{InPd} + \text{InPd}_2\text{Cu} + \alpha(\text{Cu})$, $\text{InPd} + \eta + \alpha(\text{Cu})$ и $\text{InPd} + \eta + \text{In}_3\text{Pd}_5$ на изотермическом сечении системы построены по результатам МРСА образцов №№ 3, 10 и 28. Микроструктура образца № 10 ($\text{InPd} + \eta + \alpha(\text{Cu})$) представлена на рисунке 34,б. Белая фаза соответствует InPd , серая – фазе η' , темно-серая – неупорядоченному твердому раствору на основе меди. Согласно данным РФА, равновесие $\text{InPd} + \eta + \alpha(\text{Cu})$ реализовалось и в сплаве № 20. Однако содержание соединения InPd в нем оказалось недостаточным для определения его состава с помощью МРСА. При этом, как видно из данных таблицы 8, фазы α и η' в

образцах № 10 и № 20 имеют одинаковый состав, следовательно, и состав фазы InPd в них должен быть идентичным.

Положение конодного треугольника InPd + InPd₂Cu + In₃Pd₅ однозначно определяют коноды двухфазных равновесий, реализующихся в сплавах № 8 и № 6 (рисунок 31).

Максимальная растворимость меди в соединении In₃Pd₂ составляет ~5 ат.%. Она установлена по результатам исследования образцов № 3 и № 4, принадлежащих, соответственно, трехфазной InPd + η' + In₃Pd₂ и двухфазной η' + In₃Pd₂ областям. Рентгенограмма образца № 3 приведена на рисунке 37. Согласно данным таблицы 8 состав фазы In₃Pd₂ в образцах № 3 и № 4 практически одинаков.

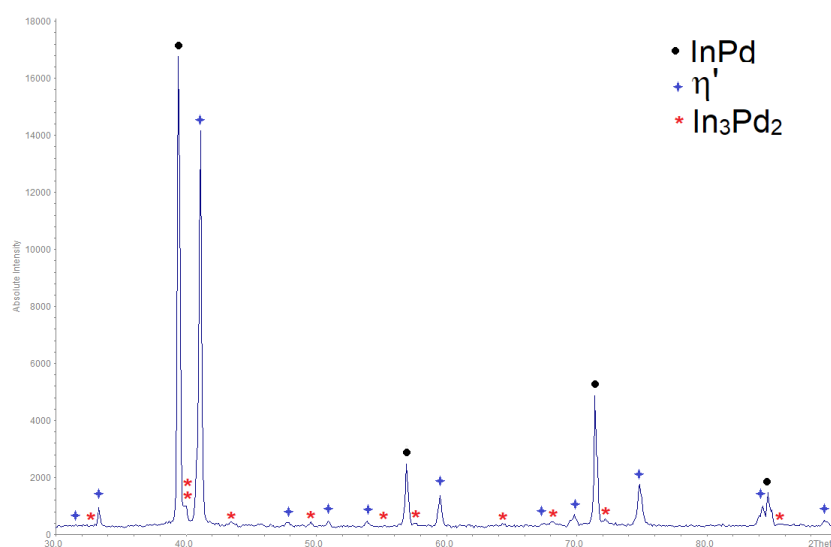


Рисунок 37. Рентгенограмма сплава № 3

Область гомогенности фазы η' с структурой типа Ni₂In, проникающей в тройную систему из граничной двойной системы Cu–In, нанесена на изотермическое сечение по результатам МРСА и РФА сплавов №№ 2–5, 10, 20, 29, 39, 40. Составы фазы представлены в таблице 8, а параметры элементарной ячейки – в таблице 9. Из таблицы 8 и рисунка 32 видно, что область гомогенности фазы η' заметно расширяется при добавлении палладия и при ~10 ат.% Pd составляет ~6 ат.% по индию (в двойной системе Cu–In область гомогенности фазы η' ~2 ат.% In). Максимальное содержание палладия в η'-фазе (~17 ат.%) отмечалось в образце № 3.

Таблица 8. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Cu–In, отожженных при 500°C

№	Средний состав по МРСА, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	Pd	Cu	In		Pd	Cu	In
1	52	4	44	InPd	51,8	4,1	44,0
2	40	15	45	η'	17,0	48,1	34,9
				InPd	47,8	3,5	48,7

3	31	24	45	η'	16,9	43,3	39,8
				InPd	45,5	4,1	50,4
				In ₃ Pd ₂	39,3	4,4	56,3
4	21	36	43	η'	16,2	44,1	39,7
				In ₃ Pd ₂	38,9	5,3	55,8
5	10	51	39	η'	9,8	50,8	39,4
6	57	4	39	In ₃ Pd ₅	63,7	0,4	35,9
				InPd	56,3	4,5	39,2
7	61	4	35	InPd ₂ Cu	52,5	22,0	25,5
				In ₃ Pd ₅	62,9	0,6	36,5
8	52	13	35	InPd ₂ Cu	52,1	21,3	26,6
				InPd	50,4	9,2	40,4
9	42	23	35	$\alpha^{(a)}$	4,6	92,6	2,8
				InPd	49,8	7,7	42,5
10	32	32	36	α	0,8	95,8	3,4
				η'	16,9	47,3	35,8
				InPd	47,2	5,4	47,4
11	65	2	33	InPd ₂ Cu	55,9	19,7	24,4
				InPd ₂	65,2	2,9	31,9
				In ₃ Pd ₅	63,9	1,6	34,5
12	71	4	25	InPd ₂ Cu	71,1	4,2	24,7
13	65	10	25	InPd ₂ Cu	65,3	9,5	25,2
14	76	9	15	α	77,0	9,5	13,5
				$\beta^{(a)}$	—	—	—
				InPd ₂ Cu ^(a)	—	—	—
15	63	23	14	β	50,9	41,7	7,4
				InPd ₂ Cu ⁽⁶⁾	75,7	2,8	21,5
16	55	29	16	$\beta^{(6)}$	51,4	41,5	7,1
				InPd ₂ Cu	59,8	19,4	20,8
17	45	40	15	α	22,3	77,7	0,0
				InPd ₂ Cu	53,7	24,6	22,7
18	34	50	16	α	5,7	93,3	1,0
				InPd ₂ Cu	48,7	28,5	22,8
19	19	65	16	α	1,1	98,5	0,4
				InPd	46,8	10,5	42,7
20	13	70	17	α	0,6	95,6	3,8
				η'	16,3	48,5	35,2
				InPd ^(a)	—	—	—
21	39	59	2	α	32,8	67,1	0,1
				β	46,9	46,2	6,9
22	40	60	0	β	40,4	59,6	0,0

23	37	60	3	α	31,5	67,9	0,6
				β	46,7	45,9	7,4
24	17	79	4	α	11,6	88,3	0,1
				InPd ₂ Cu	48,3	28,8	22,9
25	11	89	0	α	11,2	88,8	0,0
26	15	82	3	α	8,4	91,6	0,0
				InPd ₂ Cu	47,3	28,6	24,1
27	51	24	25	InPd ₂ Cu	50,9	24,1	25,0
				InPd ^(a)	—	—	—
28	32	48	20	α	2,5	97,1	0,4
				InPd ₂ Cu	47,5	28,5	24,0
				InPd	50,9	9,6	39,5
29	6	70	24	α	0,3	92,4	7,3
				η'	9,5	57,2	33,3
30	61	15	24	InPd ₂ Cu	60,5	15,2	24,3
31	73	18	9	$\beta^{(6)}$	58,0	34,4	7,6
				α	74,3	16,3	9,4
32	62	28	10	$\beta^{(6)}$	55,7	36,8	7,5
				α	75,7	12,7	11,6
33	58	37	5	α	65,4	30,7	3,9
				β	55,2	38,6	6,2
34	51	46	3	β	50,8	46,3	2,9
35	70	8	22	InPd ₂ Cu	71,7	4,7	23,6
				$\beta^{(6)}$	—	—	—
36	66	11	23	InPd ₂ Cu	67,2	9,0	23,8
				$\beta^{(6)}$	—	—	—
37	72	7	21	InPd ₂ Cu	73,5	3,1	23,4
				$\beta^{(6)}$	—	—	—
38	67	11	22	InPd ₂ Cu	68,1	9,2	22,7
				$\beta^{(6)}$	—	—	—
39	1	65	34	η'	1,4	65,1	33,5
40	3	65	32	α	0,3	89,9	9,8
				η'	3,4	63,8	32,8
41	77	0	23	α	80,8	0	19,2
				InPd ₃	76,2	0	23,8
42	67	4	29	InPd ₃	67,6	7,2	25,2
				InPd ₂	68,4	0,0	31,6

^(a) количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава

⁽⁶⁾ выделения фазы малы для определения ее точного состава

Таблица 9. Результаты РФА сплавов системы Pd–Cu–In, отожженных при 500°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Cu	In	a	b	c
1	InPd	CsCl	51,8	4,1	44,0	3,2269(4)	–	–
2	η'	Ni ₂ In	17,0	48,1	34,9	4,367(3)	–	5,346(1)
	InPd	CsCl	47,8	3,5	48,7	3,2421(7)	–	–
3	η'	Ni ₂ In	16,9	43,3	39,8	4,388(2)	–	5,384(2)
	InPd	CsCl	45,5	4,1	50,4	3,2315(5)	–	–
	In ₃ Pd ₂	Al ₃ Ni ₂	39,3	4,4	56,3	4,529(2)	–	5,503(2)
4	η'	Ni ₂ In	16,2	44,1	39,7	4,387(1)	–	5,382(1)
	In ₃ Pd ₂	Al ₃ Ni ₂	38,9	5,3	55,8	4,525(1)	–	5,499(1)
5	η'	Ni ₂ In	9,6	50,8	39,6	4,348(3)	–	5,331(1)
6	In ₃ Pd ₅ ^(a)	Ge ₃ Rh ₅	63,7	0,4	35,9	–	–	–
	InPd	CsCl	56,3	4,5	39,2	3,2095(6)	–	–
7	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	52,5	22,0	25,5	4,1036(9)	–	7,174(2)
	In ₃ Pd ₅	Ge ₃ Rh ₅	62,9	0,6	36,5	11,068(3)	5,583(3)	4,275(2)
8	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	52,1	21,3	26,6	4,0893(1)	–	7,210(2)
	InPd	CsCl	50,4	9,2	40,4	3,217(1)	–	–
9	α	Cu	4,6	92,6	2,8	3,617(1)	–	–
	InPd	CsCl	49,8	7,7	42,5	3,2391(8)	–	–
10	α	Cu	0,8	95,8	3,4	3,6296(7)	–	–
	η'	Ni ₂ In	16,9	47,3	35,8	4,365(1)	–	5,343(1)
	InPd	CsCl	47,2	5,4	47,4	3,2401(3)	–	–
11	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	55,9	19,7	24,4	4,1121(8)	–	7,1828(2)
	InPd ₂ ^(a)	Co ₂ Si	65,2	2,9	31,9	–	–	–
	In ₃ Pd ₅	Ge ₃ Rh ₅	63,9	1,6	34,5	11,019(6)	5,595(3)	4,236(2)
12	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	71,1	4,2	24,7	4,1229(5)	–	7,310(1)
13	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	65,3	9,5	25,2	4,1223(6)	–	7,2328(9)
14	β	CsCl	52,0	41,1	6,9	3,0224(4)	–	–
	α	Cu	77,0	9,5	13,5	3,9116(6)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	75,1	2,8	22,1	4,1159(7)	–	7,316(2)
15	β	CsCl	50,9	41,7	7,4	3,0182(9)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	75,7	2,8	21,5	4,1188(4)	–	7,2628(9)
16	β	CsCl	51,4	41,5	7,1	3,0143(5)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	59,8	19,4	20,8	4,1301(8)	–	7,004(2)
17	α	Cu	22,3	77,7	0,0	3,6743(4)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	53,7	24,6	22,7	4,1066(6)	–	7,102(2)
18	α	Cu	5,7	93,3	1,0	3,6214(7)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	48,7	28,5	22,8	4,0807(7)	–	7,220(2)
19	α	Cu	1,1	98,5	0,4	3,617(1)	–	–

	InPd	CsCl	46,8	10,5	42,7	3,2083(8)	—	—
20	α	Cu	0,6	95,6	3,8	3,6305(5)	—	—
	η'	Ni ₂ In	16,3	48,5	35,2	4,370(1)	—	5,361(3)
	InPd	CsCl	45,7	9,4	44,9	3,2385(5)	—	—
21	α	Cu	32,8	67,1	0,1	3,705(1)	—	—
	β	CsCl	46,9	46,2	6,9	2,9862(3)	—	—
22	β	CsCl	40,4	59,6	0,0	2,9574(4)	—	—
23	α	Cu	31,5	67,9	0,6	3,7009(2)	—	—
	β	CsCl	46,7	45,9	7,4	3,0091(5)	—	—
24	α	Cu	11,6	88,3	0,1	3,6271(4)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	48,3	28,8	22,9	4,0922(3)	—	7,1484(6)
25	α	Cu	11,2	88,8	0,0	3,6615(9)	—	—
26	α	Cu	8,4	91,6	0,0	3,6304(6)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	47,3	28,6	24,1	4,0930(6)	—	7,178(1)
27	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	50,9	24,1	25,0	4,0931(4)	—	7,2086(7)
	InPd ^(a)	CsCl	—	—	—	3,2087(3)	—	—
28	α	Cu	2,5	97,1	0,4	3,6201(1)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	47,5	28,5	24,0	4,0827(5)	—	7,224(1)
	InPd	CsCl	50,9	9,6	39,5	3,2065(7)	—	—
29	α	Cu	0,3	92,4	7,3	3,6311(4)	—	—
	η'	Ni ₂ In	9,5	57,2	33,3	4,369(2)	—	5,3535(7)
30	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	60,5	15,2	24,3	4,1246(2)	—	7,2020(5)
31	β	CsCl	58,0	34,4	7,6	3,0202(7)	—	—
	α	Cu	74,3	16,3	9,4	3,8863(4)	—	—
33	α	Cu	65,4	30,7	3,9	3,8218(4)	—	—
	β	CsCl	55,2	38,6	6,2	3,0104(2)	—	—
34	β	CsCl	50,8	46,3	2,9	2,9881(3)	—	—
35	β	Cu	57,2	31,8	11,0	3,018(1)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	71,7	4,7	23,6	4,1247(7)	—	7,2616(7)
37	β	Cu	66,3	18,3	15,4	3,0237(9)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	73,5	3,1	23,4	4,1151(4)	—	7,3064(7)
39	η'	Ni ₂ In	1,4	65,1	33,5	4,289(3)	—	5,214(4)
41	$\alpha^{(a)}$	Cu	80,8	0	19,2	—	—	—
	InPd ₃	AuCu/ Al ₃ Zr	76,2	0	23,8	2,8606(6)/ 4,0455	—	3,8172(9)/ 15,2628
42	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	67,6	7,2	25,2	4,1263(8)	—	7,2880(2)
	InPd ₂	Co ₂ Si	68,4	0,0	31,6	8,190(3)	5,601(6)	4,221(2)

^(a) интенсивность пиков недостаточна для определения параметров решетки

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

Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 800°C представлено на рисунке 38.

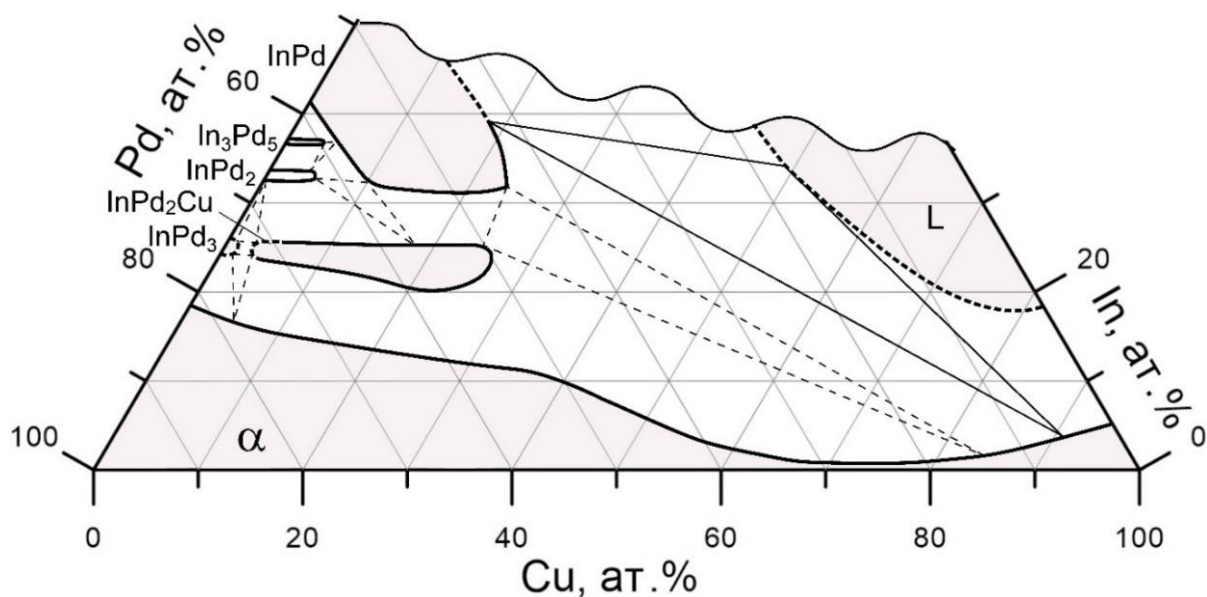


Рисунок 38. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–In при 800°C

Видно, что растворимость индия в ГЦК-твёрдом растворе (α -фазе) при добавлении меди проходит через минимум.

Как и при 500°C, соединение InPd_2Cu появляется на изотермическом сечении при 3 ат.% Cu и распространяется по изоконцентрате индия до ~26 ат.% Cu. По мере увеличения содержания меди область гомогенности фазы на основе соединения InPd_2Cu расширяется по индию от ~2 до ~5 ат.%.

Соединение InPd растворяет ~24 ат.% Cu. Область его гомогенности направлена к эквиатомному составу системы Pd–Cu.

Растворимость меди в InPd_3 составляет не более 2 ат.%, в InPd_2 – ~4 ат.%, в In_3Pd_5 – ~3 ат.%.

При содержании индия более 18 ат.% со стороны Cu–In в равновесиях участвует жидкая фаза.

Область существования α -твёрдого раствора на основе ГЦК-компонентов в системе Pd–Cu–In при 800°C построена по результатам исследования 8 образцов (№№ 3, 9, 14–19). Результаты МРСА этих сплавов представлены на рисунке 39 и в таблице 10. Сплавы №№ 15–18 принадлежат двухфазной области $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu}$. В сплаве № 19 реализовалось равновесие $\alpha + \text{InPd}$ (рисунок 39), в сплавах № 3 и № 9 в равновесии с ГЦК-твёрдым раствором и соединением InPd находится жидкость. Наименьшее содержание индия в α -фазе (~1 ат.%) отмечалось при

68 ат.% Cu (образец № 17). При 78 ат.% Cu оно составляло 1,6 ат.% (образец № 18), при ~85 ат.% Cu – 2,5 ат.% (образец № 19), при 90 ат.% Cu – ~5 ат.% In (образцы №№ 9, 3).

Область гомогенности соединения InPd_2Cu нанесена на изотермическое сечение системы Pd–Cu–In по результатам исследования образцов №№ 7, 8, 12–18. При содержании меди от 3 до 8 ат.% границы фазы нанесены пунктиром, исходя из предположения, что как и при 500°C, фаза InPd_2Cu появляется на соответствующей изоконцентрате индия уже при 3 ат.% Cu. Из рисунка 39 видно, что область гомогенности InPd_2Cu расширяется при добавлении меди. Соединение InPd_2Cu кристаллизуется в структурном типе VRh_2Sn , сверхструктурные линии которого отмечены на рентгенограмме двухфазного образца № 17 (рисунок 40) черными точками. Максимальное содержания меди в фазе InPd_2Cu установлено по результатам исследования образца № 18 и составляет ~26 ат.%.

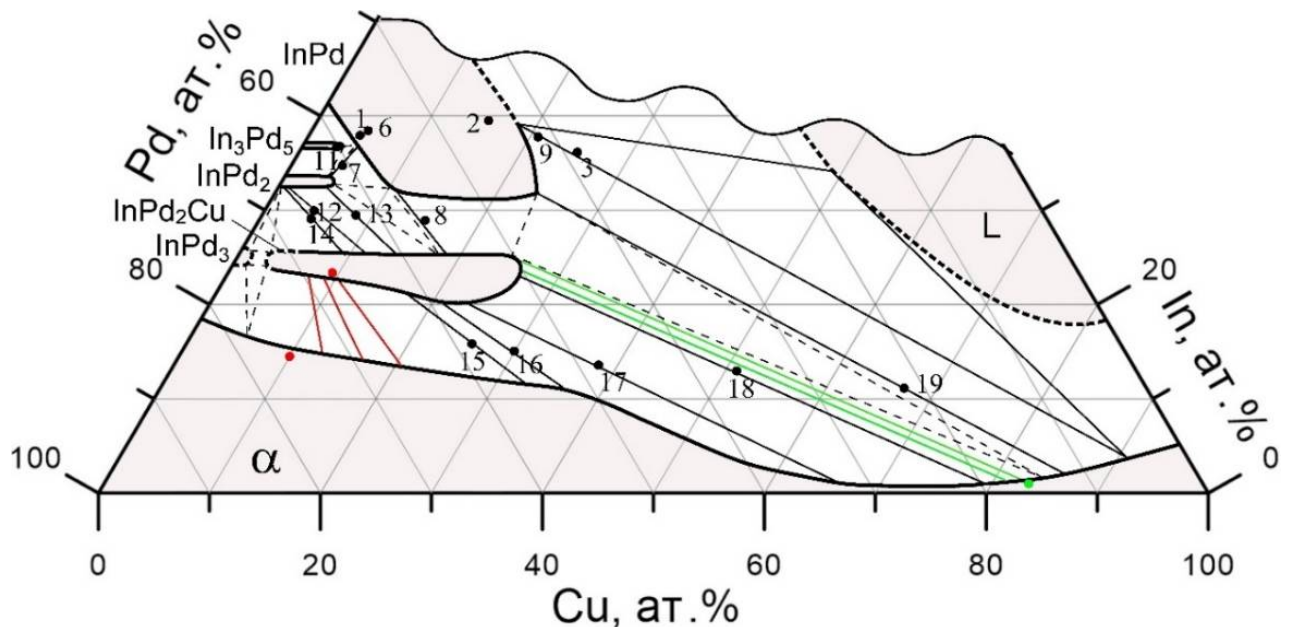


Рисунок 39. Часть изотермического сечения системы Pd–Cu–In при 800°C с конодами

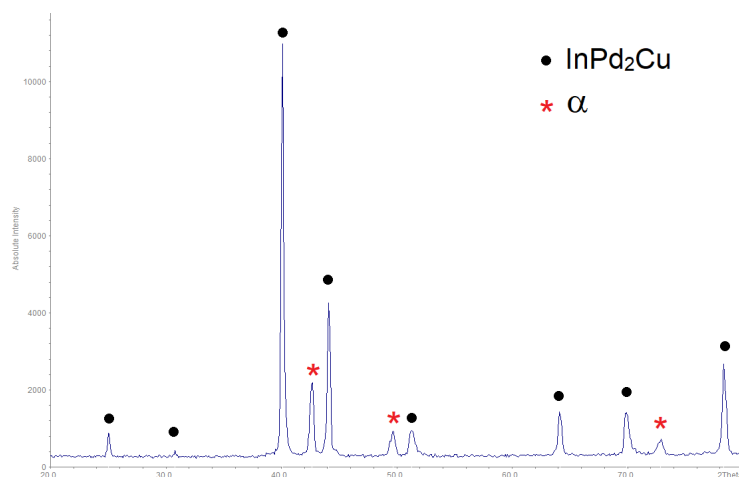


Рисунок 40. Рентгенограмма сплава № 17

Следует отметить, что несколько конод двухфазной области $\text{InPd}_2\text{Cu} + \alpha$ были получены при дополнительном исследовании образцов № 14 и № 19. Данные образцы в процессе отжига при 800°C уменьшили свою массу на 7 и 11 мас.% соответственно, и в их приповерхностных зонах реализовались равновесия, отличные от равновесий, установившихся в центральной части образцов. При движении от поверхности к центру в получившихся диффузионных зонах последовательно реализовались (рисунок 41,а, и 41,б) α -твердый раствор на основе ГЦК компонентов (темная фаза), а затем двухфазное равновесие α -твердого раствора с соединением InPd_2Cu (светлая фаза). Коноды, соответствующие этому двухфазному равновесию, показаны на рисунке 38 красным цветом (образец № 14) и зеленым цветом (образец № 19). Видно, что их положение хорошо согласуется с положением конод, полученных при исследовании равновесных сплавов №№ 15–19.

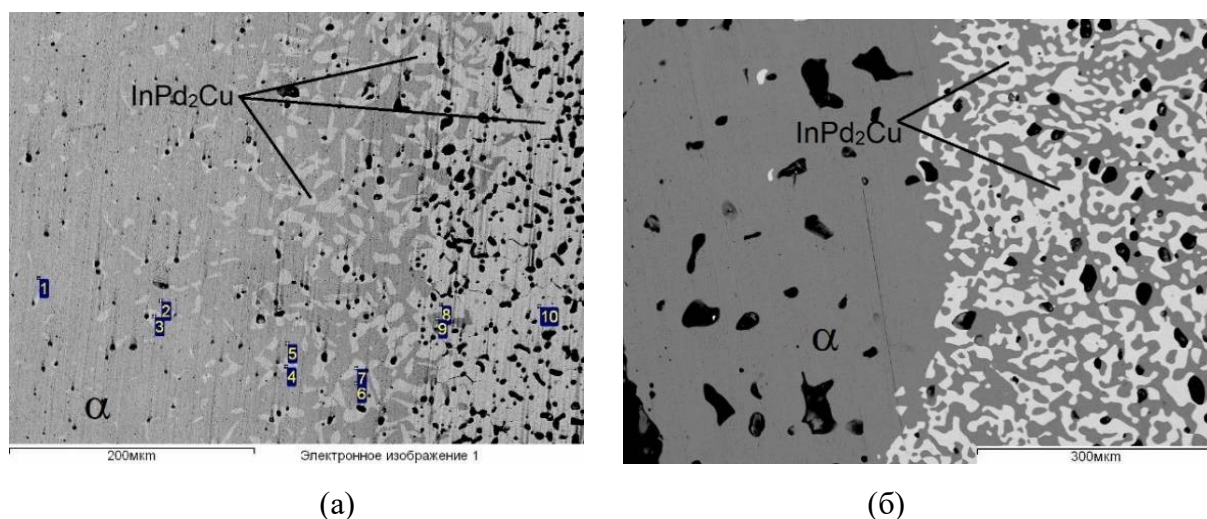


Рисунок 41. Микроструктура приповерхностных зон сплавов № 14 – (а), № 19 – (б)

Присутствие соединения InPd_2 отмечалось в образцах №№ 7, 12, 13, 14. Равновесие данного соединения с InPd_2Cu иллюстрирует микроструктура сплава № 14 (рисунок 42,а). Результаты исследования образцов №№ 7, 12, 13, 14 микрорентгеноспектральным и рентгенофазовым методами анализа показывают, что растворимость меди в соединении InPd_2 с структурой Co_2Si составляет ~4 ат.% (таблицы 10, 11).

Соединение In_3Pd_5 реализовалось только в сплаве № 11. Согласно РФА данный сплав однофазный и в нем содержится ~3 ат.% Cu. По-видимому, такое содержание соответствует максимальной растворимости меди в In_3Pd_5 , поскольку, как видно из рисунка 39 и таблицы 10, при той же концентрации индия (~36 ат.%), но при 5 ат.% Cu на изотермическом сечении присутствует уже соединение InPd (образец № 7).

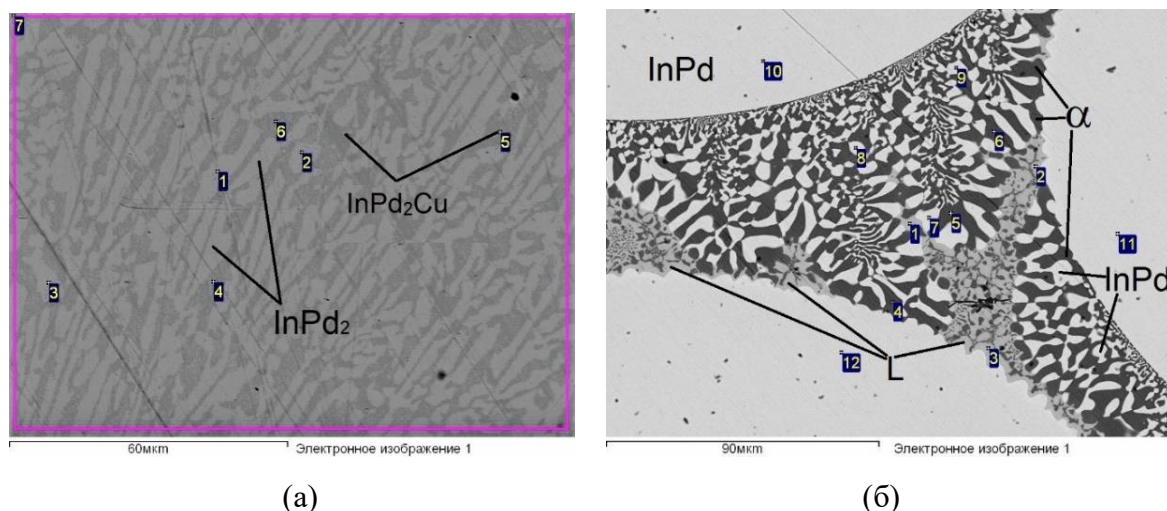


Рисунок 42. Микроструктуры образцов № 14 (а), № 3 (б)

Составы однофазных (№№ 1, 2, 6), двухфазных (№№ 7, 8, 19) и трехфазных (№№ 3, 9) образцов однозначно указывают на направленность фазы InPd к эквиатомному составу системы Pd–Cu (таблица 10, рисунок 39). Максимальная растворимость меди в фазе InPd зафиксирована при исследовании образца № 19 и составляет ~24 ат.%. В трехфазных образцах №№ 3, 9 в равновесии с соединением InPd находятся α -твердый раствор и жидкость. Микроструктура образца № 3 показана на рисунке 42,б.

Область расплава на изотермическом треугольнике построена по данным о существовании расплава в двойных системах Pd–In и Cu–In и по результатам МРСА закристаллизовавшейся жидкой фазы, присутствовавшей в образцах № 3 и № 9.

Таблица 10. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Cu–In, отожженных при 800°C

№	Средний состав по МРСА, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	Pd	Cu	In		Pd	Cu	In
1	58	4	38	InPd	58,0	4,4	37,6
2	45	15	40	InPd	45,0	15,5	39,5
3	40	25	35	α	4,6	90,8	4,5
				L ^(a)	16,7	49,2	34,1
				InPd	42,8	18,2	39,0
6	56	5	39	InPd	56,4	5,0	38,6
7	61	5	33	InPd ₂	62,3	4,0	33,7
				InPd	59,1	5,4	35,5
8	55	16	29	InPd ₂ Cu	55,9	18,2	25,9
				InPd ₂	55,9	9,7	34,4
9	44	21	35	α	4,7	90,4	4,9
				L ^(a)	18,0	64,0	18,0

				InPd	44,8	18,7	36,5
11	60	3	37	In ₃ Pd ₅	60,2	3,0	36,8
12	65	4	31	InPd ₂ Cu	62,7	12,1	25,2
				InPd ₂	66,7	0,9	32,4
13	61	9	30	InPd ₂ Cu	60,5	14,2	25,3
				InPd ₂	62,0	4,0	34,0
14	70	10	20	InPd ₂ Cu	65,5	9,4	25,1
				InPd ₂	66,8	0,1	33,1
15	59	26	15	α	55,0	33,5	11,5
				InPd ₂ Cu	62,1	16,2	21,7
16	55	30	15	α	52,6	36,0	11,4
				InPd ₂ Cu	60,0	21,0	20,0
17	46	39	15	α	32,9	68,0	1,1
				InPd ₂ Cu	56,9	23,1	20,0
18	36	51	13	α	20,3	78,1	1,6
				InPd ₂ Cu	51,5	24,9	23,6
19	32	56	12	α	12,5	85,0	2,5
				InPd	44,5	23,7	31,8

(a) закристаллизовавшаяся жидкость

Таблица 11. Результаты РФА сплавов системы Pd–Cu–In, отожженных при 800°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Cu	In	a	b	c
2	InPd	CsCl	45,0	15,5	39,5	3,1892(3)	–	–
3	α	Cu	4,6	90,8	4,5	3,6555(3)	–	–
	L	–	16,7	49,2	34,1	–	–	–
	InPd	CsCl	42,8	18,2	39,0	3,1799(7)	–	–
8	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	55,9	18,2	25,9	4,1119(7)	–	7,189(2)
	InPd	CsCl	55,9	9,7	34,4	3,2058(7)	–	–
9	α	Cu	4,7	90,4	4,9	3,6537(6)	–	–
	L ^(a)	–	18,0	64,0	18,0	–	–	–
	InPd	CsCl	44,8	18,7	36,5	3,1786(7)	–	–
11	In ₃ Pd ₅	Ge ₃ Rh ₅	60,2	3,0	36,8	11,017(8)	5,589(4)	4,231(3)
12	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	62,7	12,1	25,2	4,1229(5)	–	7,310(1)
	InPd ₂	Co ₂ Si	66,7	0,9	32,4	8,207(2)	5,604(2)	4,219(1)
13	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	60,5	14,2	25,3	4,1230(8)	–	7,2360(2)
	InPd ₂	Co ₂ Si	62,0	4,0	34,0	8,073(2)	5,597(1)	4,239(1)
15	α	Cu	55,0	33,5	11,5	3,890(2)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	62,1	16,2	21,7	4,1267(7)	–	7,228(1)
16	α	Cu	52,6	36,0	11,4	3,6935(9)	–	–

	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	60,0	21,0	20,0	4,1169(4)	—	7,104(1)
17	α	Cu	32,9	68,0	1,1	3,6694(9)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	56,9	23,1	20,0	4,1040(6)	—	7,108(3)
18	α	Cu	20,3	78,1	1,6	3,6574(4)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	51,5	24,9	23,6	4,1009(5)	—	7,144(1)

^(a) закристаллизовавшаяся жидкость

3.3.1.3. Структура фазы InPd₂Cu

Как показали результаты микрорентгеноспектрального анализа, в тройной системе Pd–Cu–In вдоль изоконцентраты индия ~25 ат.% реализуется довольно протяженная область гомогенности фазы, состав которой можно описать формулой In(Pd_{1-x}Cu_x)₃. Поскольку в граничной двойной системе Pd–In при этом содержании индия существует соединение InPd₃, естественно было предположить, что область существования фазы In(Pd_{1-x}Cu_x)₃ является твердым раствором на основе двойного соединения InPd₃. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение, в настоящей работе были проведены дополнительные исследования структуры сплавов, содержащих фазы InPd₃ и In(Pd_{1-x}Cu_x)₃. В таблице 12 приведены результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа этих сплавов, а также кристаллографические параметры *a* и *c* и отношение *c/a* фаз InPd₃ и In(Pd_{1-x}Cu_x)₃ для их гранецентрированной тетрагональной субъячейки.

Таблица 12. Результаты исследования сплавов, содержащих фазу In(Pd_{1-x}Cu_x)₃

№	<i>t</i> , °C	Фазовый состав образца	Состав фазы, ат. %			Параметры субъячейки фазы, Å		<i>c/a</i>
			Pd	Cu	In	<i>a</i>	<i>c</i>	
41	500	InPd ₃ + α	76,2	0	23,8	4,0455	3,8172	0,944
14	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ + α + β	75,1	2,8	22,1	4,1159	3,658	0,889
15	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ + β	75,7	2,8	21,5	4,1188	3,6314	0,882
37	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ + β	73,5	3,1	23,4	4,1151	3,6532	0,888
12	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃	71,1	4,2	24,7	4,1229	3,655	0,887
35	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ + β	71,7	4,7	23,6	4,1247	3,6308	0,880
42	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ +InPd ₂	67,6	7,2	25,2	4,1263	3,644	0,883
13	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃	65,3	9,5	25,2	4,1223	3,6164	0,877
12	800	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ +InPd ₂	62,7	12,1	25,2	4,1229	3,655	0,887
13	800	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ +InPd ₂	60,5	14,2	25,3	4,1230	3,618	0,878
30	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃	60,5	15,2	24,3	4,1246	3,601	0,873
15	800	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ + α	62,1	16,2	21,7	4,1267	3,614	0,876
8	800	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ +InPd	55,9	18,2	25,9	4,1119	3,5945	0,874
11	500	In(Pd _{1-x} Cu _x) ₃ +In ₃ Pd ₅ +InPd ₂	55,9	19,7	24,4	4,1121	3,5914	0,873

16	800	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	59,0	21,0	20,0	4,1169	3,552	0,863
8	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ и InPd	52,1	21,3	26,6	4,0893	3,605	0,882
7	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \text{In}_3\text{Pd}_5$	52,5	22	25,5	4,1036	3,587	0,874
17	800	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	56,9	23,1	20,0	4,1040	3,554	0,866
27	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \text{InPd}$	50,9	24,1	25	4,0931	3,6043	0,881
17	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	53,7	24,6	22,7	4,1066	3,551	0,865
18	800	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	51,5	24,9	23,6	4,1009	3,572	0,871
18	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	49,7	26,5	23,8	4,0807	3,61	0,885
28	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha + \text{InPd}$	47,5	28,5	24	4,0827	3,612	0,885
26	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	47,3	28,6	24,1	4,0930	3,589	0,877
24	500	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3 + \alpha$	48,3	28,8	22,9	4,0922	3,5892	0,877

Зависимость отношения параметров субъячейки c/a от концентрации меди в фазах InPd_3 и $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ показана на рисунке 43. Видно, что отношение c/a в соединении InPd_3 равно $\sim 0,94$, а в фазе $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ при содержании меди от 3 до 29 ат.% – $0,86 \div 0,89$ (небольшие изменение, по-видимому, связаны с различным содержанием индия в фазе). Заметное различие отношения c/a фаз InPd_3 и $(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{In}$, по всей видимости, свидетельствует о том, что эти фазы имеют разные кристаллические структуры; по отношению c/a структура $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ соответствует высокотемпературной модификации соединения InPd_3 , кристаллизующегося в структурном типе Al_3Ti (рисунок 9,а).

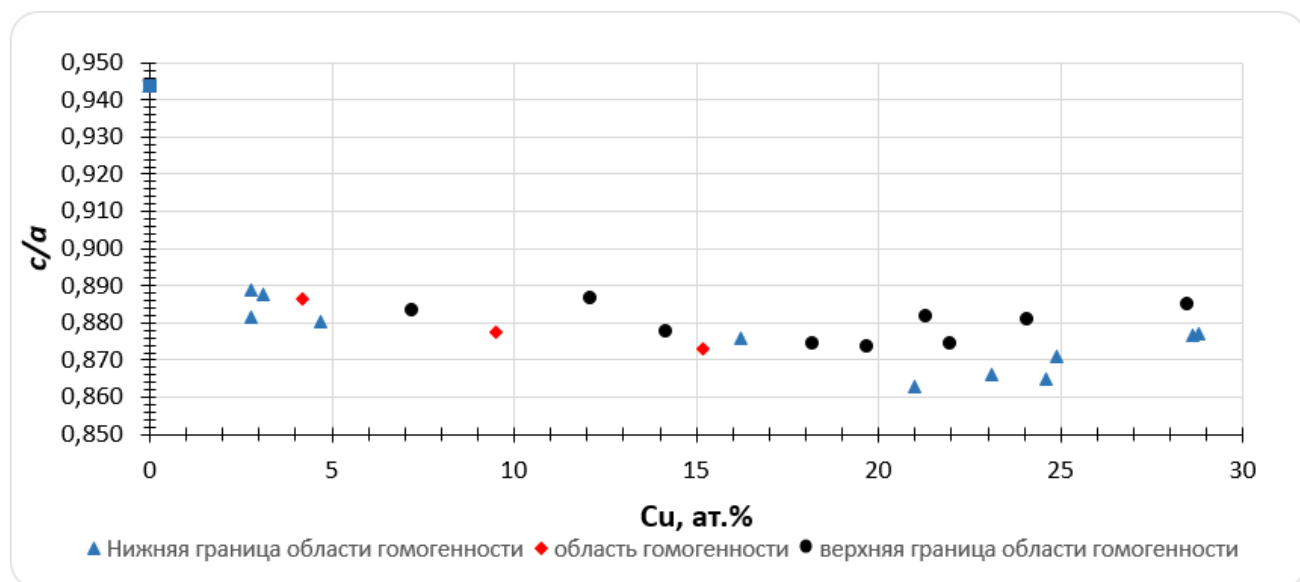
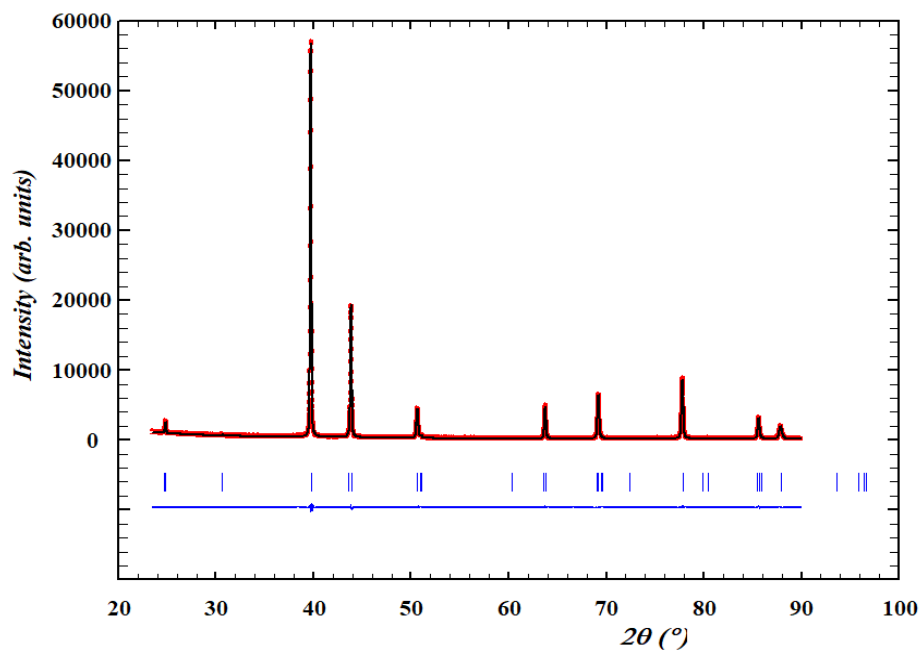
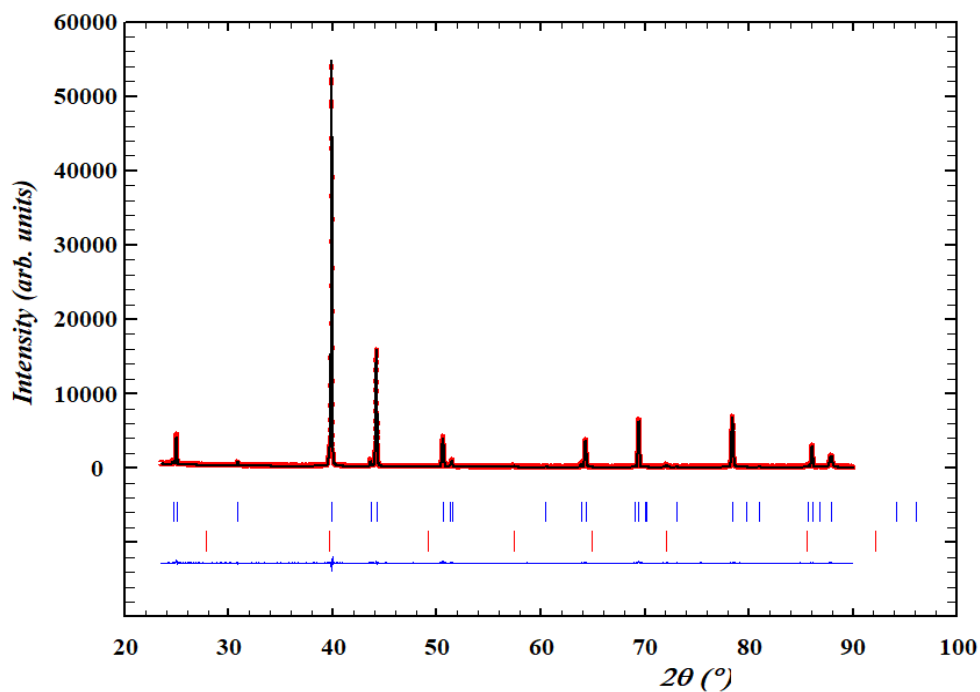


Рисунок 43. Зависимость отношения c/a фаз с содержанием In 25 ат.% от содержания меди

Уточнение структуры фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ проводили методом Ритвельда по рентгенограммам образцов состава $\text{Pd}_{61}\text{Cu}_{15}\text{In}_{24}$ и $\text{Pd}_{51}\text{Cu}_{24}\text{In}_{25}$. Результаты уточнения представлены на рисунках 44,а, 44,б и в таблице 13.



(a)



(б)

Рисунок 44. Результаты уточнения структуры фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$ методом Ритвельда: (а) — для сплава состава $\text{Pd}_{61}\text{Cu}_{15}\text{In}_{24}$; (б), для сплава состава $\text{Pd}_{51}\text{Cu}_{24}\text{In}_{25}$

Полученные результаты показывают, что позиция $4d$ в структуре Al_3Ti содержит атомы одного элемента – палладия. Медь замещает палладий только в одной из двух кристаллографических позиций – $2b$. При составе $Pd_{51}Cu_{24}In_{25}$, близком к стехиометрии Pd_2CuIn , позиция $2b$ почти полностью заселена атомами меди. Таким образом, кристаллографические позиции $2b$ и $4d$, занятые в структуре Al_3Ti атомами одного типа, в соединении $In(Pd_{1-x}Cu_x)_3$ оказываются занятыми различными атомами. Такое заселение кристаллографических позиций, в котором позиции $2b$ и $4d$ заняты атомами разного типа, соответствует структурному типу VRh_2Sn [104], производному от структурного типа Al_3Ti . Полученные факторы достоверности R_p , R_{wp} , χ^2 , R_B и $R(F)$ (таблица 13) свидетельствуют о правильном выборе структуры соединения $In(Pd_{1-x}Cu_x)_3$, формулу которого, в соответствии со структурным прототипом, следует записывать как $InPd_2Cu$.

Параметры элементарной ячейки фазы $InPd_2Cu$, полученные в процессе утонения структуры методом Ритвельда, составляют $4,1246\text{\AA}$ (a) и $7,2020\text{\AA}$ (c) для состава $Pd_{61}Cu_{15}In_{24}$ и $4,0931\text{\AA}$ (a) и $7,2086\text{\AA}$ (c) для состава $Pd_{51}Cu_{24}In_{25}$. Видно, что по мере увеличения содержания меди в фазе параметр a ее кристаллической решетки уменьшается, а параметр c увеличивается.

Таблица 13 Результаты уточнения методом Ритвельда (сплавы №30 и №27)

	Образец № 30	Образец № 27
Состав фазы $InPd_2Cu$	$Pd_{61}Cu_{15}In_{24}$	$Pd_{51}Cu_{24}In_{25}$
Структ. тип/ простр. группа	$Al_3Ti / I4/mmm$	$Al_3Ti / I4/mmm$
Параметры ячейки, $\text{\AA}$	$a=4,1246(2)$ $c=7,2020(5)$	$a=4,0931(4)$ $c=7,2086(7)$
Заселенность позиции (%) / B_{iso}	$2a$ In 100(4) / 0,93 $2b$ Cu60(1), Pd 40(6) / 1,06(1) $4d$ Pd100(3) / 0,82(1)	$2a$ In 100(3) / 1,25 $2b$ Cu100(2) / 1,26(1) $4d$ Pd100(3) / 1,17(1)
R_p / R_{wp} χ^2	0,028 / 0,04 1,17	0,0516 / 0,0645 1,12
R_B / $R(F)$	0,0063 / 0,0095	0,0075 / 0,0089

3.3.2. Система $Pd-Ag-In$

Для исследования фазовых равновесий в системе $Pd-Ag-In$ было синтезировано 37 сплавов. Составы образцов для исследования представлены на рисунке 45. При 500°C исследовали 22 сплава, при 800°C – 15 сплавов.

По результатам исследования сплавов системы $Pd-Ag-In$ комплексом методов физико-химического анализа построены изотермические сечения системы при 500 и 800°C .

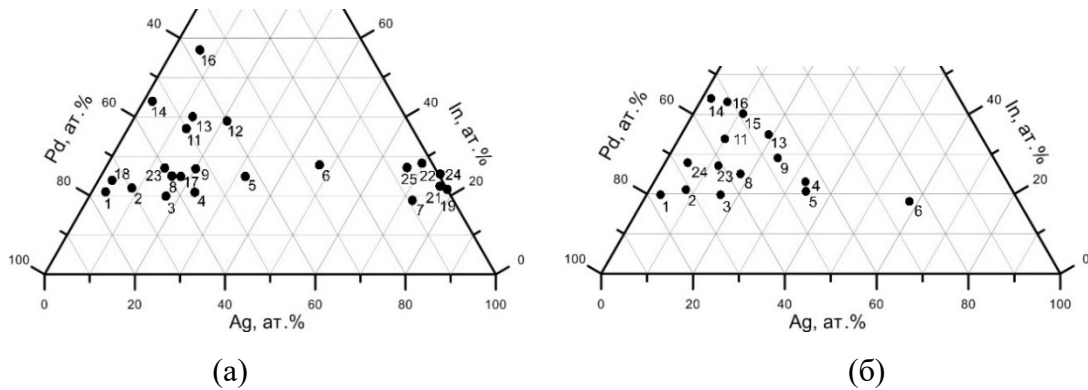


Рисунок 45. Составы сплавов для исследования: (а) – при 500°C; (б) – при 800°C

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

Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 500°C представлено на рисунке 46.

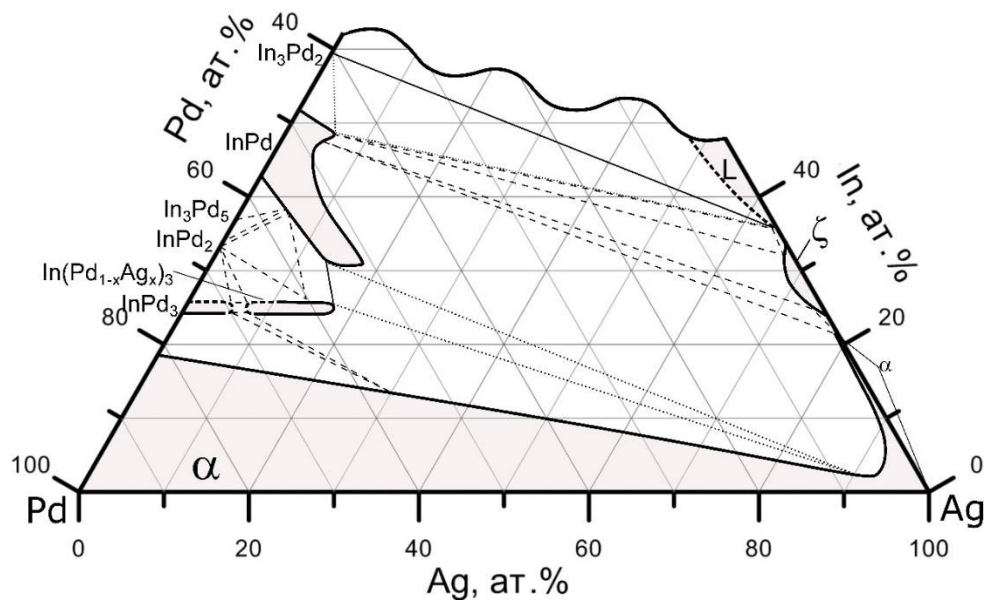


Рисунок 46. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 500°C

Из рисунка видно, что растворимость индия в чистом палладии и в чистом серебре довольно велика: ~19 ат.-% и ~21 ат.-% соответственно. Однако при добавлении серебра к палладию или палладия к серебру она снижается. Минимум растворимости индия (~2 ат.-%) в α -твердом растворе наблюдается при ~92 ат.-% Ag.

Область гомогенности фазы InPd направлена, к эквиатомному составу системы Pd–Ag. Максимальное содержание серебра в InPd (~17 ат.-%) достигается при ~30 ат.-% In.

Растворимость серебра в низкотемпературной модификации соединения InPd₃ точно не установлена, но, как будет показано ниже, она не может быть меньше 4 и больше 7 ат.-%. От ~7 до ~18 ат.-% Ag на изоконцентрате индия ~25 ат.-% реализуется тройная фаза In(Pd_{1-x}Ag_x)₃, структура которой соответствует структуре высокотемпературной модификации InPd₃ (Al₃Ti).

Другие соединения палладия с индием серебро практически не растворяют.

Со стороны системы Ag–In в фазовых равновесиях при 500°C участвует только фаза ζ с неупорядоченной гексагональной структурой типа Mg. Растворимость палладия в ней не превышает 2 ат.%.

Граница существования α -твердого раствора в системе Pd–Ag–In при 500°C установлена на основании результатов исследования 12 образцов (№№ 1–7, 11–13, 19, 21) (рисунок 47, таблицы 14, 15). Из рисунка 47 видно, что в равновесии с α -фазой последовательно оказываются: соединение InPd_3 (образцы №№ 1,2), тройная фаза $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ (образцы №№ 3, 4) и эквиатомная фаза системы In–Pd с структурой CsCl (образцы №№ 5-7, 11-13, 21). Содержание индия в α -фазе по мере увеличения концентрации в ней серебра сначала постепенно уменьшается с ~19 до ~2 ат.%, а затем резко увеличивается до ~21 ат.% на стороне Ag–In изотермического треугольника Pd–Ag–In (таблица 14). Минимальная концентрация индия в ГЦК-твердом растворе установлена в образце № 5 при 92,3 ат.% Ag. Периоды решетки α -фазы приведены в таблице 15.

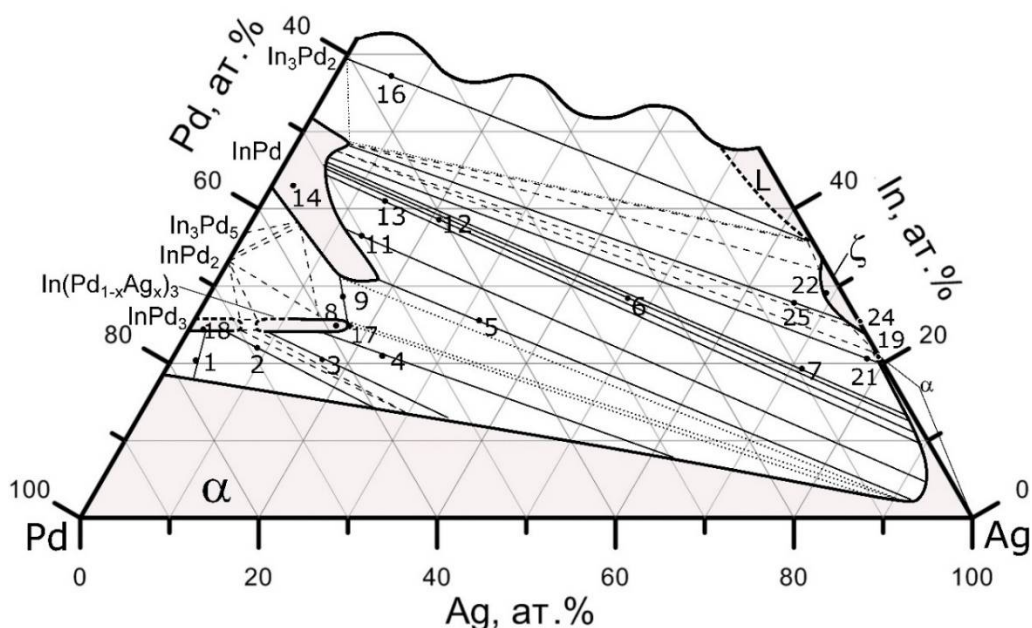


Рисунок 47. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 500°C с конодами

Область гомогенности фазы InPd в тройной системе Pd–Ag–In при 500°C очерчена по результатам исследования 10 образцов (№№ 5-7, 9, 11-14, 16, 21, 25). При ~4 ат.% Ag максимально возможное содержание индия в InPd составляет ~49 ат.%, при ~11 ат.% Ag – ~38 ат.%, а при 13÷17 ат.% Ag – ~31 ат.% (таблица 14). Уменьшение концентрации индия в фазе InPd при одновременном уменьшении содержания в ней палладия показывает, что серебро в кристаллической решетке соответствующей ей структуры CsCl замещает оба компонента.

Равновесие InPd с неупорядоченным твердым раствором α (образцы №№ 5–7, 11–13, 21) иллюстрирует микроструктура образца № 13 (рисунок 48,а) и рентгенограмма образца № 5 (рисунок 48,б). Все компоненты сплавов имеют близкие молярные массы, поэтому фазы InPd и α в отраженных электронах практически не различимы по цвету, но, как видно из рисунка 48,а, имеют разную твердость. Мелкие углубления на рисунке соответствуют более мягкой фазе α .

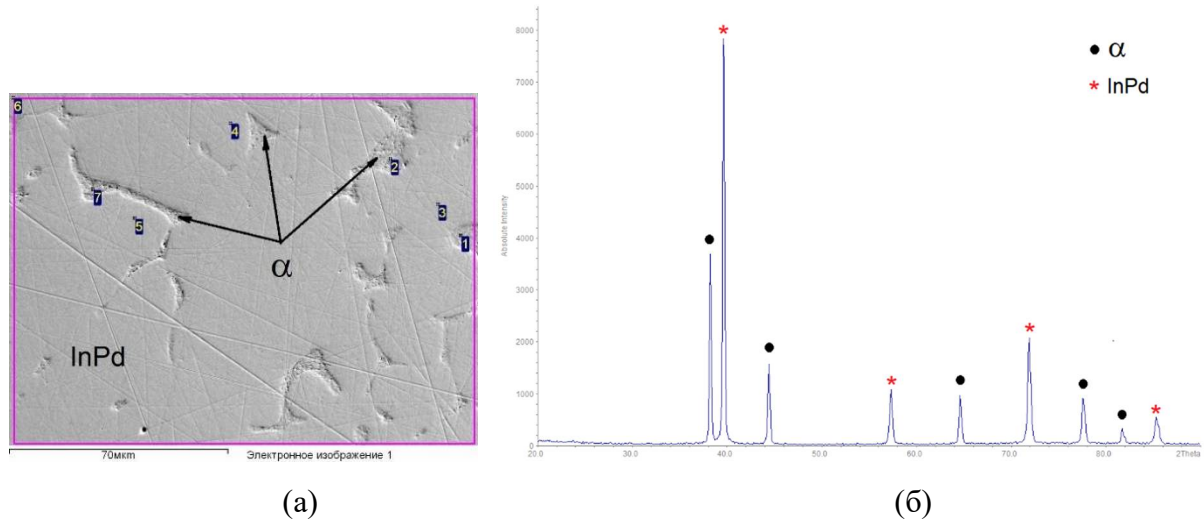


Рисунок 48. Микроструктура сплава № 13 –(а), рентгенограмма сплава № 5 – (б)

На рисунке 49 показана рентгенограмма сплава № 25, принадлежащего двухфазной области InPd + ζ . По соотношению интенсивностей кристаллографических пиков очевидно, что преимущественно в образце содержится ζ -фаза, концентрация палладия в которой составляет 1,2 ат.% при 23 ат.% In (таблица 14). Образцы № 22 и № 24 из области гомогенности ζ -фазы имеют составы Pd_{1,7}Ag₆₉In_{29,3} и Ag₇₆In₂₄ соответственно (таблица 14).

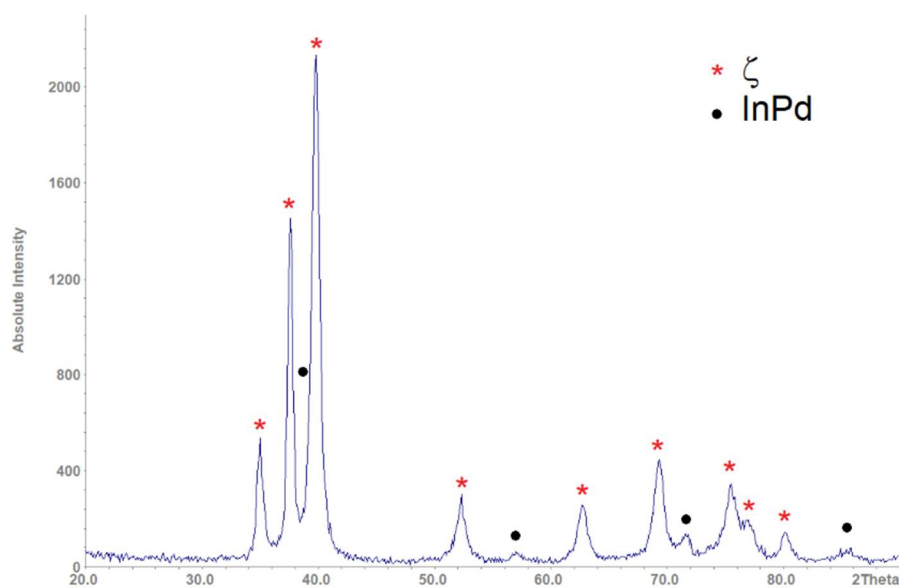


Рисунок 49. Рентгенограмма сплава №25

Таблица 14. Результаты МРСА образцов системы Pd–Ag–In, отожженных при 500°C

№	Средний состав по МРСА, ат. %			Фазы	Состав фаз, ат. %		
	Pd	Ag	In		Pd	Ag	In
1	76	3	21	α	77,5	3,5	19,0
				InPd ₃	74,5	2,8	22,7
2	69	9	22	α	58,4	27,6	14
				InPd ₃	73,7	4,0	22,3
3	63	17	20	α	53,1	32,7	14,2
				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	66,2	10,9	22,9
4	56	23	21	α	29,5	61,7	8,8
				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	60,0	15,9	24,1
5	43	32	25	α	5,2	92,3	2,5
				InPd	51,5	17,3	31,2
6	25	47	28	α	0,0	87,5	12,5
				InPd	49,9	4,4	45,7
7	9	72	19	α	0,0	87,0	13,0
				InPd	49,3	4,6	46,1
8	59	16	25	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	58,6	16,1	25,3
9	53	20	27	$\alpha^{(a)}$	—	—	—
				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	57,1	17,8	25,1
				InPd	55,2	13,8	31,0
11	50	13	37	α	6,1	89,0	4,9
				InPd	51,6	10,2	38,2
12	40	21	39	α	0,3	86,3	13,4
				InPd	48,5	7,1	44,4
13	47	13	40	α	0,6	89,7	9,7
				InPd	49,6	5,9	44,5
14	54	2	44	InPd	54,2	2,3	43,5
16	37	6	57	L	0,0	64,2	35,8
				InPd ^(a)	—	—	—
				In ₃ Pd ₂	40,0	0,6	59,4
17	58	17	25	$\alpha^{(a)}$	—	—	—
				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	57,4	17,2	25,4
18	73	3	24	InPd ₃	73,6	2,7	23,7
19	0	79	21	α	0,0	79,0	21,0
21	1	77	22	α	0,6	78,8	20,6
				InPd	47,6	6,9	45,5
22	2	69	29	ζ	1,7	69,0	29,3
24	0	75	25	ζ	0,0	76,1	23,9

25	6	66	28	ζ	1,2	72,6	26,2
				InPd	45,0	5,6	49,4

^(a) количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава

Таблица 15. Результаты РФА образцов системы Pd–Ag–In, отожженных при 500°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Ag	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	α	Cu	77,5	3,5	19,0	3,900(2)	–	–
	InPd ₃	AuCu/ Al ₃ Zr	74,5	2,8	22,7	2,8699(8)/ 4,0587	–	3,828(1)/ 15,312
2	α	Cu	58,4	27,6	14	3,9141(4)	–	–
	InPd ₃	AuCu/ Al ₃ Zr	73,7	4,0	22,3	2,8724(5)/ 4,0622	–	3,8189(8)/ 15,2756
3	α	Cu	53,1	32,7	14,2	4,0310(8)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	66,2	10,9	22,9	4,1589(6)	–	7,3494(8)
4	α	Cu	29,5	61,7	8,8	4,0578(4)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	60,0	15,9	24,1	4,1825(6)	–	7,3114(8)
5	α	Cu	5,2	92,3	2,5	4,0777(6)	–	–
	InPd	CsCl	51,5	17,3	31,2	3,2140(5)	–	–
6	α	Cu	0,0	87,5	12,5	4,1189(3)	–	–
	InPd	CsCl	49,9	4,4	45,7	3,2403(8)	–	–
7	α	Cu	0,0	87	13	4,1194(9)	–	–
	InPd	CsCl	49,3	4,6	46,1	3,2420(9)	–	–
8	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	58,3	16,4	25,3	4,1900(1)	–	7,3342(2)
9	α	Cu	–	–	–	4,0767(7)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	57,1	17,8	25,1	4,1985(8)	–	7,326(2)
	InPd	CsCl	55,2	13,8	31,0	3,2125(1)	–	–
11	α	Cu	6,1	89,0	4,9	4,081(1)	–	–
	InPd	CsCl	51,6	10,2	38,2	3,2236(5)	–	–
14	InPd	CsCl	54,2	2,3	43,5	3,2390(3)	–	–
16	°	Al ₄ Cu ₉	0,0	64,2	35,8	9,853(2)	–	–
	InPd	CsCl	–	–	–	3,2411(8)	–	–
	In ₃ Pd ₂	Al ₃ Ni ₂	40,0	0,6	59,4	4,5444(6)		5,5180(8)
17	α	Cu	–	–	–	4,071(1)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	57,4	17,2	25,4	4,1985(4)	–	7,3338(6)
18	InPd ₃	AuCu/ Al ₃ Zr	73,6	2,7	23,7	2,8854(5)/ 4,0806	–	3,7869(8)/ 15,1476
19	α	Cu	0,0	79,0	21,0	4,1328(7)	–	–
21	α	Cu	0,6	78,8	20,6	4,1335(3)	–	–
	InPd	CsCl	45,5	6,9	47,6	3,2415(7)	–	–
22	ζ	Mg	1,7	69,0	29,3	2,9537(5)	–	4,7877(8)

24	ζ	Mg	0,0	76,1	23,9	2,9566(6)	—	4,7914(5)
25	ζ	Mg	1,2	72,6	26,2	2,9588(8)	—	4,7866(9)
	InPd	CsCl	45,0	5,6	49,4	3,2424(7)	—	—

(a) закристаллизовавшаяся жидкость

Области гомогенности соединения InPd_3 и тройной фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ в системе Pd–Ag–In при 500°C установлены по результатам исследования образцов № 1, 2, 3, 4, 8, 9, 17, 18. (Использованы также данные, полученные при обработке рентгенограмм сплавов, отожженных при 800°C.) Обе фазы распространяются в тройную систему Pd–Ag–In по изоконцентрате индия ~25 ат.%.

Поскольку серебро, палладий и индий имеют близкие молярные массы, и, соответственно, практически одинаковые факторы рассеяния рентгеновских лучей, сверхструктурных линий, позволяющих различить фазы InPd_3 и $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, на рентгенограммах сплавов обнаружить невозможно (на рисунке 50 представлена рентгенограмма однофазного сплава №8 из области гомогенности фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$). Поэтому растворимость серебра в фазе InPd_3 (~4 ат.%), а также минимальную (~7 ат.%) и максимальную концентрации (~18 ат.%) серебра в фазе $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ установили по отношению c/a в предполагаемых структурах данных фаз (раздел 3.3.2.3).

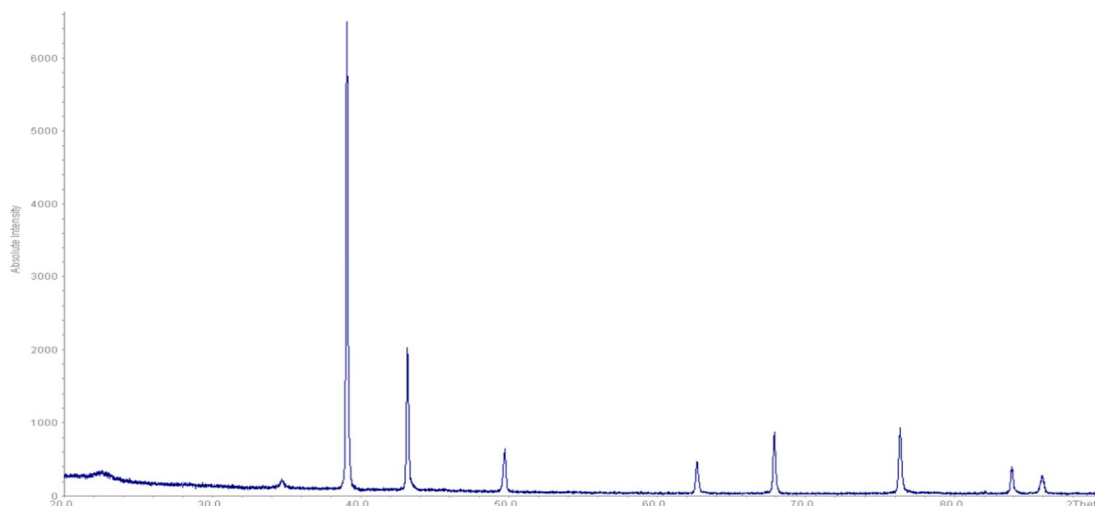


Рисунок 50. Рентгенограмма сплава №8

Конодный треугольник $\text{InPd} + \text{In}_3\text{Pd}_2 + \text{L}$ нанесен на изотермическое сечение с учетом результатов исследования образцов № 16 и № 25. В образце № 16 эквиатомная фаза InPd находится в равновесии с соединением In_3Pd_2 и расплавом (рисунок 47). Состав InPd методом МРСА установить не удалось, но рассчитанный по рентгенограмме образца № 16 период решетки фазы (3,241 Å) близок к периоду решетки InPd в образце № 25 (3,242 Å), соответственно и составы InPd в этих двух образцах примерно одинаковые. Из результатов

МРСА образца № 16 (таблица 14) получены сведения об очень маленькой растворимости серебра в соединении In_3Pd_2 (менее 1 ат.%) и о составе жидкой фазы (таблица 14). При кристаллизации расплава преимущественно получается соединение Ag_2In с структурой γ -латуни (Al_4Cu_9) (таблица 15).

Трехфазное равновесие $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3 + \text{InPd} + \alpha$ реализовалось в образце № 9 (таблица 14). Состав ГЦК-фазы в нем не установлен, однако параметр ее решетки ($a=4,0767(7) \text{ \AA}$), очень близок к параметру решетки той же фазы в двухфазном образце № 5 ($a=4,0777(6) \text{ \AA}$), таблица 15), соответственно, близки и составы.

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

Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 800°C показано на рисунке 51. Из рисунка видно, что, как и при 500°C, растворимость индия в чистых палладии и серебре гораздо выше, чем в их твердом растворе. Минимум растворимости индия (2,5 ат.%) наблюдается при 80÷90 ат.% Ag.

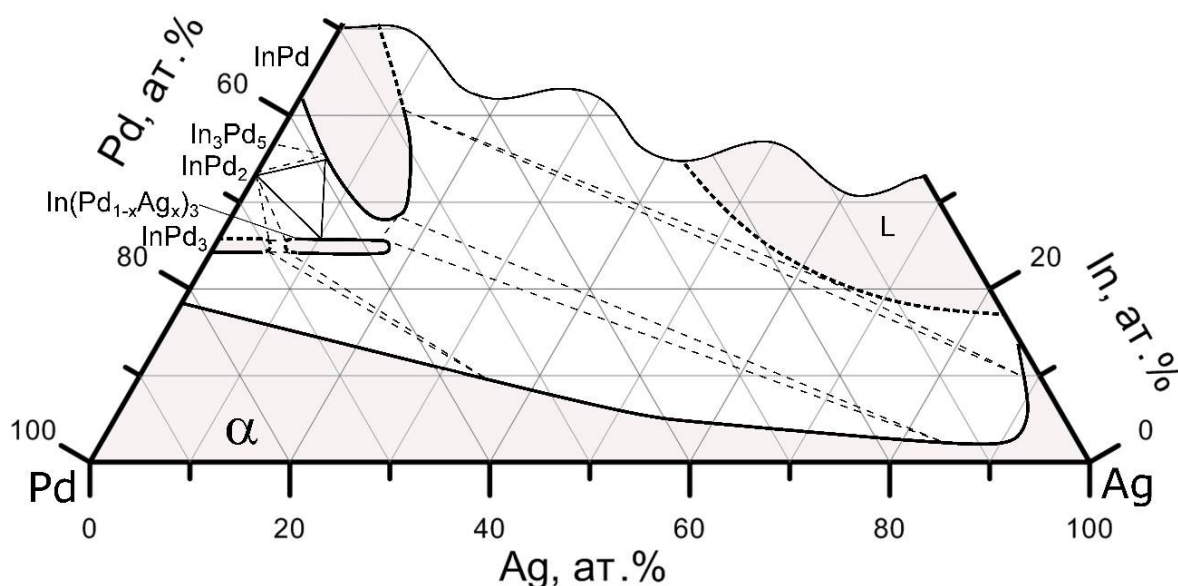


Рисунок 51. Часть изотермического сечения системы Pd–Ag–In при 800°C

Область гомогенности фазы InPd при повышении температуры несколько расширяется. Как и при 500°C, она распространяется в тройную систему по направлению к эквиатомному составу системы Pd–Ag до ~17 ат.% Ag.

Соединение InPd_3 растворяет в себе не менее 4 ат.% Ag. Тройная фаза $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ существует на изоконцентрате индия ~25 ат.% от 7 до 18 ат.% Ag. Фазы InPd_2 и In_3Pd_5 практически не растворяют серебро.

Значительную часть изотермического сечения при 800°C занимает расплав. Его граница проведена ориентировочно, с использованием данных по двойным системам.

Граница α -твердого раствора в системе Pd–Ag–In при 800°C построена на основании исследования сплавов №№ 1–6, 8, 9, 13 (рисунок 52). Равновесие α -фазы с соединением InPd_3 реализовалось в сплавах №№ 1, 2, с фазой $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ – в сплавах №№ 3, 8, с фазой InPd – в сплавах №№ 4–6, 9, 13. Рентгенограмма образца № 3 из двухфазной области $\alpha + \text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ показана на рисунке 53,а, микроструктура образца № 13 из фазовой области $\alpha + \text{InPd}$ – на рисунке 53,б.

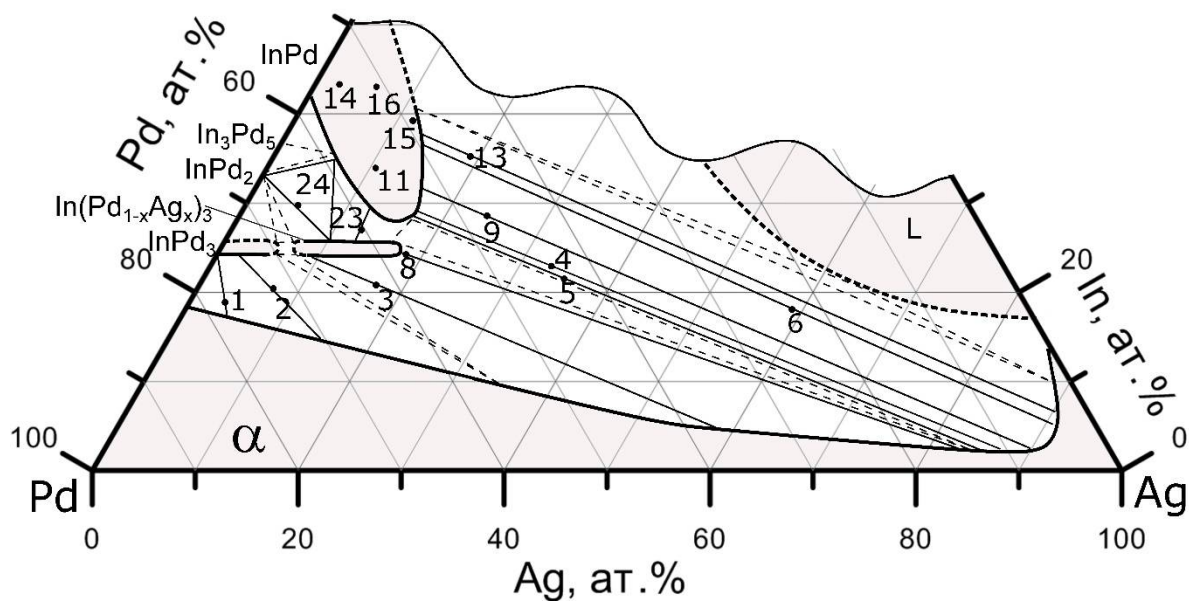


Рисунок 52. Изотермическое сечение системы Pd–Ag–In при 800°C с конодами

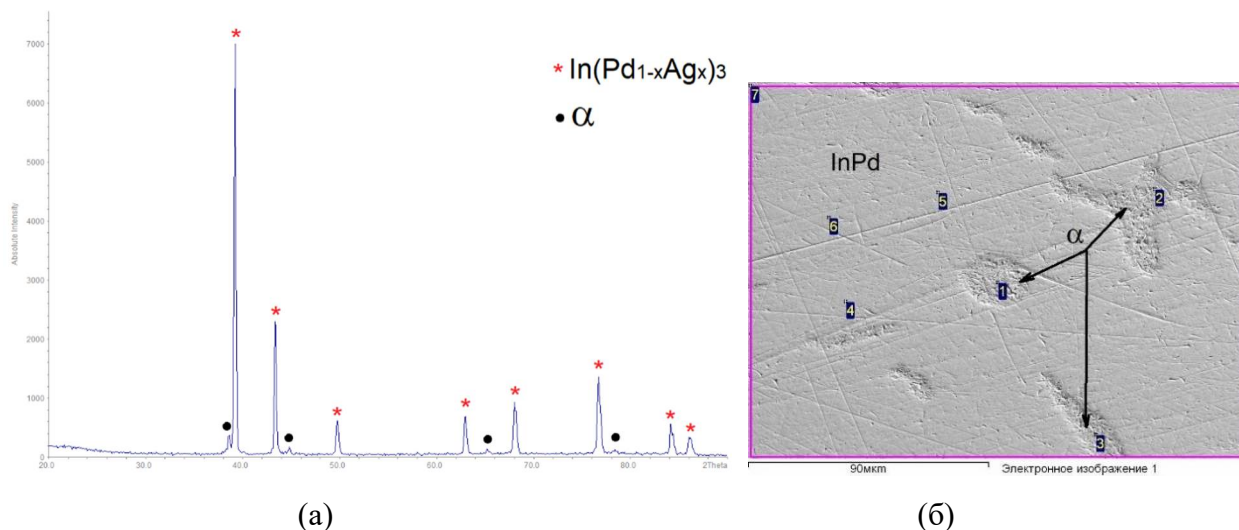


Рисунок 53. Рентгенограмма сплава № 3 - (а), микроструктура сплава № 13 - (б)

В образцах №№ 8, 5, 4 и 9 концентрация индия (в α -фазе составляла 2÷3 ат.%. Параметр решетки твердого раствора в этих образцах несколько увеличивался с ростом концентрации в нем серебра. Так, в образце № 8 при ~83 ат.% Ag он составлял 4,0622 Å, а в образце № 9 при ~90 ат.% Ag – 4,073 Å.

Согласно МРСА сплавов №№ 3, 8, 23, 24 ширина области гомогенности фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ по индию составляет ~3 ат.%. Растворимость серебра в соединении $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ достигает ~18 ат.% и наблюдается в двухфазном образце № 8 (таблица 16).

Область гомогенности фазы InPd нанесена на изотермическое сечение по результатам исследования однофазных образцов №№ 11, 14-16, двухфазных образцов №№ 4-6, 9, 13, 23 и трехфазного образца № 24 (рисунок 54). Составы равновесных фаз в перечисленных образцах приведены в таблице 16, а соответствующие им коноды – на рисунке 52. Из-за близости расплава часть верхней границы фазы InPd установить не удалось, поэтому она показана пунктирной линией.

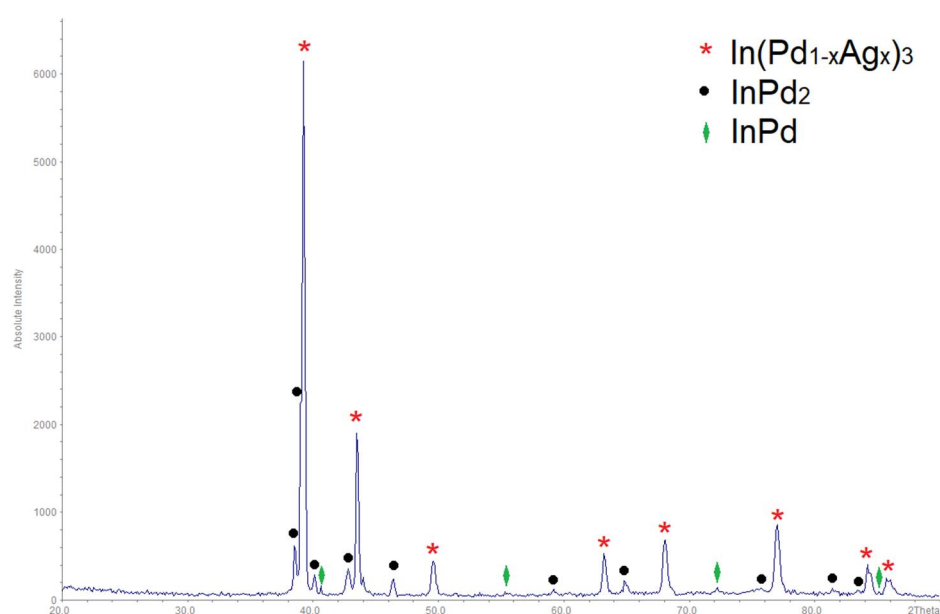


Рисунок 54. Рентгенограмма сплава № 24

Трехфазная конода $\text{InPd} + \text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3 + \alpha$ четко определена конодами двухфазных образцов № 5 и № 8. В первом реализуется равновесие $\text{InPd} + \alpha$, во втором – $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3 + \alpha$. Состав α фазы по серебру в этих двух образцах отличается менее чем на 1 ат.%. Равновесные фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ и InPd содержат практически одинаковое количество серебра, различия по содержанию двух других компонентов (палладия и индия) не превышают 3 ат.% (таблица 16).

Таблица 16. Результаты МРСА сплавов системы Pd-Ag-In , отожженных при 800°C

№	Средний состав, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	Pd	Ag	In		Pd	Ag	In
1	77	3	20	α	78,5	5,5	16,0
				InPd_3	76,6	0,0	23,4
2	71	8	21	α	68,2	15,2	16,6
				InPd_3	74,0	2,8	23,2
3	64	16	20	α	36,7	58,4	4,9

				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	68,4	7,3	24,3
4	44	33	23	α	12,0	85,5	2,5
				InPd	53,7	17,0	29,3
5	45	34	21	α	12,5	84,6	2,9
				InPd	54,5	16,6	28,3
6	24	58	18	α	4,1	91,0	4,9
				InPd	49,7	13,6	36,7
8	57	18	25	α	13,5	83,9	2,6
				In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	57,8	17,5	24,7
9	47	24	29	α	7,4	90,4	2,2
				InPd	52,4	15,6	32,0
11	56	10	34	InPd	55,6	10,5	33,9
13	46	19	35	α	3,3	89,8	6,9
				InPd	49,1	12,9	38,0
14	54	2	44	InPd	54,2	2,3	43,5
15	49	11	40	InPd	49,1	11,4	39,5
16	51	6	43	InPd	50,8	6,0	43,2
23	61	12	27	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	51,3	11,9	26,8
				InPd	57,4	12,6	30,0
24	67	5	28	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	62,6	10,5	26,9
				InPd ₂	67,1	0	32,9
				InPd	58,0	6,5	35,5

Таблица 17. Результаты РФА сплавов системы Pd–Ag–In, отожженных при 800°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Ag	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	α	Cu	78,5	5,5	16,0	3,9102(7)	–	–
	InPd ₃	AuCu/ Al ₃ Zr	76,6	0,0	23,4	2,8830(5)/ 4,0771	–	3,7882(9)/ 15,1528
3	α	Cu	36,7	58,4	4,9	4,0430(2)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	68,4	7,3	24,3	4,1722(6)	–	7,3270(9)
4	α	Cu	12,0	85,5	2,5	4,0658(6)	–	–
	InPd	CsCl	53,7	17,0	29,3	3,2002(4)	–	–
5	α	Cu	12,5	84,6	2,9	4,0537(4)	–	–
	InPd	CsCl	54,5	16,6	28,3	3,198(2)	–	–
6	α	Cu	4,1	91,0	4,9	4,0797(7)	–	–
	InPd	CsCl	49,7	13,6	36,7	3,2207(2)	–	–
8	α	Cu	13,5	83,9	2,6	4,0622(8)	–	–
	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	57,8	17,5	24,7	4,1960(6)	–	7,336(1)

9	α	Cu	7,4	90,4	2,2	4,0737(6)	—	—
	InPd	CsCl	52,4	15,6	32,0	3,2088(6)	—	—
11	InPd	CsCl	55,6	10,5	33,9	3,2230(7)	—	—
13	α	Cu	3,3	89,8	6,9	4,0849(4)	—	—
	InPd	CsCl	49,1	12,9	38,0	3,2290(8)	—	—
14	InPd	CsCl	54,2	2,3	43,5	3,2328(6)	—	—
15	InPd	CsCl	49,1	11,4	39,5	3,2289(9)	—	—
16	InPd	CsCl	50,8	6,0	43,2	3,2351(9)	—	—
23	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$	Al_3Ti	61,3	11,9	26,8	4,1862(6)	—	7,3350(9)
	$\text{InPd}^{(a)}$	CsCl	57,4	12,6	30,0	—	—	—
24	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$	Al_3Ti	62,6	10,5	26,9	4,1557(6)	—	7,3576(9)
	InPd_2	Co_2Si	67,1	0	32,9	5,6060(9)	4,223(1)	8,207(5)
	$\text{InPd}^{(a)}$	CsCl	58,0	6,5	35,5	—	—	—

^(a) недостаточная интенсивность пиков для определения параметров решетки

3.3.2.3. Структура фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$

В ряде образцов системы Pd–Ag–In после отжига при 500 и 800°C микрорентгеноспектральным методом анализа фиксировали фазу, содержание индия в которой составляло 23÷26 ат.%. Составы этой фазы, а также параметры и отношение c/a в ее гранецентрированной тетрагональной субъячейке приведены в таблице 18. График зависимости отношения c/a фазы от содержания в ней серебра показан на рисунке 55.

Таблица 18. Результаты исследования сплавов, содержащих фазу $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$

№	t, °C	Состав фазы, ат.%			Параметры субъячейки фазы, Е		c/a	Фазовый состав образца
		Pd	Ag	In	a	c		
1	800	76,6	0	23,4	4,0772	3,7882	0,929	$\text{InPd}_3+\alpha$
18	500	73,6	2,7	23,7	4,0806	3,7869	0,928	InPd_3
1	500	74,5	2,8	22,7	4,0587	3,828	0,943	$\text{InPd}_3+\alpha$
2	500	73,7	4	22,3	4,0622	3,8189	0,940	$\text{InPd}_3+\alpha$
3	800	68,4	7,3	24,3	4,1722	3,6635	0,878	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha$
24	800	62,6	10,5	26,9	4,1557	3,6788	0,885	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\text{InPd}_2+\text{InPd}$
3	500	66,2	10,9	22,9	4,1589	3,6747	0,884	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha$
23	800	61,3	11,9	26,8	4,1862	3,6675	0,876	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\text{InPd}$
4	500	60	15,9	24,1	4,1825	3,6657	0,876	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha$
8	500	58,3	16,4	25,3	4,1900	3,6671	0,875	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$
17	500	57,4	17,2	25,4	4,1985	3,6669	0,873	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha$
8	800	57,8	17,5	24,7	4,1960	3,668	0,874	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha$
9	500	57,1	17,8	25,1	4,1985	3,663	0,872	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3+\alpha+\text{InPd}$

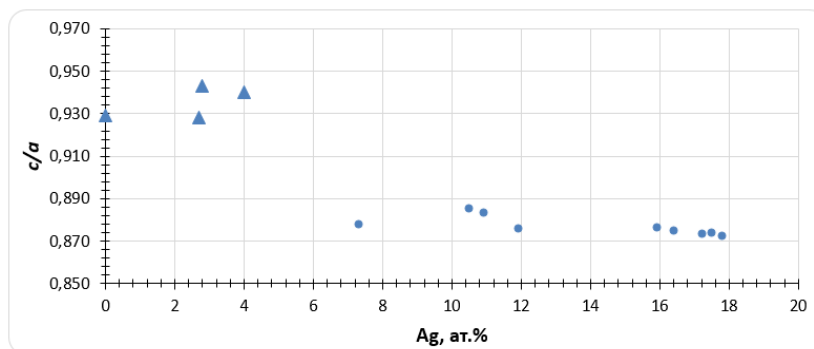


Рисунок 55. Зависимость отношения c/a фаз с содержанием индия 25 ат.% от концентрации серебра

Видно, что до концентрации 4 ат.% Ag отношение c/a равно 0,93-0,94, т.е. такое же, как в фазе InPd_3 . При ~ 7 ат.% Ag оно оказывается значительно меньше и составляет $\sim 0,88$, после, при увеличении содержания серебра в фазе от ~ 7 до ~ 18 ат.% оно остается примерно постоянным (0,872-0,885). Изменение отношения c/a в интервале составов от 4 до 7 ат.% Ag свидетельствует, по-видимому, о появлении на изоконцентрате индия (~ 25 ат.%) новой фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, структура которой, согласно полученному отношению c/a для субъячейки, соответствует структуре Al_3Ti , а не VRh_2Sn , как в системе Pd–Cu–In. Структура Al_3Ti для фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ кажется более достоверной, т.к. никаких доказательств ее дополнительного упорядочения не получено. Область гомогенности фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, в отличие от области гомогенности фазы InPd_2Cu , не дотягивается до стехиометрического состава InPd_2Ag , и не расширяется при движении к составу InPd_2Ag .

3.3.3. Система Pd–Au–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Au–In было синтезировано 75 сплавов, составы которых показаны на рисунке 56. При 500°C исследовали 50 сплавов, при 800°C – 25 сплавов.

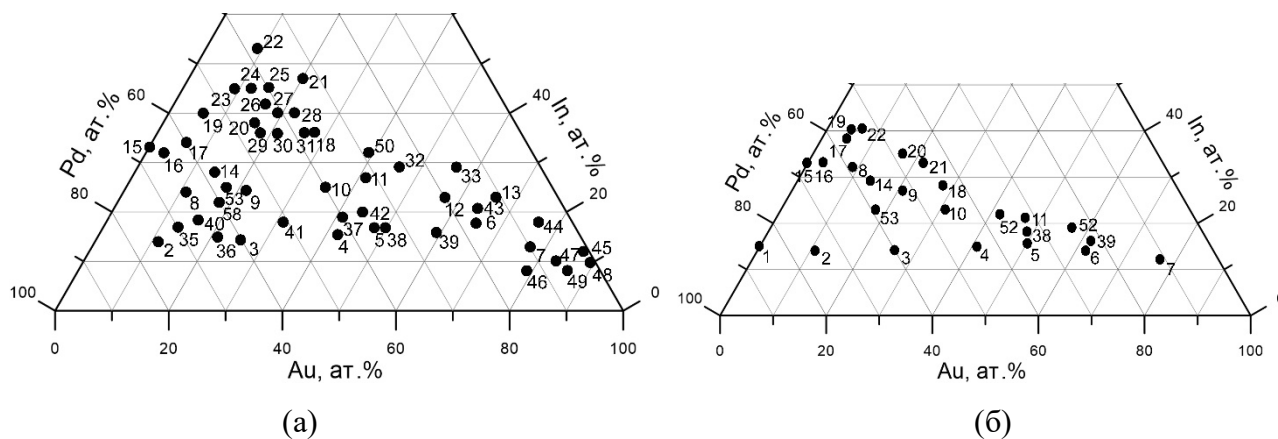


Рисунок 56. Составы сплавов для исследования: (а) – при 500°C ; (б) – при 800°C

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

Изотермическое сечение системы Pd–Au–In при температуре 500°C представлено на рисунке 57.

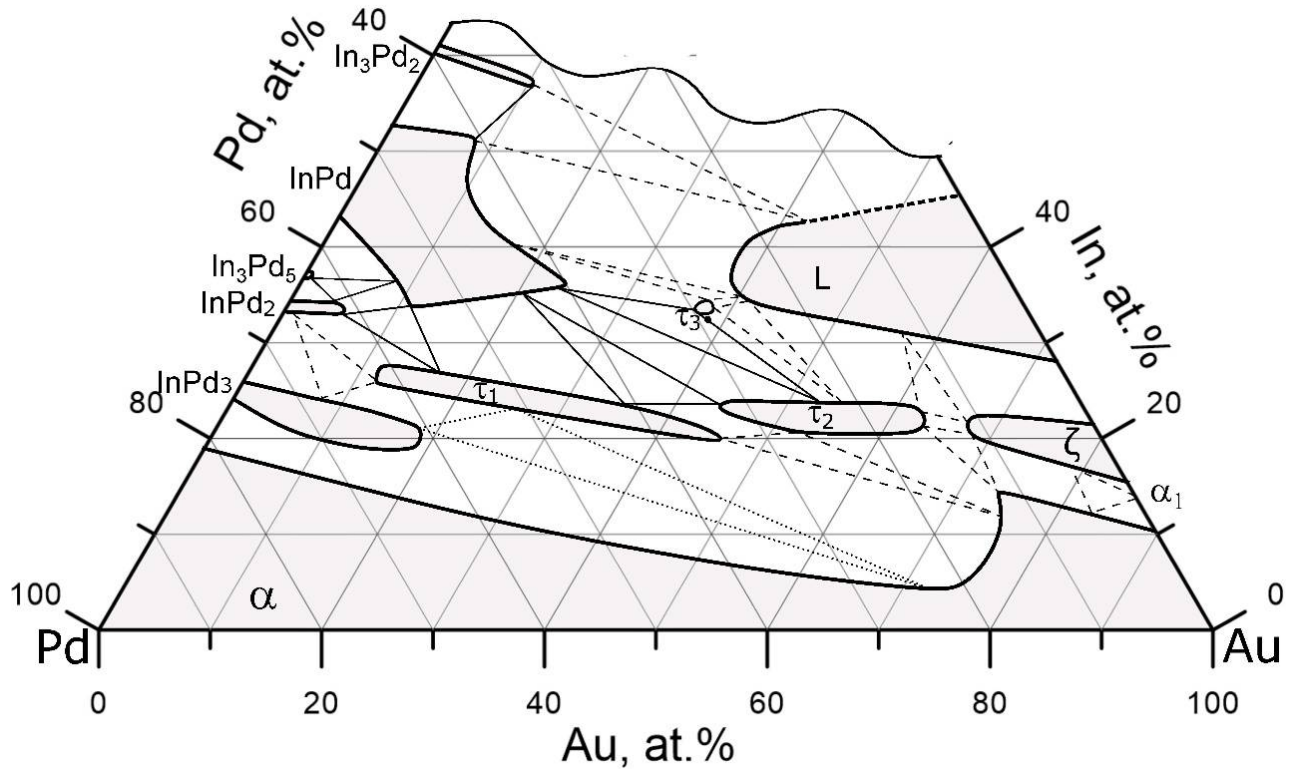


Рисунок 57. Изотермическое сечение системы Pd–Au–In при 500°C

Как видно из рисунка, при температуре 500°C в системе Pd–Au–In образуются три тройных интерметаллических соединения – τ_1 , τ_2 и τ_3 , которые участвуют в двухфазных и трехфазных равновесиях с соединениями, проникающими в тройную систему из граничных двойных систем Pd–In (InPd_3 , InPd_2 , InPd) и Au–In (ζ -фаза, α_1), с неупорядоченным твердым раствором на основе золота и палладия, а также друг с другом и с жидкой фазой.

Соединение τ_1 реализуется в системе Pd–Au–In от ~12 до ~47 ат.% Au и имеет кубическую структуру типа AuCu_3 , соединение τ_2 с тетрагональной структурой типа AuCu – от ~43 до ~62 ат.% Au. Оба соединения имеют узкие области гомогенности по индию. Тройное соединение τ_3 кристаллизуется в гексагональной кристаллической структуре типа Hg_2U и имеет состав $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{37}\text{In}_{33}$.

Растворимость золота в фазе на основе соединения InPd_3 составляет не менее 18 ат.%. Повышение содержания золота сопровождается уменьшением концентрации индия, в результате чего область гомогенности фазы на основе соединения InPd_3 оказывается направленной к золотому углу системы (рисунок 57).

Соединения InPd_2 и In_3Pd_5 растворяют в себе соответственно ~6 и ~11 ат.% Au. Растворимость золота в фазе In_3Pd_5 при 500°C менее 1 ат.%.

Широкая область гомогенности фазы InPd со структурой CsCl в тройной системе Pd-Au-In имеет сложную форму. Максимальная растворимость золота в InPd составляет ~25 ат.% и наблюдается при содержании индия ~35 ат.%.

Из двух соединений системы Au-In (ζ и α_1), устойчивых при 500°C, только ζ -фаза растворяет в себе заметное количество палладия (11 ат.%). В соединении α_1 палладий не растворяется.

В палладии растворяется ~19 ат.% In, а в золоте ~10 ат.% In. При этом, как видно из рисунка 57, постепенного снижения растворимости индия в неупорядоченном твердом растворе при замещении палладия на золото не происходит. До ~75 ат.% Au растворимость индия в α -фазе постепенно уменьшается до 4 ат.%, затем резко возрастает до ~14 ат.% и вновь понижается до 10 ат.% на стороне Au-In .

Существование фазы τ_1 установлено при исследовании образцов №№ 8, 16, 53, 9, 41, 4, 5, 37–39, 42, 14 и 10. Составы реализующихся в перечисленных образцах фаз приведены в таблице 19, а соответствующие им коноды – на рисунке 58. По данным МРСА (таблица 19), фаза τ_1 появляется на изотермическом треугольнике при ~11 ат.% Au и ~26 ат.% In (образцы №№ 8, 16) и существует до ~47 ат.% Au и ~19 ат.% In (образец № 39). Увеличение содержания золота в фазе τ_1 сопровождается уменьшением в ней концентрации индия. Например, верхняя граница области гомогенности фазы τ_1 проходит через 27 ат.% In при 11,6 ат.% Au (образец № 16), 25,7 ат.% In при 18,3 ат.% Au (образец № 14) и 23,8 ат.% In при 35,6 ат.% Au (образец № 14). Нижняя граница области гомогенности проходит через 24,7 ат.% In при 12,7 ат.% Au, 22,5 ат.% In при 26 ат.% Au (образец № 41), и 19 ат.% In при 46,5 ат.% Au (образец № 39). Ширина области гомогенности фазы τ_1 по индию составляет ~3 ат.%.

После выделения на рентгенограммах сплавов № 8, 9, 14, 16, 5, 38, 39, 41 и 53 рефлексов, соответствующих фазе τ_1 , оказалось, что они соответствуют гранецентрированной кубической ячейке с параметрами, очень близкими к параметрам ГЦК-твердого раствора на основе палладия и золота. Однако присутствие на дифрактограммах образцов №10 и №37 (рисунок 59) сверхструктурных линий, несмотря на их малую интенсивность ($< 1\%$), определяет структуру фазы τ_1 как упорядоченную производную от ГЦК структуру типа AuCu_3 . На рисунке 59 показано сравнение теоретической рентгенограммы, рассчитанной для состава фазы τ_1 в образце № 10, с экспериментальной. Уточнение структуры фазы τ_1 проводили с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов (раздел 3.3.3.3).

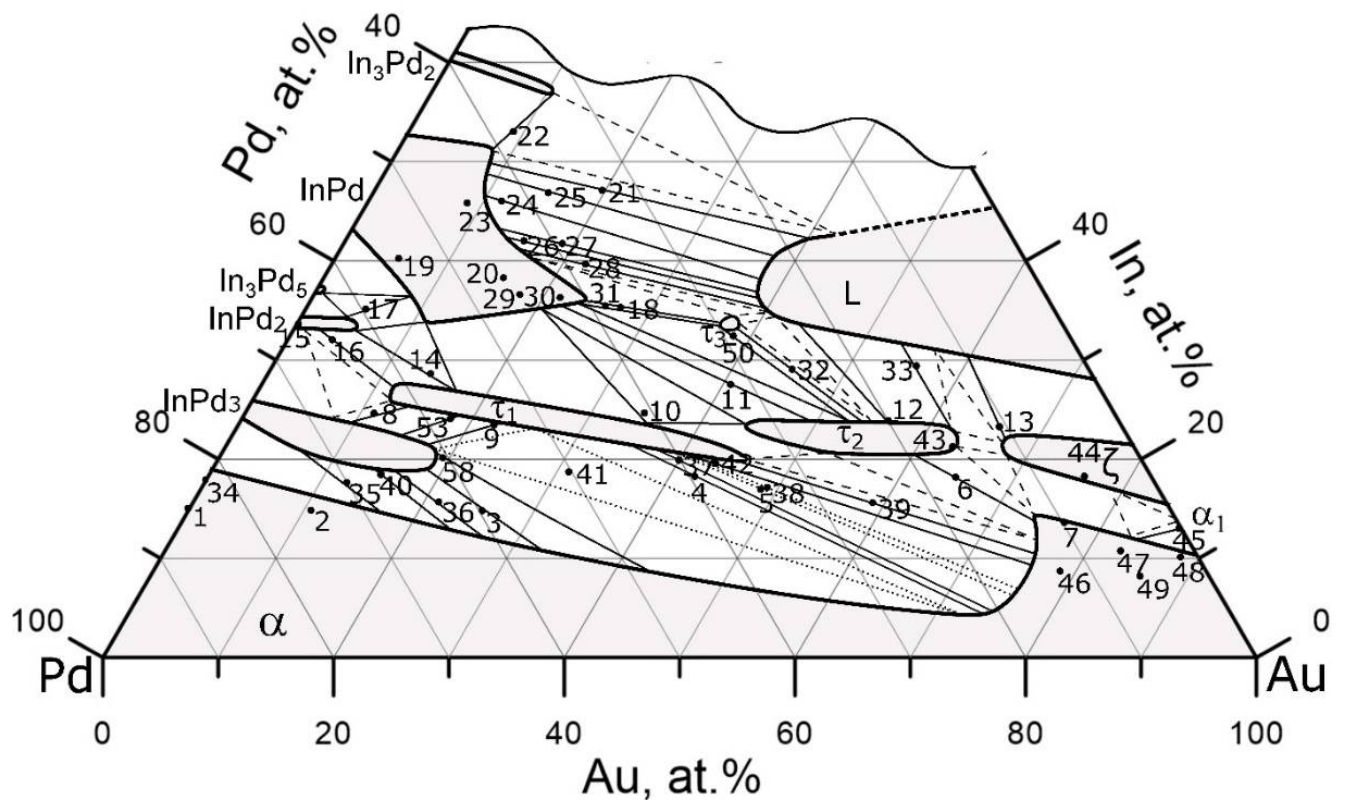


Рисунок 58. Экспериментально установленные коноды равновесий с участием фаз системы Pd–Au–In при 500°C

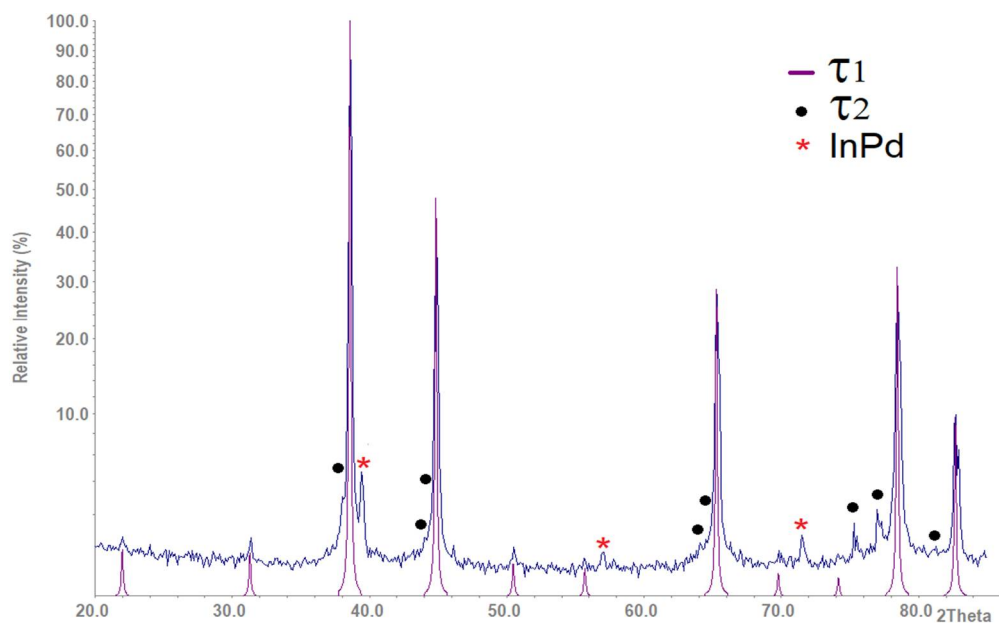


Рисунок 59. Рентгенограмма образца №10 в координатах $2\theta - \sqrt{I}$

На рисунке 60 представлена зависимость параметра кристаллической решетки фазы τ_1 от содержания золота. Как видно из рисунка, параметр решетки постепенно возрастает с увеличением содержания золота и показывает отрицательное отклонение от закона Вегарда.

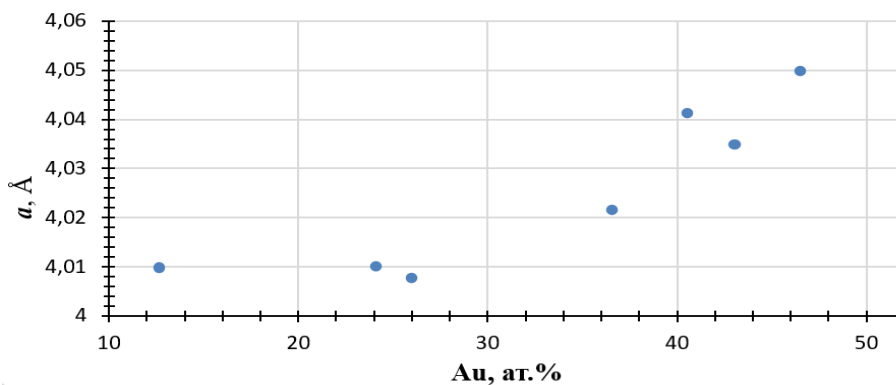


Рисунок 60. Зависимость параметра кристаллической решетки фазы τ_1 от содержания золота

Область гомогенности тройного соединения τ_2 на изотермическом сечении системы Pd–Au–In при 500°C очерчена конодами образцов №№ 10, 11, 50, 32, 12, 33, 43 и 6 (таблица 19, рисунок 58). Она реализуется вдоль изоконцентраты индия ~ 23 ат.% от ~43 (сплав № 10) до ~62 ат.% Au (сплав № 33).

Индицирование набора рефлексов фазы τ_2 проводили на рентгенограммах образцов №№ 6, 10–12, 32, 33, 43, 50 с использованием программного обеспечения STOE WinXPOW. Соединение τ_2 обладает примитивной тетрагональной ячейкой типа AuCu. Из рисунка 61 видно, что теоретическая рентгенограмма фазы состава Pd₂₀Au₆₀In₂₃ с соответствующей структурой и экспериментальная рентгенограмма образца № 12 хорошо согласуются друг с другом.

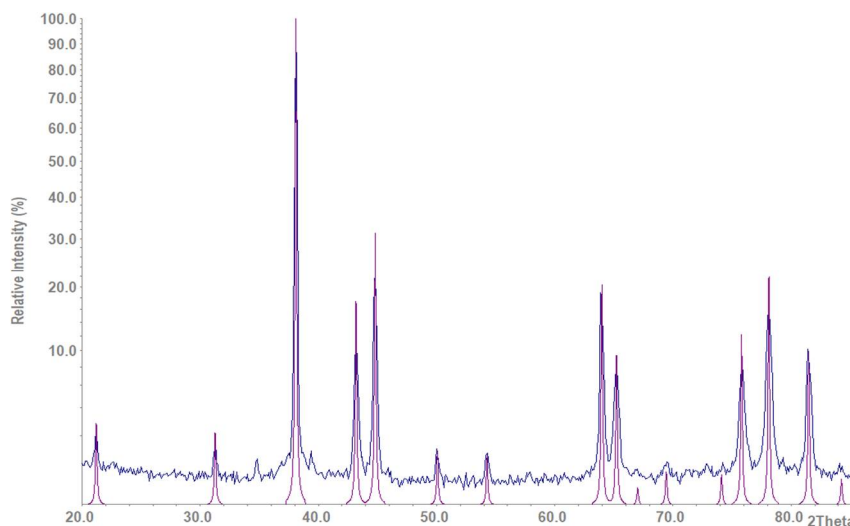


Рисунок 61. Рентгенограмма образца № 12 в координатах $2\theta-\sqrt{I}$

Дальнейшее уточнение структуры фазы τ_2 проводили методом Ритвельда (раздел 3.3.3.3). Слабые неиндицированные пики на рентгенограмме сплава № 12 относятся к фазам, образовавшимся при кристаллизации расплава.

Образец № 32, согласно данным МРСА и РФА, помимо фазы τ_2 состава $\text{Pd}_{22,7}\text{Au}_{53,5}\text{In}_{23,8}$, содержал фазу с бóльшим содержанием индия ($\text{Pd}_{30}\text{Au}_{37}\text{In}_{33}$), структурный тип которой не соответствовал ни одной из структур двойных соединений систем Pd-In и Au-In . Расшифровка рентгенограммы сплава № 32 с использованием программы автоиндексирования STOE WinXPOW показала, что набор отражений, выделенный для этой фазы, индексируется в гексагональной ячейке с параметрами $a = 4,5379(9) \text{ \AA}$, $c = 2,8182(5) \text{ \AA}$. Поиск структурного прототипа по базе данных ICSD-2011-1 с помощью программы FindIt (версия 1.7.2) показал присутствие в образце № 32 новой тройной фазы τ_3 , кристаллизующейся в структурном типе Hg_2U . Сравнение экспериментальной рентгенограммы сплава № 32 и теоретической рентгенограммы соединения τ_3 состава $\text{Pd}_{29,6}\text{Au}_{38,7}\text{In}_{32,7}$ (на рисунке она показана фиолетовым цветом) представлено на рисунке 62,а. На рисунке 62,б показана элементарная ячейка структуры Hg_2U . Уточнение структуры фазы τ_3 проводили методом Ритвельда (раздел 3.3.3.3).

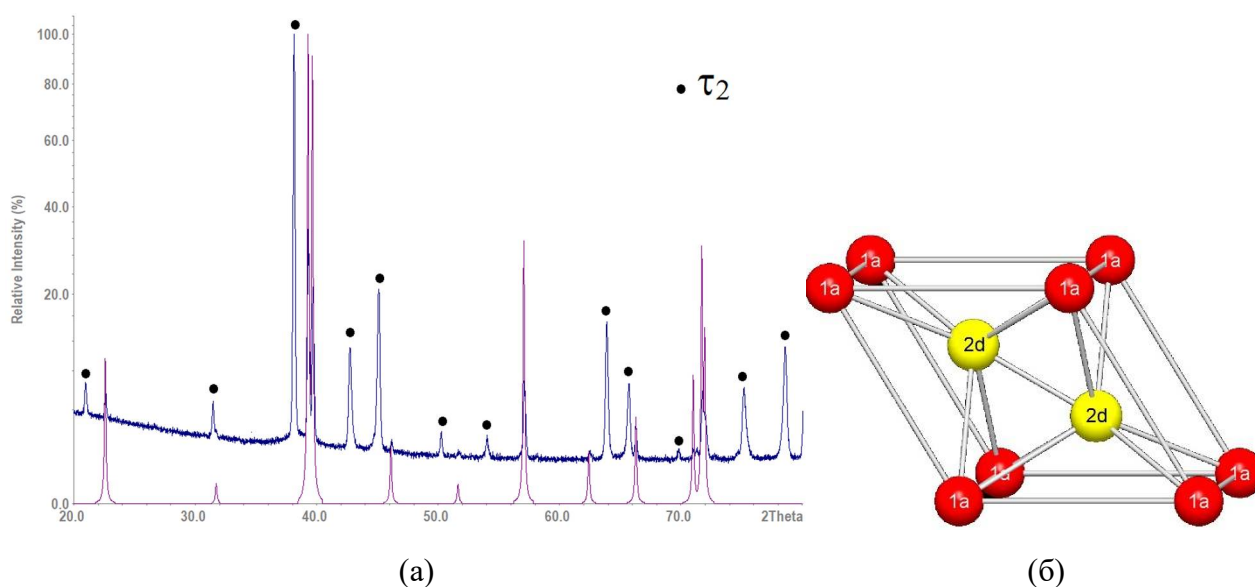


Рисунок 62. Сравнение экспериментальной (сплав № 32) и теоретической рентгенограмм фазы τ_3 в координатах $2\theta - \sqrt{I}$ – (а), элементарная ячейка структуры Hg_2U – (б)

Область гомогенности фазы на основе соединения InPd_3 установлена по результатам исследования образцов №№ 8, 9, 35, 40, 36, 3, 41, 53, 58. Образцы № 8, 9 и 53 принадлежат двухфазной области $\text{InPd}_3 + \tau_1$, образцы №№ 35, 40, 36, 3, 58 – двухфазной области $\text{InPd}_3 + \alpha$, в образце № 41 реализуется трехфазное равновесие $\text{InPd}_3 + \tau_1 + \alpha$. Микроструктура образца № 8 показана на рисунке 63,а, микроструктура образца № 41 – на рисунке 63,б. Составы равновесных фаз, реализующихся в образцах №№ 8, 9, 35, 36, 3, 40, 41, 53 и 58 приведены в таблице 19 и на рисунке 58. Видно, что с увеличением концентрации золота содержание индия

в фазе InPd_3 уменьшается. Максимальная растворимость золота в фазе InPd_3 составляет ~18 ат.% и установлена по результатам МРСА двухфазного образца № 58 (таблица 19).

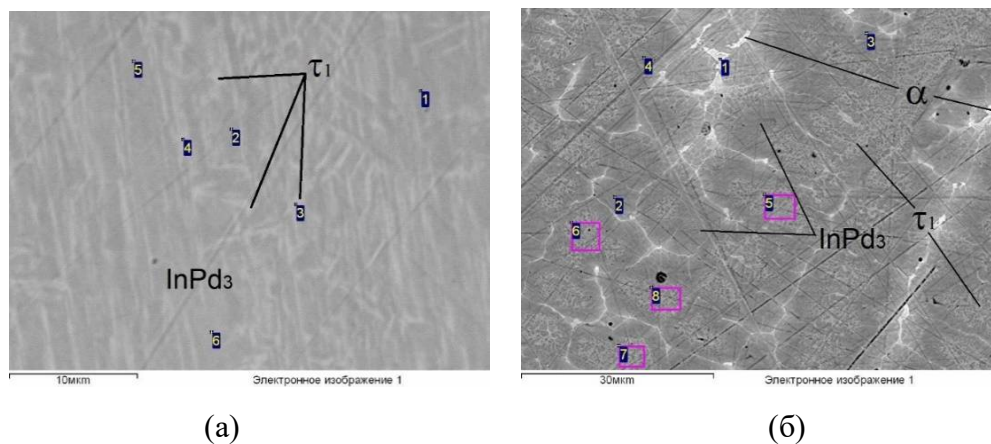


Рисунок 63. Микроструктуры образцов № 8 – (а), № 41 – (б)

Таблица 19. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Au–In, отожженных при 500°C

№	Средний состав по МРСА, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	Pd	Au	In		Pd	Au	In
2	75	11	14	α	74,6	10,8	14,6
3	61	25	14	α	56,6	32,8	10,6
				InPd_3	63,0	18,6	18,4
4	45	40	15	α	21,7	74,2	4,1
				τ_1	43,6	35,4	21,0
5	35	48	17	α	12,0	84,1	3,9
				τ_1	39,9	40,6	19,5
6	17	65	18	α	12,3	73,8	13,9
				τ_2	19,3	60,9	19,8
7	10	77	13	α	9,7	76,7	13,6
8	65	11	24	InPd_3	66,3	9,6	24,1
				τ_1	62,6	12,7	24,7
9	55	20	25	InPd_3	58,7	18,9	22,4
				τ_1	52,5	24,1	23,4
10	40	35	25	τ_1	40,6	35,6	23,8
				τ_2	33,3	43,5	23,2
				InPd	44,6	20,5	34,9
11	32	41	27	τ_2	27,0	49,3	23,7
				InPd	42,4	23,0	34,6
12	20	57	23	τ_2	20,0	56,9	23,1
				L	22,9	44,1	33,0
13	11	66	23	ζ	10,8	67,2	22,0

				L	9,9	59,3	30,8
14	58	14	28	τ_1	56,0	18,3	25,7
				InPd ₂	61,8	6,1	32,1
				InPd	55,6	11,3	33,1
15	67	0	33	InPd ₂	67,3	0	32,7
16	65	3	32	τ_1	61,4	11,6	27,0
				InPd ₂	64,8	2,9	32,3
17	60	6	34	InPd ₂	62,1	4,4	33,5
				In ₃ Pd ₅	62,8	1,1	36,1
				InPd	54,5	9,6	35,9
18	37	27	36	τ_3	29,7	36,9	33,4
				InPd	40,4	24,2	35,4
19	54	6	40	InPd	54,5	5,8	39,7
20	46	16	38	InPd	46,2	16,0	37,8
21	33	20	47	InPd	41,4	9,5	49,1
				L	18,0	40,1	41,9
22	38	9	53	InPd	40,6	8,6	50,7
				In ₃ Pd ₂	33,1	10,9	56,0
23	46	9	45	InPd	45,8	9,0	45,2
24	43	12	45	InPd	44,4	9,6	46,0
				L	21,5	41,9	36,6
25	40	15	45	InPd	42,6	9,4	48,0
				L	21,6	38,4	40,0
26	42	16	42	InPd	44,4	13,5	42,1
				L	25,0	38,6	36,4
27	41	19	40	InPd	43,9	14,0	42,1
				L	25,1	38,7	36,2
28	38	22	40	InPd	42,8	15,6	41,6
				L	24,2	39,6	36,2
29	46	18	36	InPd	45,7	18,0	36,3
30	43	21	36	InPd	42,6	21,7	35,7
31	38	26	36	τ_3	29,9	36,8	33,3
				InPd	39,7	25,1	35,2
32	25	46	29	τ_2	22,7	53,5	23,8
				τ_3	28,6	38,7	32,7
33	15	56	29	τ_2	14,9	62,4	22,7
				L	15,1	53,4	31,5
35	70	13	17	α	68,8	16,8	14,4
				InPd ₃	72,2	7,2	20,6
36	64	21	15	α	61,1	26,5	12,4

				InPd ₃	65,3	16,0	18,7
37	40	41	19	α	20,6	75,5	3,9
				τ_1	43,4	36,6	20,0
38	34	49	17	α	12,0	82,7	5,3
				τ_1	38,8	42,3	18,9
39	25	59	16	α	14,0	75,6	10,5
				τ_1	34,4	46,5	19,1
40	65	16	19	α	62,0	25,5	12,5
				InPd ₃	67,9	13,6	18,5
41	51	31	18	α	23,1	72,9	4,0
				InPd ₃ ^(a)	—	—	—
				τ_1	51,5	26,0	22,5
42	36	44	20	α	15,9	74,7	9,4
				τ_1	40,5	39,8	19,7
43	16	64	20	τ_2	15,7	63,7	20,6
44	6	76	18	ζ	5,8	76,2	18,0
45	1	87	12	α	3,9	84,3	11,8
				α_1	0,0	87,4	12,6
46	13	79	8	α	12,8	78,9	8,3
47	7	83	10	α	6,5	83,0	10,5
48	1	89	10	α	1,4	88,6	10,0
49	6	86	8	α	6,1	86,1	7,8
50	29	39	32	τ_2	23,9	52,2	23,9
				τ_3	30,1	37,0	32,9
				InPd	39,1	26,6	34,3
53	59	24	17	InPd ₃	62,9	16,3	20,8
				τ_1	58,5	18,0	23,5
58	60	18	22	α	49,7	42,1	8,2
				InPd ₃	61,3	17,9	20,8

^(a) выделения фазы малы для определения ее точного состава

Таблица 20. Результаты РФА сплавов системы Pd–Au–In, отожженных при 500°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Au	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
2	α	Cu	74,6	10,8	14,6	3,9526(4)	—	—
3	α	Cu	56,6	32,8	10,6	4,0061(10)	—	—
	InPd ₃	AuCu	60,3	18,6	18,4	2,8896(9)	—	3,866(4)
5	α	Cu	12	84,1	3,9	4,0707(8)	—	—
	τ_1	AuCu ₃	39,9	40,6	19,5	4,0410(8)	—	—

6	α	Cu	12,3	73,8	13,9	4,0888(11)	—	—
	τ_2	AuCu	19,3	60,9	19,8	2,8660(5)	—	4,1321(10)
7	α	Cu	9,7	76,7	13,6	4,0913(8)	—	—
8	InPd ₃	AuCu	66,3	9,6	24,1	2,8755(4)	—	3,8527(9)
	τ_1	AuCu ₃	62,6	12,7	24,7	4,0116(9)	—	—
9	InPd ₃ ⁽⁶⁾	AuCu	58,7	18,9	22,4	—	—	—
	τ_1	AuCu ₃	52,5	24,1	23,4	4,0101(7)	—	—
10	τ_1	AuCu ₃	40,6	35,6	23,8	4,0393(8)	—	—
	τ_2	AuCu	33,3	43,5	23,2	2,8653(9)	—	4,117(2)
	InPd	CsCl	44,6	20,5	34,9	3,2289(2)	—	—
11	τ_2	AuCu	27,0	49,3	23,7	2,8538(6)	—	4,1153(12)
	InPd	CsCl	42,4	23,0	34,6	3,2304(4)	—	—
12	τ_2	AuCu	20,0	56,9	23,1	2,8583(4)	—	4,1862(11)
	L ^(a)	—	22,9	44,1	33,0	—	—	—
13	ζ	Mg	10,8	67,2	22,0	2,921(2)	—	4,789(1)
	L ^(a)	—	9,9	59,3	30,8	—	—	—
14	τ_1	AuCu ₃	56,0	18,3	25,7	4,0111(7)	—	—
	InPd ₂	Co ₂ Si	61,8	6,1	32,1	8,241(1)	5,622(2)	4,223(2)
	InPd	CsCl	55,6	11,3	33,1	3,2048(2)	—	—
16	$\tau_1^{(6)}$	AuCu ₃	61,4	11,6	27,0	—	—	—
	InPd ₂	Co ₂ Si	64,8	2,9	32,3	5,606(2)	4,223(1)	8,215(4)
17	InPd ₂	Co ₂ Si	62,1	4,4	33,5	5,604(3)	4,236(2)	8,249(4)
	In ₃ Pd ₅	Ge ₃ Rh ₅	62,8	1,1	36,1	5,602(3)	10,91(1)	4,221(5)
	InPd	CsCl	54,5	9,6	35,9	3,2206(4)	—	—
18	$\tau_3^{(6)}$	Hg ₂ U	29,7	36,9	33,4	—	—	—
	InPd	CsCl	40,4	24,2	35,4	3,2419(1)	—	—
19	InPd	CsCl	54,5	5,8	39,7	3,2270(5)	—	—
20	InPd	CsCl	46,2	16,0	37,8	3,24361(2)	—	—
21	InPd	CsCl	41,4	9,5	49,1	3,2521(9)	—	—
	L ^(a)	—	18,0	40,1	41,9	—	—	—
22	InPd	CsCl	40,6	8,6	50,7	3,2340(10)	—	—
	In ₃ Pd ₂	Al ₃ Ni ₂	33,1	10,9	56,0	4,502(1)	—	5,654(4)
23	InPd	CsCl	45,8	9,0	45,2	3,2466(6)	—	—
24	InPd	CsCl	44,4	9,6	46	3,2490(5)	—	—
	L ^(a)	—	21,5	41,9	36,6	—	—	—
28	InPd	CsCl	42,8	15,6	41,6	3,2418(13)	—	—
	L ^(a)	—	24,2	39,6	36,2	—	—	—
30	InPd	CsCl	42,6	21,7	35,7	3,2349(3)	—	—
31	τ_3	Hg ₂ U	29,9	36,8	33,3	4,531(3)	—	2,815(1)
	InPd	CsCl	39,7	25,1	35,2	3,2386(7)	—	—

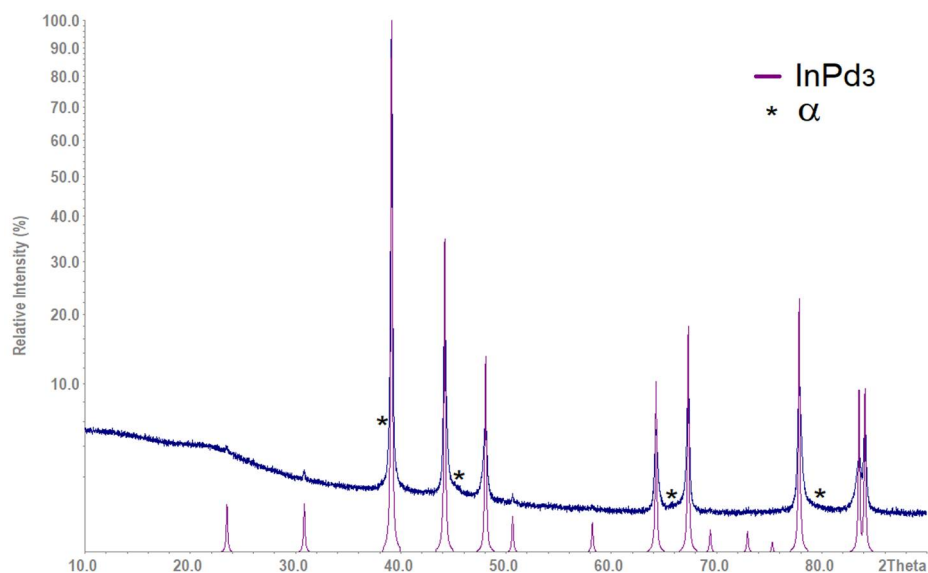
32	τ_2	AuCu	22,7	53,5	23,8	2,8397(1)	—	4,2286(3)
	τ_3	Hg ₂ U	28,6	38,7	32,7	4,5370(6)	—	2,8182(3)
33	τ_2	AuCu	14,9	62,4	22,7	2,8777(5)	—	4,1614(11)
	L ^(a)	—	15,1	53,4	31,5	—	—	—
35	α	Cu	68,8	16,8	14,4	3,9616(4)	—	—
	InPd ₃	AuCu	72,2	7,2	20,6	2,8700(7)	—	3,8053(12)
37	$\alpha^{(6)}$	Cu	20,6	75,5	3,9	—	—	—
	τ_1	AuCu ₃	43,4	36,6	20,0	4,0214(3)	—	—
38	α	Cu	13,2	81,8	5,0	4,0577(3)	—	—
	τ_1	AuCu ₃	38,6	43,1	18,3	4,0348(7)	—	—
39	α	Cu	14,0	75,6	10,5	4,0751(3)	—	—
	τ_1	AuCu ₃	34,4	46,5	19,1	4,0499(4)	—	—
40	α	Cu	62,0	25,5	12,5	3,9995(6)	—	—
	InPd ₃	AuCu	67,9	13,6	18,5	2,8971(6)	—	3,7831(1)
41	$\alpha^{(6)}$	Cu	23,1	72,9	4,0	—	—	—
	InPd ₃	AuCu	—	—	—	2,9089(7)	—	3,7906(2)
	τ_1	AuCu ₃	51,5	26,0	22,5	4,0078(5)	—	—
43	τ_2	AuCu	15,7	63,7	20,6	2,8685(4)	—	4,1629(8)
44	ζ	Mg	5,8	76,2	18,0	2,8895(8)	—	4,754(2)
45	α	Cu	3,9	84,3	11,8	4,103(2)	—	—
	α_1	α -La	0	87,4	12,6	2,8965(9)	—	9,515(2)
46	α	Cu	12,8	78,9	8,3	4,0754(4)	—	—
47	α	Cu	6,5	83,0	10,5	4,0930(8)	—	—
48	α	Cu	1,4	88,6	10,0	4,099(2)	—	—
49	α	Cu	6,1	86,1	7,8	4,0841(6)	—	—
50	τ_2	AuCu	23,9	52,2	23,9	2,8405(5)	—	4,2237(11)
	τ_3	Hg ₂ U	30,1	37,0	32,9	4,5424(9)	—	2,8181(6)
	InPd	CsCl	39,1	26,6	34,3	3,2390(8)	—	—
53	InPd ₃	AuCu	62,9	16,3	20,8	2,8870(4)	—	3,812(4)
	τ_1	AuCu ₃	58,5	18,0	23,5	4,0137(4)	—	—
58	α	Cu	49,7	42,1	8,2	4,0149(10)	—	—
	InPd ₃	AuCu	61,3	17,9	20,8	2,9002(6)	—	3,7933(8)

^(a) закристаллизовавшаяся жидкость

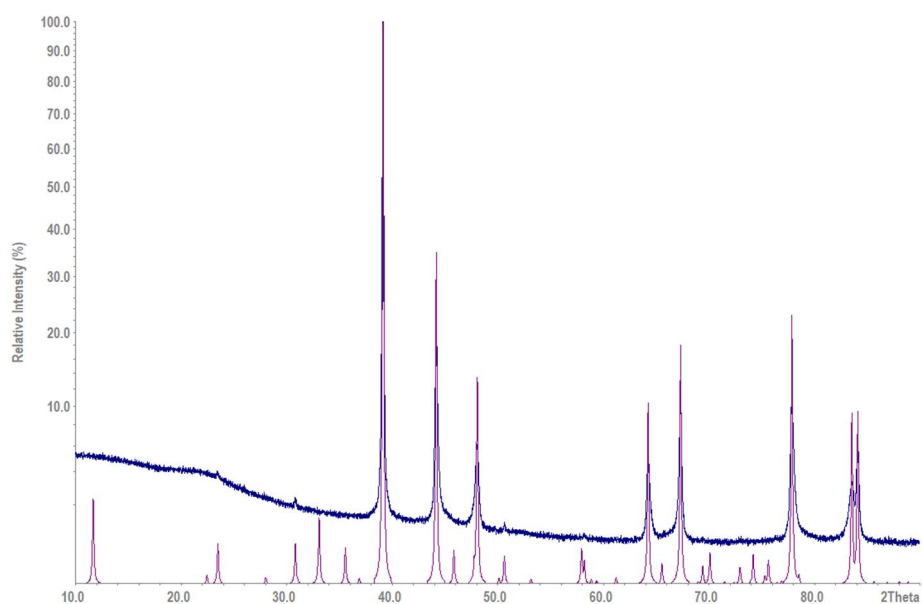
⁽⁶⁾ интенсивность пиков недостаточна для определения параметров решетки

Результаты рентгенофазового анализа сплавов №№ 8, 35, 3, 40, 53, 58 и 41 приведены в таблицах 20 и 21. Видно, что отношение c/a в гранецентрированной тетрагональной субъячейке фазы на основе соединения InPd₃ при добавлении золота резко не изменяется и принимает значения от 0,92 до 0,94 (таблица 21). Как уже упоминалось ранее (см. раздел 3.2), это значение соответствует структурам AuCu и Al₃Zr, неразличимым в двойных сплавах системы Pd-In.

Однако, благодаря присутствию в фазе на основе соединения InPd_3 золота ($\sim 13,5$ ат.%), на рентгенограммах образцов появляются слабые сверхструктурные линии, положение и количество которых согласуются со структурой типа AuCu , но не согласуются со структурой типа Al_3Zr (рисунок 64).



(a)



(б)

Рисунок 64. Рентгенограмма образца № 40 состава $\text{Pd}_{68}\text{Au}_{14}\text{In}_{18}$ с наложенными теоретическими рентгенограммами структуры AuCu – (a) и Al_3Zr – (б)

Конодный треугольник $\text{InPd}_3 + \tau_1 + \text{InPd}_2$ определен составами равновесных фаз в образцах № 8 и № 16. Первый образец относится к двухфазной области $\text{InPd}_3 + \tau_1$ (рисунок 63,а), а второй – к двухфазной области $\text{InPd}_2 + \tau_1$. Состав τ_1 фазы в обоих образцах практически

одинаковый (рисунок 58), следовательно, соответствующая ему точка на изотермическом сечении является одной из вершин конодного треугольника.

Таблица 21. Результаты исследования сплавов, содержащих фазу на основе соединения InPd_3

№	$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	Состав фазы, ат.%			Параметры субъчейки, Å		c/a
			Pd	Au	In	a	c	
35	500	$\text{InPd}_3+\alpha$	72,2	7,2	20,6	4,0588	3,8053	0,938
8	500	$\text{InPd}_3+\tau_1$	66,3	9,6	24,1	4,0666	3,8527	0,947
40	500	$\text{InPd}_3+\alpha$	67,9	13,6	18,5	4,0971	3,7831	0,923
3	500	$\text{InPd}_3+\alpha$	60,3	18,6	18,4	4,0865	3,866	0,946
53	500	$\text{InPd}_3+\tau_1$	62,9	16,3	20,8	4,0828	3,812	0,933
58	500	$\text{InPd}_3+\alpha$	61,5	17,6	20,9	4,1015	3,7933	0,925
41	500	$\text{InPd}_3+\tau_1+\alpha$	—	—	—	4,1138	3,7906	0,921

Границы области гомогенности эквиатомной фазы со структурой CsCl , проникающей в тройную систему из граничной двойной системы In-Pd , очерчены по результатам исследования 18 сплавов. Пять из них однофазные (№№ 17, 19, 20–22), в остальных образцах содержатся две (№№ 11, 18, 21, 22, 24–28, 31) или три фазы (№№ 10, 14, 17, 50). Параметры решетки фазы InPd различного состава приведены в таблице 20.

В двухфазном образце № 22 соединение InPd состава $\text{Au}_{8,6}\text{In}_{50,8}\text{Pd}_{40,6}$ находится в равновесии с соединением In_3Pd_2 , содержащем ~11 ат.% Au. В образце 21 близкая по составу фаза InPd находится в равновесии уже с жидкой фазой. Такое же равновесие $\text{InPd} + \text{L}$ реализуется в образцах №№ 24–28. При этом содержание индия в фазе InPd от образца № 24 к образцу № 28 заметно уменьшается (от ~51 до ~41 ат.%). В результате этого кривая, ограничивающая область гомогенности фазы InPd , при равновесии InPd с In_3Pd_2 (до ~9 ат.% Au) идет практически по изоконцентрате индия, а при появлении равновесия InPd с расплавом в точке $\text{Au}_{8,6}\text{In}_{50,8}\text{Pd}_{40,6}$ резко изгибается и оказывается направленной к эквиатомному составу системы Pd-Au . По данным МРСА (рисунок 58, таблица 19), эта часть кривой оказывается несколько вогнутой относительно изоконцентраты ~40 ат.% золота.

В образцах №№ 17 и 14 реализуются трехфазные равновесия $\text{InPd} + \text{InPd}_2 + \text{In}_3\text{Pd}_5$ и $\text{InPd} + \text{InPd}_2 + \tau_1$. Из данных таблицы 19 и рисунка 58 видно, что содержание палладия в фазе InPd при добавлении золота примерно одинаковое (~55 ат.%), а концентрация индия уменьшается с ~45 до ~33 ат.%. Растворимость золота в фазах In_3Pd_5 и InPd_2 составляет ~1 и ~6 ат.% соответственно.

Граница области гомогенности фазы InPd построена по результатам исследования образцов, принадлежащих к следующим фазовым областям: InPd + τ_3 + τ_2 (образец № 50), InPd + τ_2 (образец № 11), InPd + τ_2 + τ_1 (образец № 10) и InPd + τ_1 + InPd₂ (образец № 14). Микроструктура трехфазного образца № 50 показана на рисунке 65,а. Из таблицы 19 видно, что уменьшение содержания золота в фазе InPd (с ~25 до ~11 ат.%) сопровождается незначительным снижением концентрации в ней индия (на 1,0÷1,5 ат.%).

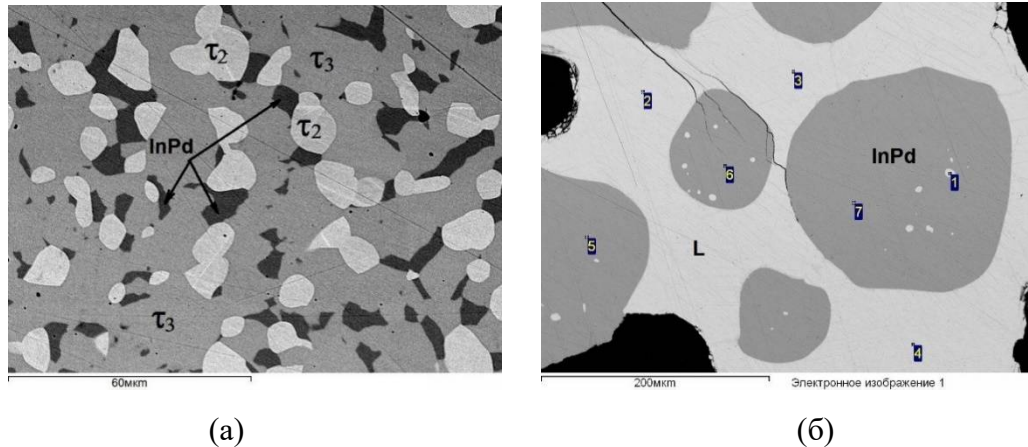


Рисунок 65. Микроструктуры образцов № 50 – (а), № 21 – (б)

При движении от палладиевого к золотому углу системы α -твердый раствор на основе ГЦК-компонентов последовательно оказывается в равновесии с пятью фазами – фазой на основе соединения InPd₃, тройными соединениями τ_1 и τ_2 , гексагональной фазой ζ и соединением α_1 системы Au–In (рисунок 58). Граница α -твердого раствора построена по результатам исследования однофазных образцов №№ 2, 7, 46–49, двухфазных образцов №№ 35, 40, 36, 3, 37, 4, 38, 5, 42, 39, 6, 45 и трехфазного образца № 41 (рисунок 58). Из данных таблицы 19 видно, что при увеличении содержания золота в сплавах растворимость индия в α -фазе уменьшается до ~4 ат.% при 75 ат.% Au (образец № 39), затем резко возрастает до ~14 ат.% In (образец № 6) и вновь постепенно понижается. Концентрация индия в однофазном образце № 48 при ~1 ат.% Pd составляет ~10 ат.%.

Область гомогенности фазы ζ нанесена на изотермическое сечение на основании результатов исследования образцов № 13 и № 44. В первом образце ζ -фаза имеет состав Au_{67,2}In_{22,0}Pd_{11,8}, во втором – Au_{76,2}In_{18,0}Pd_{5,8}. Ширина двухфазной области τ_2 + ζ по золоту не превышает 4 ат.%, так как согласно полученным результатам (таблица 19) до 63,7 ат.% Au на изоконцентрате индия ~20 ат.% устойчиво соединение τ_2 , а при 67,2 ат.% Au – фаза ζ (образец № 13).

Конодный треугольник InPd₂ + τ_1 + InPd₃ определяется составами равновесных фаз в образцах № 8 и № 16. Первый относится к двухфазной области InPd₃ + τ_1 (рисунок 63, а), а

второй – к двухфазной области $\text{InPd}_2 + \tau_1$. Состав фазы τ_1 в обоих образцах практически одинаков, следовательно, составы фаз конодного треугольника $\text{InPd}_2 + \tau_1 + \text{InPd}_3$ близки к составам равновесных фаз в образцах № 8 и № 16.

Трехфазная область $\alpha + \alpha_1 + \zeta$ нанесена на изотермическое сечение (рисунок 58) с учетом РФА и МРСА образца № 45 (таблицы 19, 20; рисунок 58). Соединение α_1 системы Au–In с гексагональной структурой типа α -La не растворяет палладий.

Граница жидкой фазы на изотермическом сечении системы Pd–Au–In при 500°C построена на основании литературных данных по граничным системам [25, 45] и по результатам исследования сплавов №№ 12, 13, 21, 24–28, 33. Результаты внешнего осмотра и микроструктура всех перечисленных сплавов (рисунок 65,б) свидетельствовали об их подплавлении во время отжига при 500°C. Состав жидкой фазы (закристаллизовавшейся при закалке образцов), полученный с помощью МРСА, представлен в таблице 19.

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

Изотермическое сечение системы Pd–Au–In при 800°C, построенное по результатам микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального методов анализа, представлено на рисунке 66. Из рисунка видно, что оно заметно отличается от сечения при 500°C.

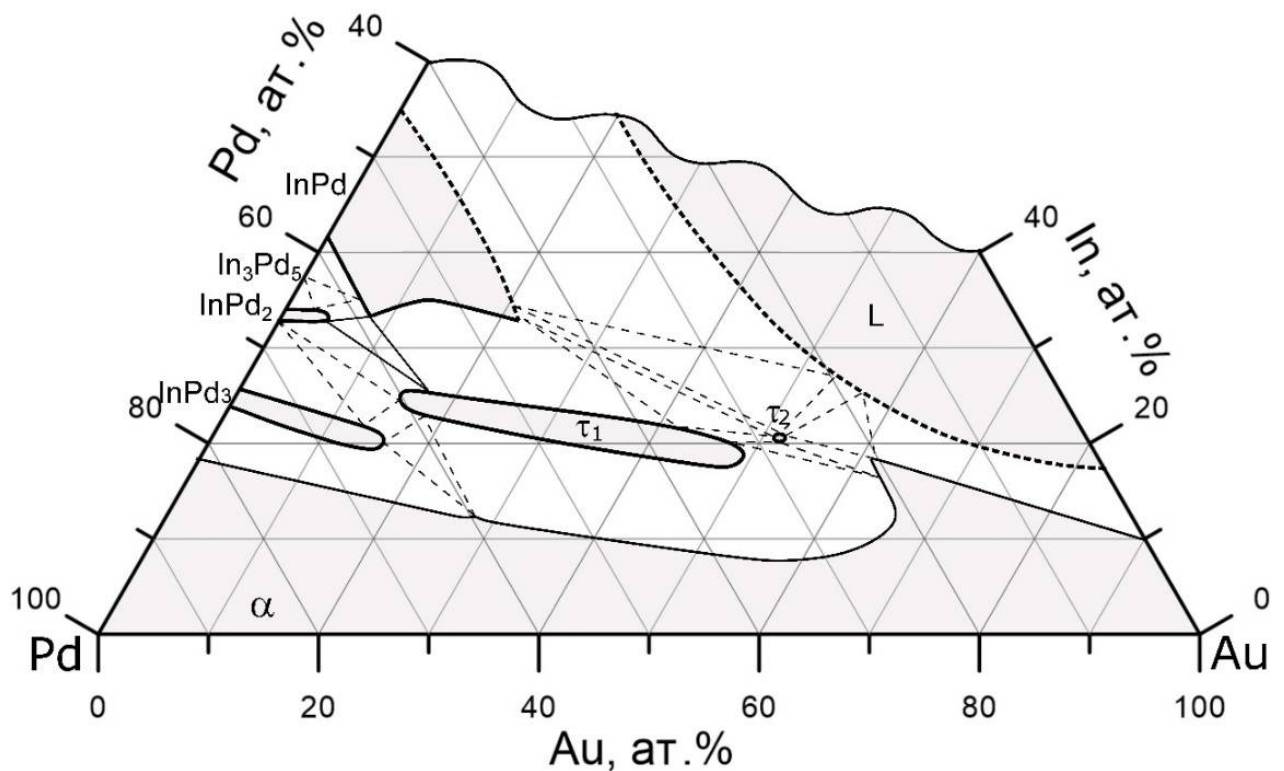


Рисунок 66. Часть изотермического сечения системы Pd–Au–In при 800°C

При 800°C на изотермическом сечении отсутствуют равновесия с участием фаз, имеющих температуры плавления ниже 800°C (ζ - и α_1 -фаз системы Au–In, соединений In_3Pd_2 и τ_3). Соединение τ_2 с тетрагональной структурой типа AuCu имеет область гомогенности по золоту менее 1 ат. %.

Минимальное и максимальное содержание золота в соединении τ_1 при 800°C примерно такое же, как и при 500°C (при 800°C ~14 и ~50 ат. %, при 500°C – ~12 и ~47 ат. %). Сохраняется и общее направление области гомогенности τ_1 к золотому углу системы, поскольку концентрация индия в фазе τ_1 по мере возрастания содержания золота уменьшается с ~26 до ~18 ат. %. Ширина области гомогенности τ_1 по индию составляет ~3 ат. %.

В соединении InPd_3 растворяется ~16 ат. % Au, что несколько меньше, чем при 500°C (~18 ат. %). Растворимость золота в соединении InPd_2 (~5 ат. %) практически такая же, как и при 500°C. Область гомогенности соединения InPd_3 распространяется в тройную систему по направлению к золотому углу системы, соединения InPd_2 – по изоконцентрате индия.

Широкая область гомогенности фазы InPd , как и при 500°C, направлена к эквипотенциальному составу системы Au–Pd. При ~22 ат. % Au предельная концентрация индия в фазе InPd ~33 ат. %.

Кривая, ограничивающая область существования ГЦК-твердого раствора в системе Pd–Au–In при 800°C, имеет такую же конфигурацию, как и при 500°C. Однако минимальная растворимость индия в палладии при 800°C отмечается не при 75, а при 60 ат. % Au и составляет ~8 ат. %. Затем, как и при 500°C, растворимость резко возрастает до ~19 ат. % (при 500°C до ~14 ат. %) и вновь понижается до 10 ат. % In на стороне Au–In. Отметим, что увеличение концентрации индия в α -твердом растворе происходит за счет уменьшения содержания в нем палладия с ~36 до ~21 ат. %.

Граница α -твердого раствора в системе Pd–Au–In при 800°C построена по результатам исследования 9 образцов (№№ 1–4, 6, 7, 11, 39, 52, рисунок 67 таблица 22). Периоды решетки α -твердого раствора приведены в таблице 23. Согласно результатам исследования трех однофазных образцов (№№ 1, 2 и 7), при постоянном содержании индия по мере увеличения концентрации золота в фазе параметр ее ГЦК-решетки закономерно возрастает. Так, в образце № 1 состава $\text{Pd}_{85}\text{In}_{15}$ он составляет 3,9361 Å, а при 15 ат. % In и содержании золота 10 и 75 ат. % – 3,9523 и 4,0863 Å соответственно (образцы №№ 2 и 7).

Растворимость золота в фазе InPd_3 определена по результатам исследования образцов № 3 и № 53 (таблица 22, рисунок 67). Так как состав InPd_3 в обоих образцах практически одинаковый (таблица 22), можно считать, что коноды равновесий $\alpha + \text{InPd}_3$ и $\text{InPd}_3 + \tau_1$,

реализующихся в указанных образцах, практически совпадают с соответствующими сторонами конодного треугольника $\alpha + \text{InPd}_3 + \tau_1$. Микроструктура образца № 3 показана на рисунке 68,а.

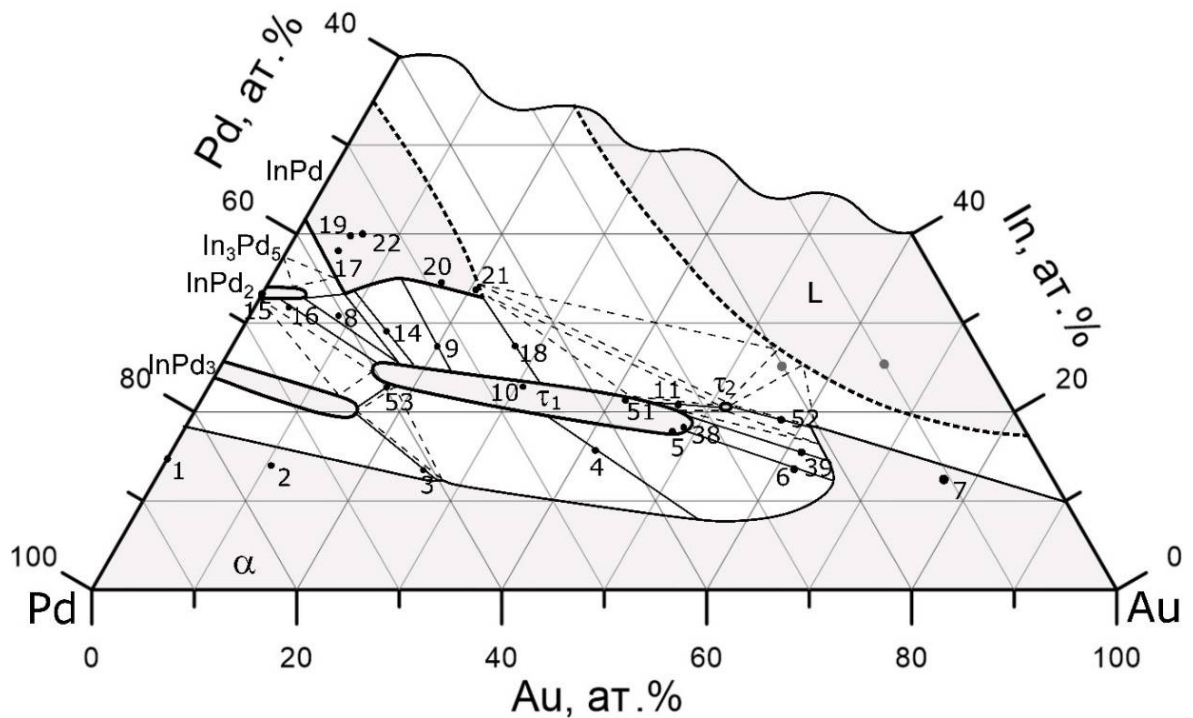


Рисунок 67. Экспериментально установленные коноды равновесий фаз системы Pd–Au–In при 800°C

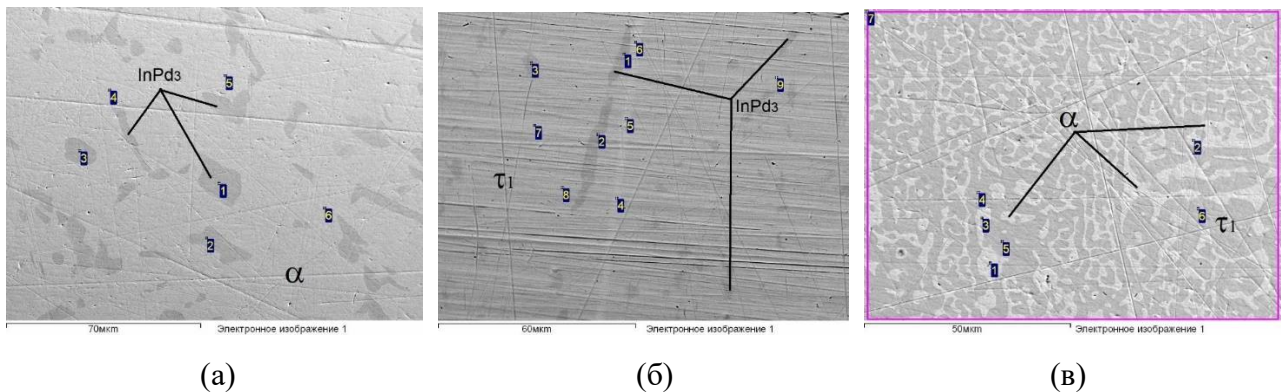


Рисунок 68. Микроструктуры сплавов № 3 – (а), № 53 – (б), № 4 – (в)

Область гомогенности соединения τ_1 нанесена на изотермический треугольник системы Pd–Au–In по результатам исследования сплавов №№ 4–6, 8–11, 14, 16, 18, 38, 39 и 53 (рисунок 67). Минимальное содержание золота (~14 ат.%) в τ_1 отмечалось в двухфазном образце № 16 (таблица 22), максимальное – в однофазном образце № 38. Результаты рентгенофазового анализа сплавов №№ 4–6, 8–11, 14, 16, 18, 38, 39 приведены в таблице 23.

В образце № 53 реализовалось двухфазное равновесие $\tau_1 + \text{InPd}_3$, в образцах №№ 4, 6, 11, 39 – двухфазное равновесие $\tau_1 + \alpha$. Микроструктуры, иллюстрирующие эти равновесия,

показаны на рисунках 68,б и 68,в, составы фаз и параметры их элементарных ячеек – в таблицах 22, 23 и на рисунке 67. Из представленных данных видно, что по мере увеличения содержания золота концентрация индия в фазе τ_1 уменьшается. Так, минимальное содержание индия в соединении τ_1 при ~18 ат.% Au составляет 23,5 ат.% (образец № 53), а при ~48 ат.% Au – 19,5 ат.% (образец № 39). При ~18 ат.% Au максимальное содержание индия в фазе τ_1 равно 25,3 ат.% (образец № 8), а при ~48 ат.% Au – ~20 ат.% (образец № 39). Как и при 500°C, ширина области гомогенности соединения τ_1 по индию составляет ~3 ат.% (рисунок 67, таблица 22).

Рентгенограмма сплава № 8, на которой присутствуют наборы отражений трех фаз – τ_1 , InPd₂ и InPd, – показана на рисунке 69. Соответствующий этому образцу конодный треугольник (рисунок 67) определяет максимальную растворимость золота (5,4 ат.%) в фазе InPd₂ (таблица 22). Параметр решетки фазы InPd₂ с таким содержанием золота равен 5,619 Å, что, как и следовало ожидать, больше чем параметр ячейки 5,541 Å двойной фазы InPd₂ (образец №15) (таблица 23).

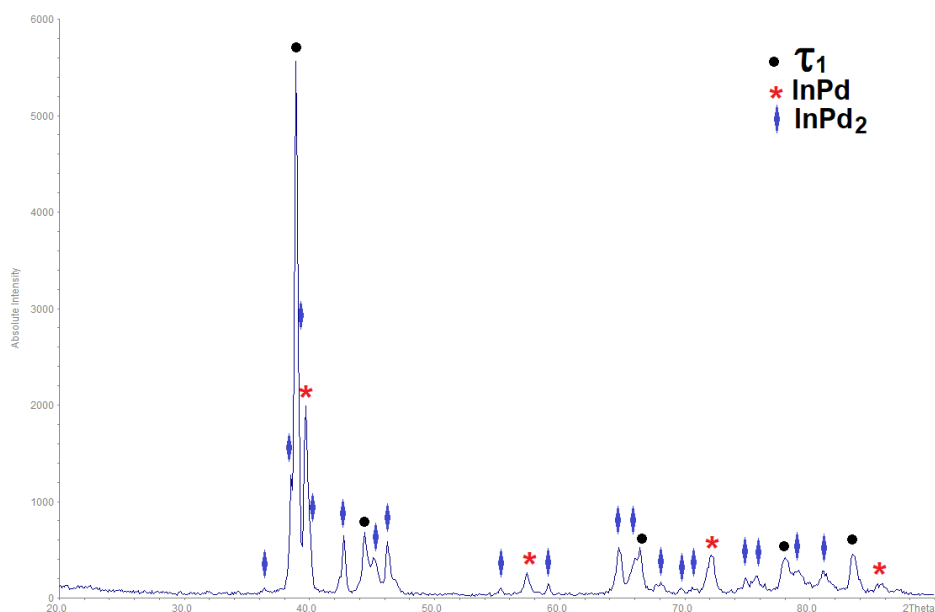


Рисунок 69. Рентгенограмма сплава № 8

Область гомогенности фазы InPd в тройной системе, как и при 500°C, направлена к эквиатомному составу системы Pd–Au, что подтверждено результатами исследования однофазных сплавов №№ 17, 19, 20-22, двухфазных сплавов №№ 9, 14 и 18 и трехфазного сплава № 8 (рисунок 67). Согласно данным рентгенофазового анализа, в равновесии с InPd в образцах №№ 9, 14 и 18 находится тройное соединение τ_1 . Коноды фазовой области InPd + τ_1 идут по изоконцентраатам палладия. Содержание индия в фазе на основе соединения InPd при ~9 и 22 ат.% Au (образцы № 14 и № 18) составляет ~33 ат.%, при ~13 ат.% Au – ~35 ат.%

(образец № 9). В трехфазном образце № 8 соединение InPd имеет состав $\text{Au}_8\text{In}_{33}\text{Pd}_{59}$ (таблица 22).

Существование фазы τ_2 при 800°C установлено при исследовании сплавов № 11 и № 52 (рисунок 67). Первый принадлежит двухфазной области $\tau_1 + \tau_2$, второй – двухфазной области $\tau_2 + \alpha$. Составы фазы τ_2 ($\text{Pd}_{28,4}\text{Au}_{51,2}\text{In}_{20,4}$ и $\text{Pd}_{27,3}\text{Au}_{51,8}\text{In}_{20,9}$) и параметры ее кристаллической решетки ($a = 2,8619(8)$, $c = 4,0990(15)$ и $a = 2,8608(5)$, $c = 4,1072(10)$) в образцах практически одинаковые, т.е. при 800°C область гомогенности фазы τ_2 очень мала.

Область существования жидкой фазы на изотермическом треугольнике точно не установлена и нанесена пунктиром на основании литературных данных по системе Au–In и результатов дифференциально-термического анализа образцов состава $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{55}\text{In}_{25}$ и $\text{Pd}_{10}\text{Au}_{65}\text{In}_{25}$ (серые точки на рисунке 67). Как видно из термограммы (рисунок 70,а) плавление образца состава $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{55}\text{In}_{25}$ начинается при температуре $763,7^\circ\text{C}$, а заканчивается при температуре выше 800°C , так что при 800°C данный состав принадлежит области $L + \tau_2$. Сплав состава $\text{Pd}_{10}\text{Au}_{65}\text{In}_{25}$, по данным ДТА (рисунок 70,б), полностью плавится ниже 800°C .

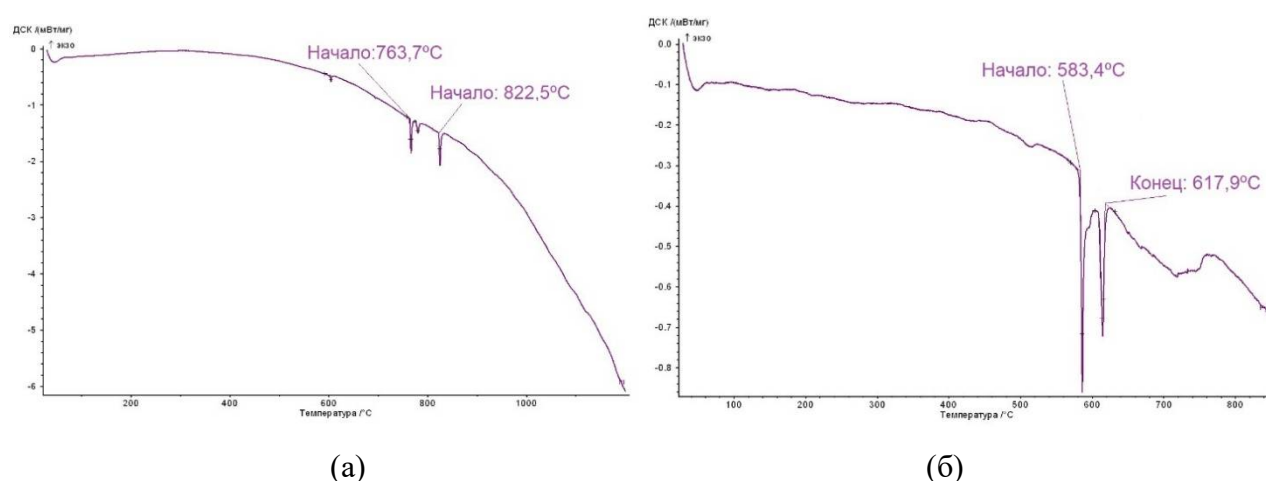


Рисунок 70. Термограммы сплавов состава $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{55}\text{In}_{25}$ – (а), $\text{Pd}_{10}\text{Au}_{65}\text{In}_{25}$ – (б)

Таблица 22. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Au–In, отожженных при 800°C

№	Средний состав сплава, ат. %			Фазы	Составы фаз, ат. %		
	Pd	Au	In		Pd	Au	In
1	85	0	15	α	85,1	0	14,9
2	75	11	14	α	75,1	10,6	14,3
3	60	26	14	α	60,3	26,9	12,8
				InPd ₃	64,0	15,9	20,1
4	44	41	15	α	36,5	55,5	8,0
				τ_1	46,2	35,0	18,8
5	33	49	18	τ_1	32,8	49,4	17,8

6	24	62	14	α	21,8	66,0	12,2
				τ_1	32,7	49,8	17,5
7	11	77	12	α	10,7	77,0	12,3
8	59	9	32	τ_1	57,0	17,7	25,3
				InPd ₂	62,8	5,4	31,8
				InPd	58,9	8,0	33,1
9	52	21	27	τ_1	52,7	23,5	23,8
				InPd	52,1	12,8	35,1
10	46	31	23	τ_1	45,9	30,8	23,3
11	32	47	21	τ_1	33,9	45,0	21,1
				τ_2	28,4	51,2	20,4
14	57	14	29	τ_1	55,8	18,9	25,3
				InPd	58,2	8,6	33,2
15	67	0	33	InPd ₂	67,4	0	32,6
16	64	3	33	τ_1	59,6	14,3	26,1
				InPd ₂	65,3	2,4	32,3
17	57	5	38	InPd	56,7	5,3	38,0
18	44	28	28	τ_1	44,4	31,8	23,8
				InPd	45,3	21,7	33,0
19	55	5	40	InPd	54,7	5,5	39,8
20	48	17	35	InPd	48,3	17,3	34,4
21	45	22	33	InPd	45,1	21,6	33,3
22	53,5	6,5	40	InPd	53,5	6,5	40,1
38	33	51	16	τ_1	33,0	50,8	16,2
39	22	62	16	α	21,7	63,3	15,0
				τ_1	32,1	48,4	19,5
51	36	42	22	τ_1	36,5	41,6	21,9
52	24	57	19	α	20,6	60,8	18,6
				τ_2	27,3	51,8	20,9
53	59	18	23	InPd ₃	63,2	16,1	20,7
				τ_1	58,4	18,1	23,5

Таблица 23. Результаты РФА сплавов системы Pd–Au–In, отожженных при 800°C

№	Фаза	Структ. тип	Состав фазы, ат.%			Параметры решетки, Å		
			Pd	Au	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
2	α	Cu	75,1	10,6	14,3	3,9523(8)	—	—
3	α	Cu	60,3	26,9	12,8	3,9830(6)	—	—
	InPd ₃	AuCu	64,0	15,9	20,1	2,8991(6)	—	3,779(2)
5	τ_1	AuCu ₃	32,8	49,4	17,8	4,0491(8)	—	—
6	α	Cu	21,8	66,0	12,2	4,0618(5)	—	—
	τ_2	AuCu	32,7	49,8	17,5	4,0463(9)	—	—

7	α	Cu	10,7	77,0	12,3	4,0863(8)	–	–
8	τ_1	AuCu ₃	57,0	17,7	25,3	4,009(2)	–	–
	InPd ₂	Co ₂ Si	62,8	5,4	31,8	5,541(2)	4,341(2)	8,212(4)
	InPd	CsCl	58,9	8,0	33,1	3,205(1)	–	–
9	τ_1	AuCu ₃	52,7	23,5	23,8	4,0150(5)	–	–
	InPd	CsCl	52,1	12,8	35,1	3,212(1)	–	–
10	τ_1	AuCu ₃	45,9	30,8	23,3	4,0319(8)	–	–
11	τ_1	AuCu ₃	33,9	45,0	21,1	4,0457(8)	–	–
	τ_2	AuCu	28,4	51,2	20,4	2,8619(8)	–	4,0990(15)
15	InPd ₂	Co ₂ Si	67,4	0	32,6	5,619(2)	4,220(2)	8,148(3)
16	$\tau_1^{(a)}$	AuCu ₃	59,6	14,3	26,1	–	–	–
	InPd ₂	Co ₂ Si	65,3	2,4	32,3	5,605(2)	4,224(1)	8,230(2)
17	InPd	CsCl	56,7	5,3	38,0	3,2147(5)	–	–
18	τ_1	AuCu ₃	44,4	31,8	23,8	4,0261(12)	–	–
	InPd	CsCl	45,3	21,7	33,0	3,2192(12)	–	–
20	InPd	CsCl	45,1	21,6	33,3	3,219(1)	–	–
38	τ_1	AuCu ₃	33,0	50,8	16,2	4,0396(6)	–	–
39	α	Cu	21,7	63,3	15,0	4,0515(6)	–	–
	τ_1	AuCu ₃	32,1	48,4	19,5	4,0697(10)	–	–
51	τ_1	AuCu ₃	36,5	41,6	21,9	4,0391(7)	–	–
52	α	Cu	20,6	60,8	18,6	4,07153(1)	–	–
	τ_2	AuCu	27,3	51,8	20,9	2,8608(5)	–	4,1072(10)
53	InPd ₃ ^(a)	AuCu	63,2	16,1	20,7	–	–	–
	τ_1	AuCu ₃	58,4	18,1	23,5	4,0150(3)	–	–

^(a) интенсивность пиков недостаточна для определения параметров решетки

3.3.3.3. Уточнение кристаллических структур тройных фаз системы Pd–Au–In

Согласно данным, полученным при исследовании фазовых равновесий, в системе Pd–Au–In существуют три новых интерметаллических фазы: τ_1 , τ_2 и τ_3 . Уточнение структуры фазы τ_1 было выполнено с помощью монокристалльного метода. Для фаз τ_2 и τ_3 детальное исследование структур проводили методом Ритвельда с использованием порошковых дифрактограмм двухфазных и трехфазных образцов.

Фаза τ_1

Монокристаллы фазы τ_1 были отобраны из отоженных при 800°C образцов №№ 10, 4 и 11 с различным содержанием золота. Их составы, определенные МРСА, приведены в таблице 24, а фото двух из них (образцов №№ 10 и 11) – на рисунке 71.

Монокристалл № 1 (из образца № 10) был исследован на дифрактометре Stoe Stadi Vari с микрофокусной медной трубкой. Благодаря высокой удельной интенсивности первичного

пучка было однозначно подтверждено наличие сверхструктурных линий с индексами (0 0 1), (0 1 1), (0 1 2) и (0 0 3), которые указывают на структурный тип AuCu_3 , с периодом примитивной кубической ячейки (простр. группа $Pm\bar{3}m$), равным 4,0340(6) Å.

Заселенность кристаллографических позиций в структуре фазы τ_1 изучали с использованием четырехкружного рентгеновского автодифрактометра CAD-4 "Enraf Nonius" с коротковолновым излучением ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71073\text{Å}$ или $\text{AgK}\alpha$, $\lambda=0.56087\text{Å}$). Условия эксперимента представлены в таблице 24. Дифрактограммы всех монокристаллов обрабатывали с помощью программного обеспечения WinGX в рамках процедуры SHELX.

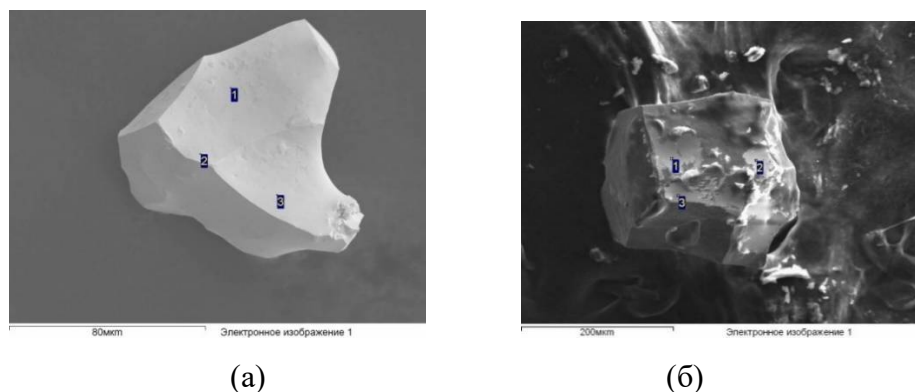


Рисунок 71. Фото в отраженных электронах монокристаллов, взятых из сплавов №10, – (а) и 11 – (б)

Таблица 24. Условия эксперимента рентгеноструктурного анализа

№ кристалла	1 (образец 10)	2 (образец 4)	3 (образец 11)
Состав	$\text{Au}_{30,8}\text{In}_{23,3}\text{Pd}_{45,9}$	$\text{Au}_{37,3}\text{In}_{22,2}\text{Pd}_{40,5}$	$\text{Au}_{44,2}\text{In}_{21,5}\text{Pd}_{34,3}$
Размеры монокристалла, (мкм)	40*45*50	50*75*90	75*85*95
Излучение, [Å]	$\text{MoK}\alpha$ (0.71073 Å)	$\text{AgK}\alpha$ (0.56087 Å)	$\text{AgK}\alpha$ (0.56087 Å)
Параметр решетки a , [Å]	4,0340(6)	4,0408(10)	4,0538(10)
ρ_{calc} , [g cm^{-3}] / [mm^{-1}]	13,79 / 88,69	14,30 / 54,65	14,92 / 61,98
$\Theta_{\text{макс}}$ (°)	44,81	45,05	45,00
Диапазон индексов (h, k, l min ÷ max)	–8 8, –8 8; 0 8	–10 10, 0 10; 0 10	0 10, –10 10; 0 10
Общее число рефлексов	1152	1263	1283
Число независимых отражений	79	148	150
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0,072 / 0,026	0,106 / 0,032	0,081 / 0,037
Тип поправки на поглощение	Multiscan	from ψ -scan curves	Multiscan
$T_{\text{мин}}/T_{\text{макс}}$	0,0124/0,0503	0,00855/0,0584	0,00553/0,0352

Предварительное уточнение заселенностей кристаллографических позиций в структуре фазы τ_1 показало, что в позиции $3c$ (рисунок 19,б) находятся атомы с бóльшим средним атомным номером, а в позиции $1a$ – с меньшим. Отсюда следует, что атомы золота преимущественно занимают позицию $3c$. Позиция $1a$ может быть занята как палладием, так и индием, у которых массы и факторы рассеивания рентгеновских лучей очень близки.

Поскольку содержание индия в фазе τ_1 в три раза меньше, чем суммарное содержание палладия и золота, дальнейшее уточнение заселенностей проводили в рамках модели, в которой позиция $1a$ преимущественно занята индием, а в позиции $3c$ находятся атомы остальных металлов (Pd и Au). Эта модель будет далее называться моделью А.

Модель А позволила получить вполне удовлетворительное описание экспериментальных рентгенограмм монокристаллов № 2 и № 3. Однако для монокристалла № 1 результаты оказались неудовлетворительными. Уточнение данных в рамках этой модели привело к тому, что рассчитанный состав образца на 4 ат.% отклонялся от фактического (определенного по МРСА). Попытка их согласовать при уточнении заселенности позиций в монокристалле № 1 привела к такому изменению распределения атомов по кристаллографическим позициям, которое не согласуется с исходной моделью: в позиции $1a$ преобладающим компонентом оказался палладий с небольшой примесью индия, а в позиции $3c$ – сопоставимые количества всех трех компонентов (таблица 25, колонка «модель А» для образца 1).

В связи с этим была опробована другая модель распределения атомов по подрешеткам структуры, в которой позиция $1a$ преимущественно занята палладием (с небольшой примесью золота), а индий, наряду с остатком палладия и основной частью золота, находится в позиции $3c$ (далее – модель В). Уточнение заселенностей в рамках этой модели позволило получить хорошее описание экспериментальных данных для всех трех образцов. Поэтому результаты анализа заселенностей атомных позиций в рамках модели В представляются предпочтительными. В пользу этой модели говорит и то, что она объясняет экспериментально установленный «наклон» области гомогенности фазы τ_1 к золотому углу изотермического треугольника Pd–Au–In (разделы 3.3.3.1, 3.3.3.2). Как видно из таблицы 25, при увеличении концентрации золота в фазе τ_1 его содержание возрастает и в позиции $1a$, и в позиции $3c$, что ведет к снижению общего содержания в фазе как индия, так и палладия.

Таблица 25. Результаты исследования структуры фазы τ_1

№ образца	10		4		11	
Состав, ат.%	Au _{30,8} In _{23,3} Pd _{45,9}		Au _{37,3} In _{22,2} Pd _{40,5}		Au _{44,2} In _{21,5} Pd _{34,3}	
Параметр ячейки a , Å	4,0340(6)		4,0408(10)		4,0538(10)	
	Модель А	Модель В	Модель А	Модель В	Модель А	Модель В
R [$I > 2\sigma(I)$] / R _{all}	0,0265 / 0,0268	0,0272 / 0,0275	0,0238 / 0,0334	0,0231 / 0,0335	0,0275 / 0,0415	0,0271 / 0,0421
wR(F ²) _{all} / GoF	0,0854 / 1,212	0,0847 / 1,199	0,0652 / 1,008	0,0666 / 1,029	0,0689 / 1,114	0,0703 / 1,136
Заселенность позиции 1a	In: 0,13(8) Pd: 0,87(8)	Au: 0,006(10) Pd: 0,994(10)	Au: 0,028(5) In: 0,888 Pd: 0,084(5)	Au: 0,118(5) Pd: 0,882(5)	Au: 0,076(8) In: 0,860 Pd: 0,064(8)	Au: 0,160(8) Pd: 0,840(8)
Заселенность позиции 3c	Au: 0,411(4) In: 0,27(3) Pd: 0,32(3)	Au: 0,408(4) In: 0,311 Pd: 0,281(4)	Au: 0,488(3) Pd: 0,512(2)	Au: 0,458(2) In: 0,296 Pd: 0,246(2)	Au: 0,564(3) Pd: 0,436(3)	Au: 0,536(3) In: 0,287 Pd: 0,177(3)

Фаза τ_2

Для уточнения кристаллической структуры фазы τ_2 использовали рентгенограмму сплава № 43 состава Pd_{15,7}Au_{63,7}In_{20,6}. По микроструктуре и результатам МРСА сплав был однофазным, однако на его рентгенограмме, помимо линий фазы τ_2 , присутствовали очень слабые пики α -твердого раствора (рисунок 72). Рентгенограмму снимали на автодифрактометре STOE Stadi P (шаг $2\theta = 0,01^\circ$).

Результаты уточнения структуры фазы τ_2 методом Ритвельда представлены в таблице 26. Сравнение экспериментальной рентгенограммы (красного цвета) образца № 43 с рассчитанной для состава Pd_{15,7}Au_{63,7}In_{20,6} (черного цвета), показано на рисунке 47. Как видно из разностной кривой (синего цвета), в отношении фазы τ_2 экспериментальная и теоретическая рентгенограммы полностью совпадают (положения рефлексов фазы τ_2 обозначены синими черточками, красными черточками обозначены рефлексы α -твердого раствора).

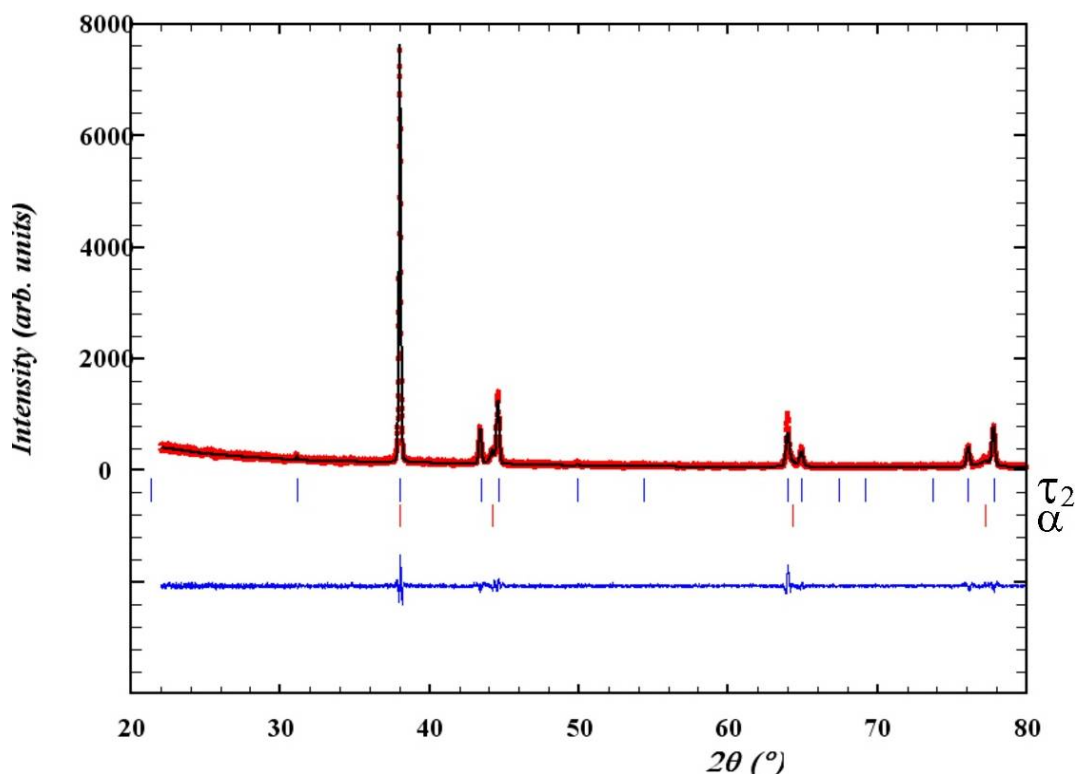


Рисунок 72. Результаты уточнения рентгенограммы сплава № 43 методом Ритвельда

Таблица 26. Результаты уточнения структуры фазы τ_2 методом Ритвельда

Фазы	τ_2	α
Состав сплава по МРСА, ат. %	Au ₆₄ In ₂₀ Pd ₁₆	
Структ. тип/ простр. группа	AuCu/ P/4mm	Cu/ Fm $\bar{3}$ m
Параметры решетки, Å	a 2,87085(6) c 4,1655(1)	a 4,0948(1)
Заселенность позиции (%) /	$1a^{(a)}$ Au 88(4), Pd 12(4) /	—

B_{iso}	0,9(1) 1d Au 40(3), In 41(3) Pd 19(3) / 1,1(1)	
R_p / R_{wp} χ^2	0,100/0,13 2,851	
$R_B / R(F)$	0,0431/0,0498	0,101/0,064

^(a) установлено, что позиция **1a** заселена более «тяжелым» атомом, т.е. золота в этой позиции больше. Варианты, когда совместно с золотом в этой позиции находится не палладий, а индий, имеют такие же факторы недостоверности из-за близости факторов рассеяния палладия и индия

В ходе проведенного уточнения для фазы τ_2 состава Pd_{15,7}Au_{63,7}In_{20,6} был подтвержден структурный тип AuCu, пространственная группа симметрии P4/mmm и получены следующие параметры решетки: $a=2,87085(6)\text{\AA}$, $c=4,1655(1)\text{\AA}$. Уточнение заселенности кристаллографических позиций показало, что позиция **1a** структуры AuCu (рисунок 18,а, координаты атомов 0;0;0) практически полностью заселена «тяжелыми» атомами золота – 88(4)%. Вместе с атомами золота в позиции **1a** равновероятно могут находиться как атомы палладия, так и атомы индия (атомы этих металлов рентгеновски неразличимы). В позиции **1d** (координаты 1/2;1/2;1/2) статистически распределены все оставшиеся атомы: Au 40(3), In 41(3) Pd 19(3). Для представленной модели распределения атомов были получены удовлетворительные факторы достоверности: $R_B=0,0431$, $\chi^2=2.851$ и др. (таблица 26).

Такое же распределение атомов по кристаллографическим позициям в фазе τ_2 было получено при уточнении методом Ритвельда рентгенограмм двухфазного ($\tau_2+\tau_3$) образца № 32 состава Pd₂₅Au₄₆In₂₉ и трехфазного ($\tau_2+\tau_3+\text{InPd}$) образца № 50 состава Pd₂₉Au₃₉In₃₂ (таблица 27).

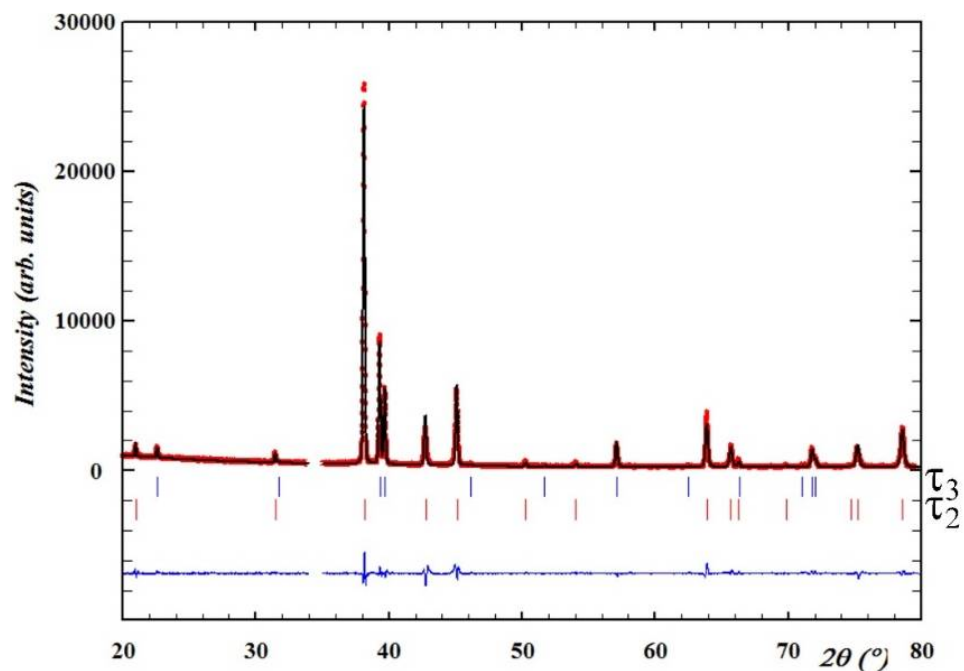
Фаза τ_3

Как видно из рисунка 57, фаза τ_3 не имеет заметной области гомогенности, поэтому уточнение ее кристаллической структуры проводили по рентгенограммам двухфазного (№ 32) и трехфазного (№ 50) сплавов. При обработке рентгенограмм одновременно уточняли кристаллические структуры и других фаз. Рентгенограммы снимали на автодифрактометре STOE STADI-P в интервале углов 2θ от 10 до 90° с шагом 0,01°.

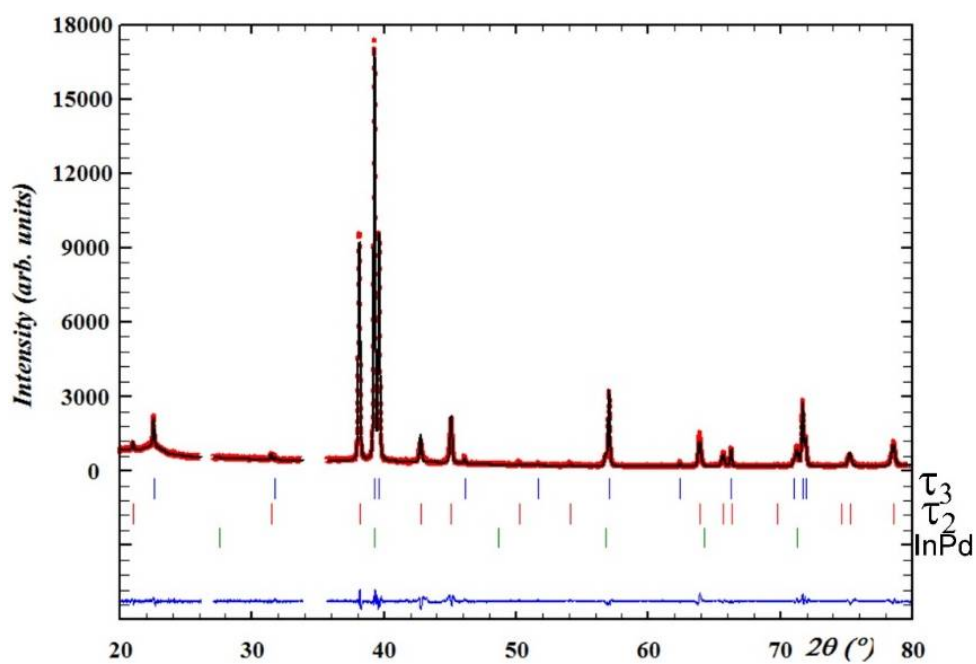
Результаты уточнения представлены на рисунке 73 и в таблице 27. Установленные параметры решетки фазы τ_3 в образце № 50 составляют $a=4,54297(6)\text{\AA}$, $c=2,81785(5)\text{\AA}$, в образце № 32 – $a=4,53565(9)\text{\AA}$, $c=2,81738(7)\text{\AA}$, т.е. практически совпадают.

Согласно полученным данным, в позиции **1a** (координаты 0;0;0) находятся только атомы золота. В позиции **2d** (координаты 1/3;2/3;1/2) статистически распределены оставшиеся атомы.

Полученные факторы достоверности R_p , R_{wp} , χ^2 , R_b , RF свидетельствуют о правильности выбранной модели распределения атомов.



(a)



(б)

Рисунок 73. Результаты уточнения методом Ритвельда: рентгенограмма сплава № 32 – (a), рентгенограмма сплава № 50 – (б)

Таблица 27. Результаты уточнения кристаллических структур фаз τ_2 и τ_3 методом Ритвельда

№	Средний состав сплава по МРСА, ат.%	Фаза	Структ. тип/ простр. группа	Параметры ячейки, Å	Заселенность позиции (%) / B_{iso}	R_p / R_{wp} χ^2	R_B / R_F
32	$Au_{46}In_{29}Pd_{25}$	$\tau_2^{(a)}$	AuCu / $P4/mmm$	<i>a</i> 2,83990(5) <i>c</i> 4,22669(8)	1a Au 91(4), Pd 9(2) / 0,34(6) 1d Au15(2), In 48(4) Pd 37(4) / 0,82(8)	0,0568 / 0,0818 4,05	0,0269/0,0245
		τ_3	Hg ₂ U / $P6/mmm$	<i>a</i> 4,53565(9) <i>c</i> 2,81738(7)	1a Au 100 / 1,50(8) 2d Au 9 In 49 Pd 42 / 1,50(8)		0,0293/0,0339
50	$Au_{39}In_{32}Pd_{29}$	$\tau_2^{(a)}$	AuCu / $P4/mmm$	<i>a</i> 2,84095(5) <i>c</i> 4,2237(1)	1a Au 90(4) , Pd 10(4) 1d Au15(4), In 48(4) Pd 37(4)	0,0525 / 0,0745 2,81	0,0375/0,0371
		τ_3	Hg ₂ U / $P6/mmm$	<i>a</i> 4,54297(6) <i>c</i> 2,81785(5)	1a Au 100(3) 2d Au 7(3) In 49(3) Pd 44(3)		0,0193/0,0225
		InPd ^(a)	CsCl / $Pm\bar{3}m$	<i>a</i> 3,23917(1)	1a Au 57(4) Pd 43(4) 1b Au 10(4) In 68(4) Pd 22(4)		0,0376/0,0761

^(a) установлено, что позиция **1a** заселена более «тяжелым» атомом, т.е. золота в этой позиции больше. Варианты, когда совместно с золотом в этой позиции находится не палладий, а индий, имеют такие же факторы недостоверности из-за близости факторов рассеяния палладия и индия

3.3.4. Система Au–Cu–In

Фазовые равновесия в системе Au–Cu–In были исследованы при температуре 500°C. С этой целью было синтезировано 25 сплавов, содержание индия в которых не превышало 40 ат.% (рисунок 74).

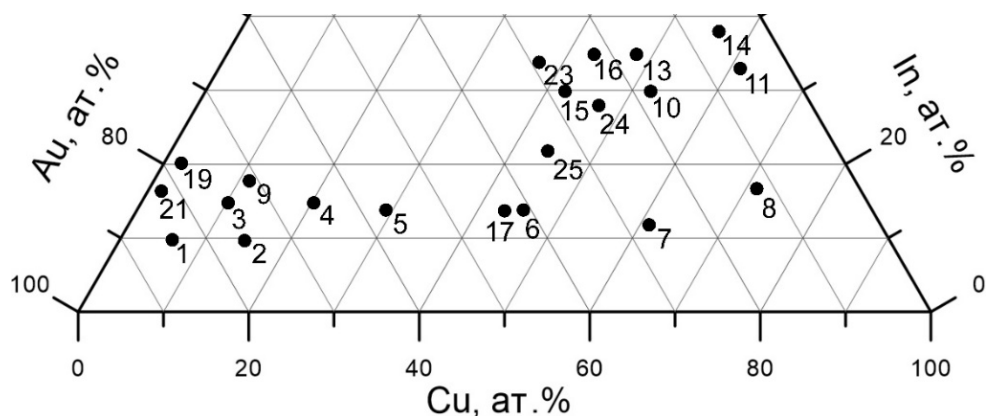


Рисунок 74. Составы сплавов для исследования системы Au–Cu–In

Изотермическое сечение системы при 500°C представлено на рисунке 75. Из рисунка видно, что в отличие от других, исследуемых в настоящей работе систем, в системе Au–Cu–In растворимость индия в α -твердом растворе выше, чем в его ГЦК-компонентах – золоте и меди. В интервале составов от 20 до 80 ат.% Cu она остается практически неизменной и составляет ~15 ат.%.

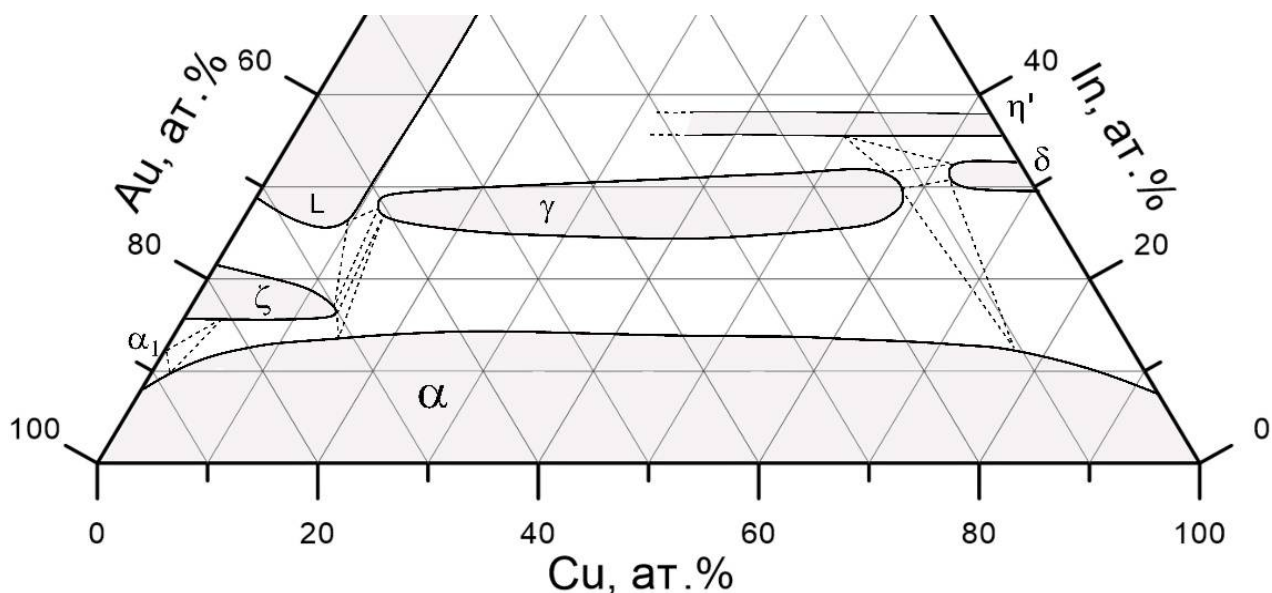


Рисунок 75. Часть изотермического сечения системы Au–Cu–In при 500°C

Со стороны двойной системы Au–In в фазовых равновесиях при 500°C участвуют фазы ζ и α_1 . Первая, с гексагональной структурой типа Mg, растворяет в себе ~13 ат.% Cu.

Растворимость меди во второй (α_1), кристаллизующейся в структурном типе α -La, точно не установлена.

Со стороны двойной системы Cu–In в тройную систему Au–Cu–In при 500°C проникают фазы δ и η' . δ -Фаза с собственным структурным типом Cu_7In_3 , растворяет в себе ~6 ат.% Au. Растворимость золота в фазе η' с гексагональной структурой типа Ni_2In составляет не менее 30 ат.%.

На изотермическом сечении системы Au–Cu–In при 500°C существует довольно протяженная (от ~12 до ~58 ат.% Cu) область гомогенности γ -фазы со структурой Cu_9Al_4 (γ -латунь). Отметим, что изоструктурные γ -фазе соединения реализуются в граничных двойных системах Au–In и Cu–In, и, по всей видимости, они образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Однако в системе Au–In γ -фаза появляется ниже 500°C (от 364 до 487°C), а в системе Cu–In – выше 500°C (от 631 до 684°C), поэтому температура 500°C захватывает только часть этого твердого раствора. Ширина области гомогенности γ -фазы составляет 3÷5 ат.% In.

Граница неупорядоченного α -твердого раствора в системе Au–Cu–In при 500°C построена по результатам исследования 10 образцов, четыре из которых (№№ 1, 2, 4, 5) однофазные, а шесть (№№ 3, 6–8, 17, 25) – двухфазные (рисунок 76). В пяти из двухфазных образцов (№№ 6–8, 17, 25) реализуется равновесие неупорядоченного α -твердого раствора с γ -фазой. Микроструктура и рентгенограмма сплава (№ 6) из этой фазовой области приведены на рисунках 77,а и 77,б. Образец № 3, рентгенограмма которого показана на рисунке 78, принадлежит двухфазной области $\alpha + \zeta$. Содержание индия в α -фазе двухфазных образцов №№ 3, 6–8, 17, 25 колеблется от ~13 до ~16 ат.% (таблица 28).

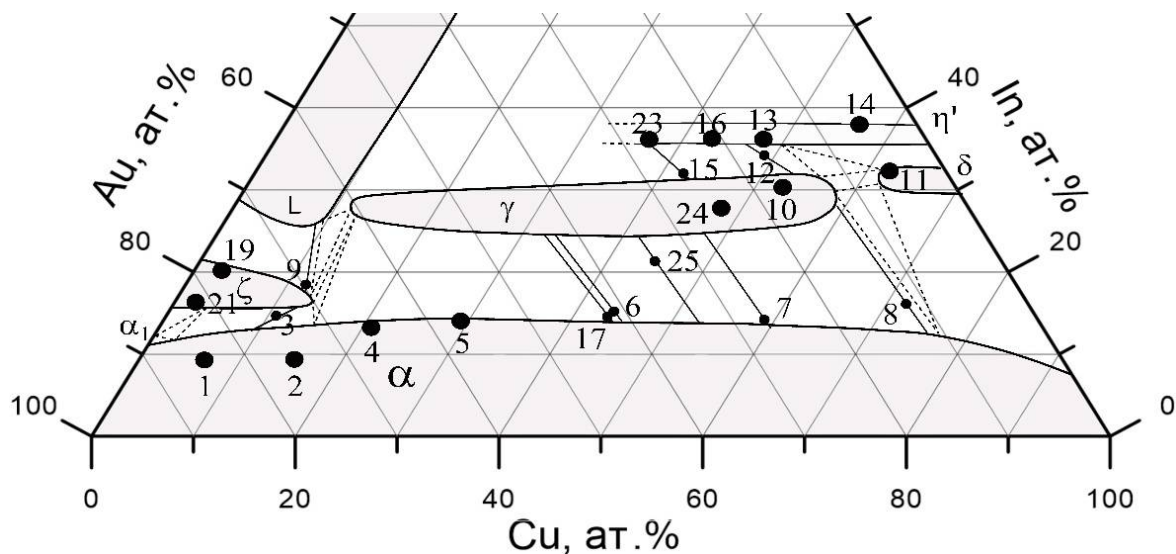


Рисунок 76. Часть изотермического сечения системы Au–Cu–In при 500°C с конодами

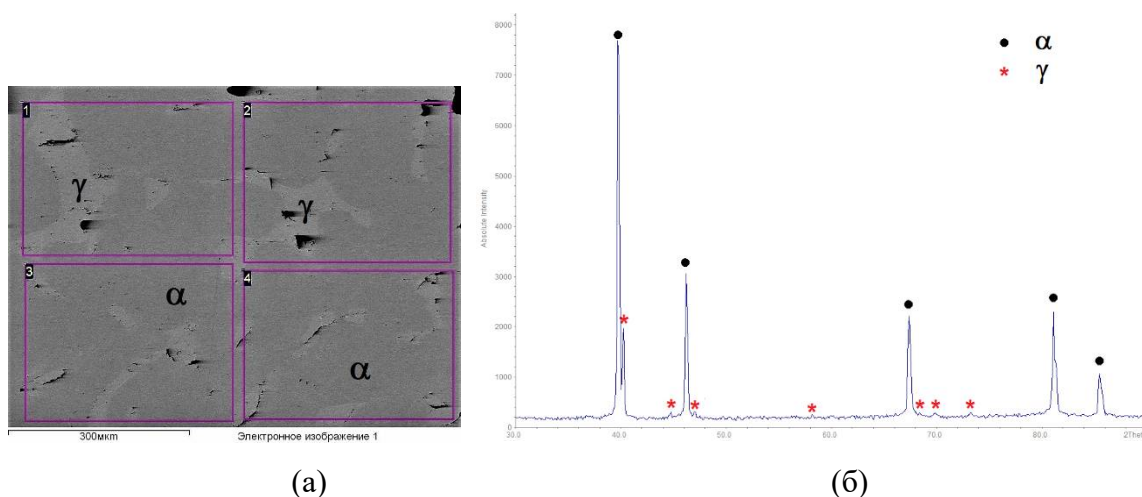


Рисунок 77. Исследование сплава № 6: микроструктура – (а), рентгенограмма – (б)

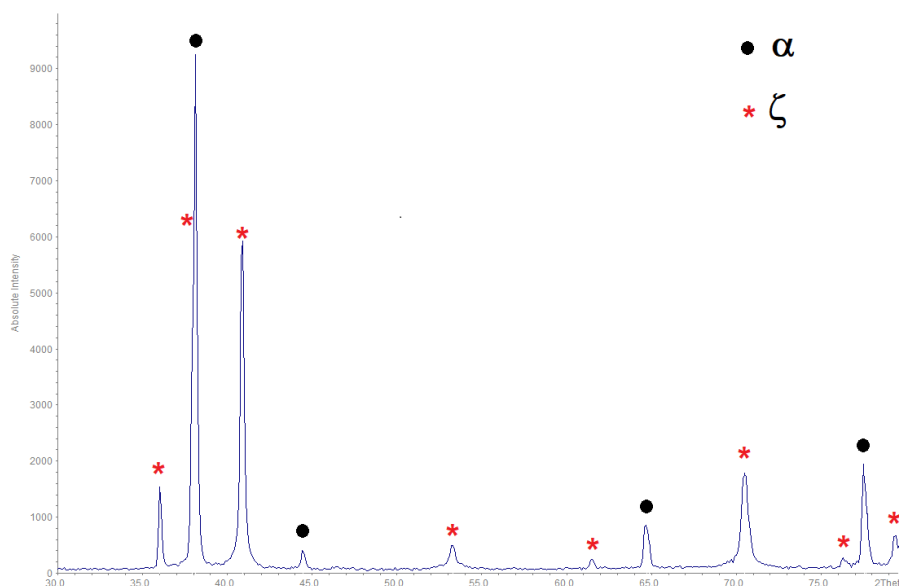


Рисунок 78. Рентгенограмма сплава № 3

ζ -Фаза в сплаве № 3 содержит ~13 ат.% Cu (таблица 28). Примерно столько же меди (~12 ат.%) содержит и ζ -фаза в образце № 9 (рисунок 76, таблица 28). Образцов с большим содержанием меди в ζ -фазе в настоящем исследовании не получено. Термограмма образца № 9 приведена на рисунке 79. Видно, что он плавится при температуре 495,7°C, т.е. ниже 500°C. Поэтому состав второй фазы, полученный при МРСА данного образца (таблица 28), отнесен к составу жидкости.

Область гомогенности γ -фазы нанесена на изотермическое сечение по результатам исследования сплавов №№ 6–10, 12, 15, 17, 24, 25. Термограммы двух однофазных образцов (№№ 10, 24) показаны на рисунке 80,а и 80,б. Рентгенограмма одного из них (№10) – на рисунке 81. Как видно из рисунка 80,а, температура плавления фазы состава Cu_{52,3}Au_{17,4}In_{30,3} (№10) составляет 622°C, состава Cu_{47,3}Au₂₅In_{27,7} – 576°C (№24), что

свидетельствует о понижении температуры плавления γ -фазы при увеличении содержания в ней золота.

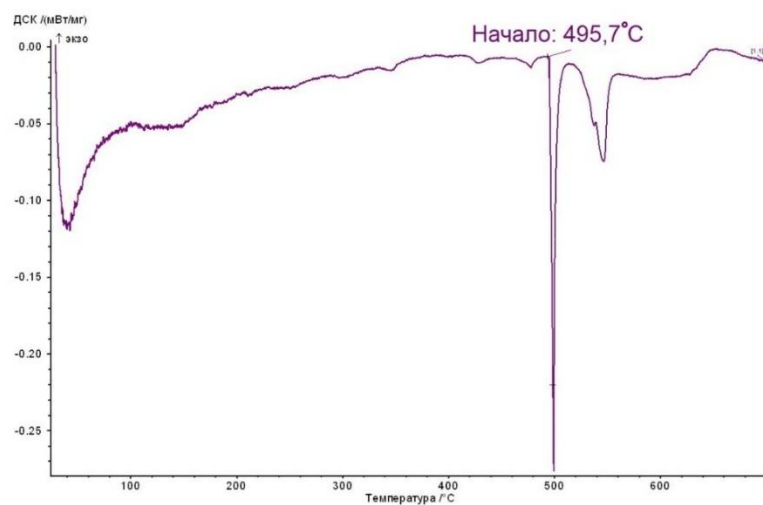


Рисунок 79. Термограмма сплава № 9

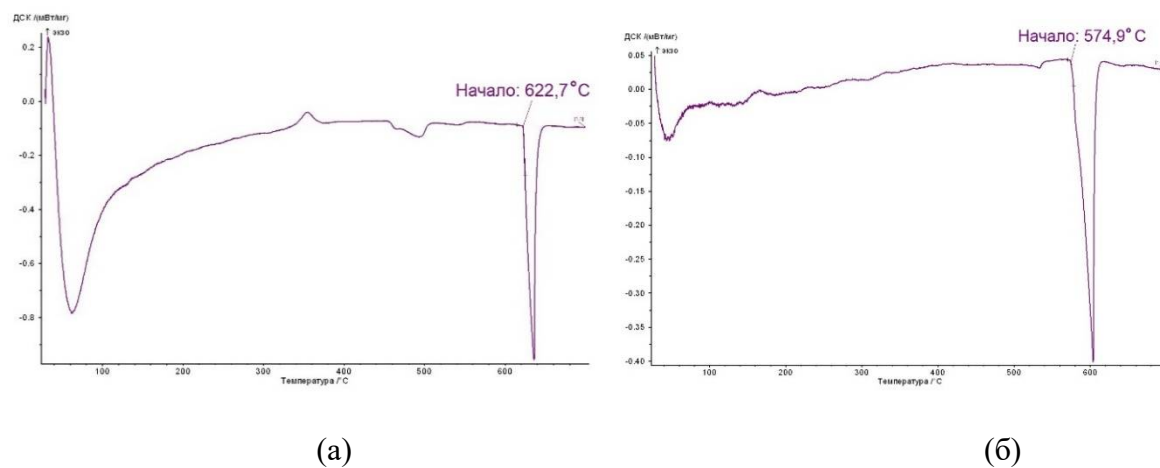


Рисунок 80. Термограммы сплавов № 10 – (а), № 24 – (б)

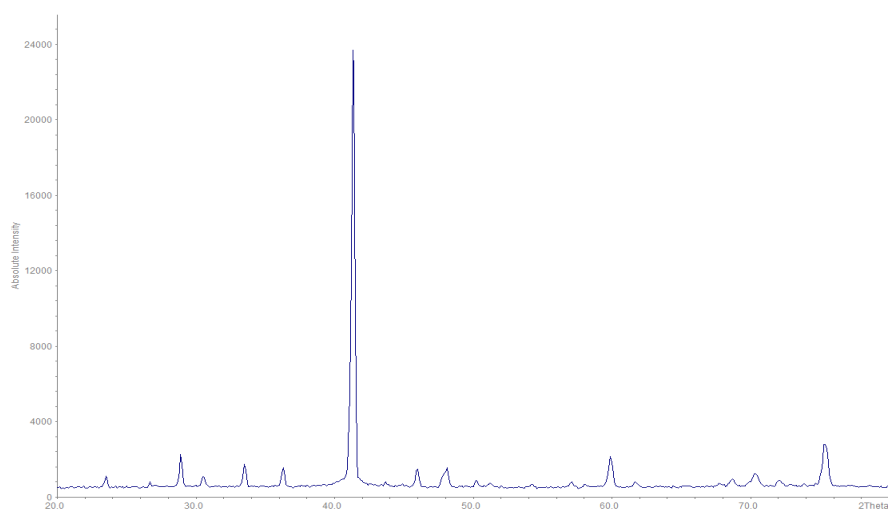


Рисунок 81. Рентгенограмма сплава № 10

На рентгенограмме образца № 11, содержащего ~6 ат.% Au и 33 ат.% In, присутствовал только один набор рефлексов от триклинной кристаллической решетки Cu_7In_3 , соответствующей δ -фазе. Таким образом, можно утверждать, что растворимость золота в этой фазе при 500°C составляет более 6 ат.%, однако, учитывая ход конод двухфазных областей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \eta'$ и существование при 13 ат.% Au и таком же содержании индия γ -фазы, должна быть меньше 10 ат.%.

Растворимость золота в η' -фазе с гексагональной структурой типа Ni_2In в тройной системе Au–Cu–In при 500°C однозначно не установлена. Как следует из МРСА и РФА образцов №№ 12, 13, 14, 15, 16 и 23 (таблицы 28, 29) фаза распространяется в тройную систему по изоконцентрате индия не менее чем до ~30 ат.% Au. Более точно установить растворимость золота в η' -фазе невозможно из-за участия расплава в фазовых равновесиях при высоком содержании золота.

Изменение параметров решетки η' -фазы при увеличении содержания в ней золота до 30 ат.% показано на рисунке 82. Видно, что они закономерно возрастают.

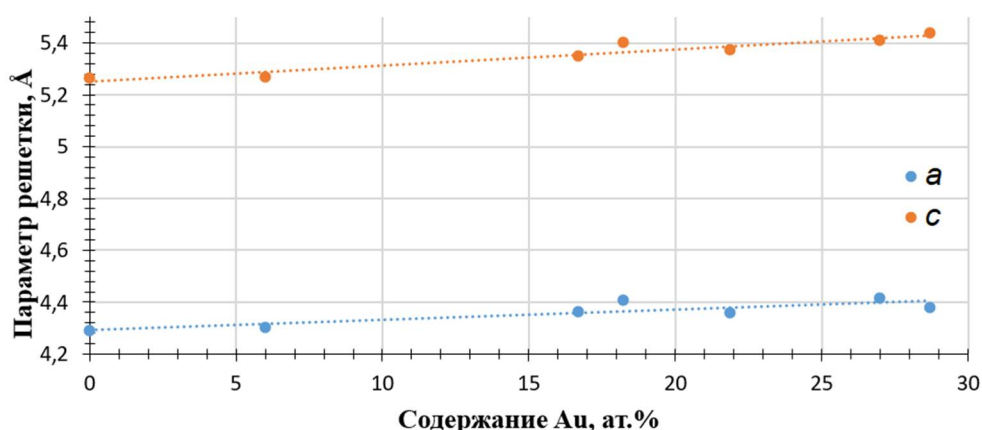


Рисунок 82. Зависимость параметров решетки фазы η' от содержания золота

Область расплава на изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500°C нанесена в соответствии с литературными данными по двойным системам и результатами термического анализа сплава № 9.

Таблица 28. Результаты МРСА сплавов системы Cu–Au–In, отожженных при 500°C

№	Средний состав сплава, ат.%			Фазы	Составы фаз, ат.%		
	Au	Cu	In		Au	Cu	In
1	84	6	10	α	84,5	5,9	9,6
2	76	15	9	α	76,1	14,7	9,2
3	75	10	15	α	78,1	7,7	14,2
				ζ	72,1	12,8	15,1
4	65	20	15	α	65,6	19,7	14,7

5	57	29	14	α	57,0	28,8	14,2
6	43	43	14	α	41,8	44,5	13,7
				γ	43,0	32,7	24,3
7	27	61	12	α	27,6	59,4	13,0
				γ	27,9	47,3	24,8
8	12	71	17	α	12,1	75,5	12,4
				γ	13,5	58,2	28,3
9	71	11	18	ζ	70,7	11,5	17,8
				L	66,2	8,1	25,7
10	18	52	30	γ	17,4	52,3	30,3
11	6	61	33	δ	5,6	61,1	33,3
12	17	48	35	η'	18,2	46,5	35,3
				γ	15,0	52,8	32,2
13	17	48	35	η'	16,7	47,7	35,6
14	6	56	38	η'	6,0	56,2	37,8
15	28	42	30	η'	27,0	39,1	33,9
				γ	26,8	42,3	30,9
16	22	43	35	η'	21,9	42,7	35,4
17	42	46	12	α	41,4	46,1	12,5
				γ	43,4	30,8	25,8
19	78	2	20	ζ	77,8	2,1	20,1
21	82	1,5	16,5	ζ	82,0	1,5	16,5
23	29	37	34	η'	28,7	37,0	34,3
24	25	47	28	γ	25,0	47,3	27,7
25	34	44	22	α	34,2	49,0	16,8
				γ	34,6	42,1	23,3

Таблица 29. Результаты РФА сплавов системы Cu–Au–In, отожженных при 500°C

№	Фаза	Структ. тип	Состав фазы, ат.%			Параметры решетки, Å		
			Au	Cu	In	a	b	c
2	α	Cu	76,1	14,7	9,2	4,0497(13)	–	–
3	α	Cu	78,1	7,7	14,2	4,0734(10)	–	–
	ζ	Mg	72,1	12,8	15,1	2,8739(11)	–	4,743(2)
4	α	Cu	65,6	19,7	14,7	4,0448(6)	–	–
5	α	Cu	57,0	28,8	14,2	4,0013(7)	–	–
6	α	Cu	41,8	44,5	13,7	3,9271(9)	–	–
	γ	Al ₄ Cu ₉	43,0	32,7	24,3	9,5017(7)	–	–
7	α	Cu	27,6	59,4	13,0	3,85316(8)	–	–
	γ	Al ₄ Cu ₉	27,9	47,3	24,8	9,3667(14)	–	–
8	α	Cu	12,1	75,5	12,4	3,7415(2)	–	–
	γ	Al ₄ Cu ₉	13,5	58,2	28,3	9,3704(10)	–	–

9	ζ	Mg	70,7	11,5	17,8	2,8879(5)	–	4,7384(7)
	L ^(a)	Al ₄ Cu ₉	66,2	8,1	25,7	9,7376(12)	–	–
10	γ	Al ₄ Cu ₉	17,4	52,3	30,3	9,2579(8)	–	–
11	δ	Cu ₇ In ₃	5,6	61,1	33,3	10,1	9,2	6,8
12	η'	Ni ₂ In	18,2	46,5	35,3	4,403(2)	–	5,3996(13)
	γ	Al ₄ Cu ₉	15,0	52,8	32,2	9,3680(6)	–	–
13	η'	Ni ₂ In	16,7	47,7	35,6	4,365(2)	–	5,3467(12)
14	η'	Ni ₂ In	6,0	56,2	37,8	4,2995(11)	–	5,2688(13)
15	η'	Ni ₂ In	27,0	39,1	33,9	4,414(2)	–	5,410(2)
	γ	Al ₄ Cu ₉	26,8	42,3	30,9	9,3680(10)	–	–
16	η'	Ni ₂ In	21,9	42,7	35,4	4,3590(11)	–	5,3697(14)
17	α	Cu	41,4	46,1	12,5	3,8855(4)	–	–
	γ	Al ₄ Cu ₉	43,4	30,8	25,8	9,4992(20)	–	–
19	ζ	Mg	77,8	2,1	20,1	2,9116(12)	–	4,772(2)
21	ζ	Mg	82,0	1,5	16,5	2,9031(7)	–	4,7788(16)
23	η'	Ni ₂ In	28,7	37,0	34,3	4,3762(7)	–	5,4371(6)
24	γ	Al ₄ Cu ₉	25,0	47,3	27,7	9,3669(4)	–	–
25	α	Cu	34,2	49,0	16,8	3,8849(9)	–	–
	γ	Al ₄ Cu ₉	34,6	23,3	42,1	9,4107(11)	–	–

^(a) закристаллизовавшаяся жидкость

3.3.5. Система Au–Ag–In

Как и в системе Cu–Au–In, фазовые равновесия в системе Au–Ag–In исследовали только при 500°C до содержания индия 30 ат.%. Составы исследованных сплавов приведены на рисунке 83.

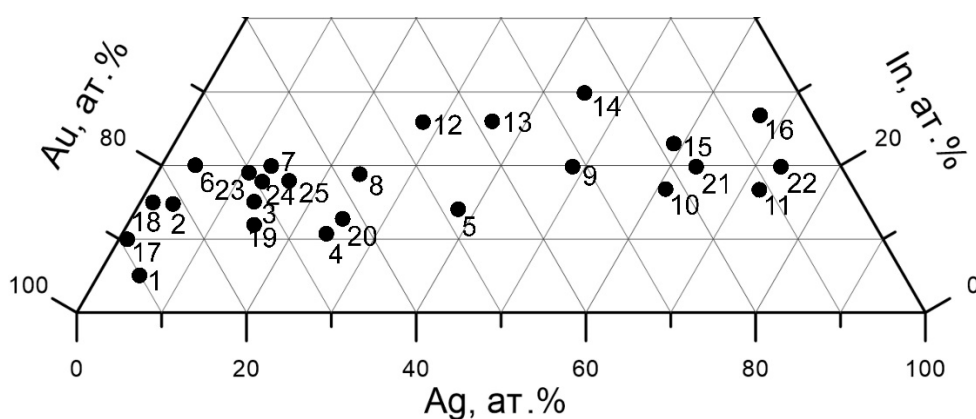


Рисунок 83. Составы сплавов для исследования системы Au–Ag–In

Изотермическое сечение системы Au–Ag–In при 500°C (рисунок 84) характеризуется довольно обширной областью гомогенности твердого раствора на основе ГЦК-компонентов (золота и серебра) и непрерывной растворимостью изоструктурных фаз ζ , существующих при

500°C в системах Au–In и Ag–In. Фаза α_1 из системы Au–In с гексагональной структурой типа α -La распространяется в тройную систему по изоконцентрате индия до ~15 ат. % Ag. Со стороны индиевого угла в равновесии с твердым раствором на основе ζ -фаз находится расплав.

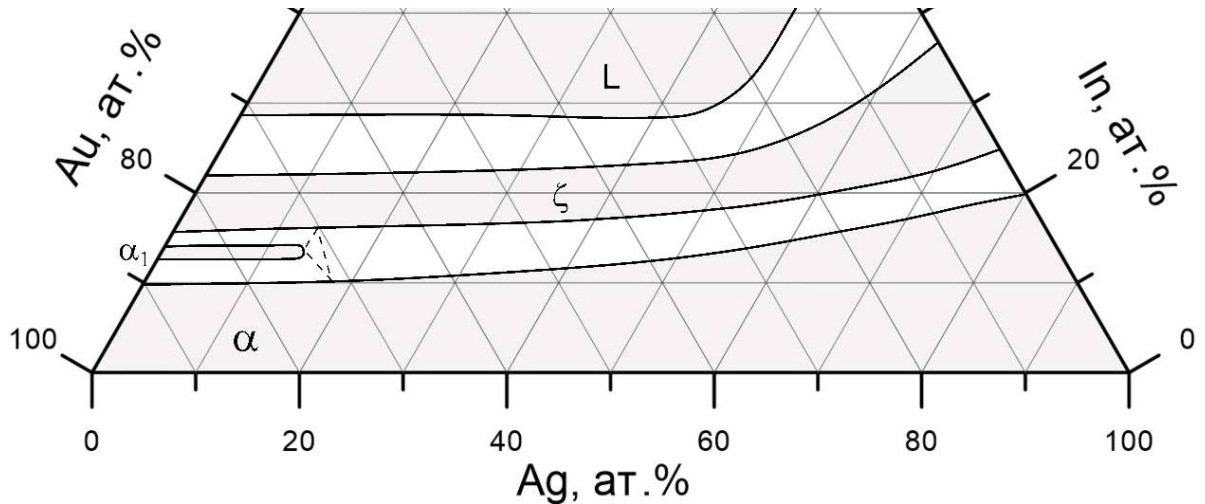


Рисунок 84. Часть изотермического сечения системы Au–Ag–In при 500°C

Область существования α -твердого раствора в системе Au–Ag–In при 500°C установлена по результатам исследования 11 образцов (№№ 1, 3–5, 10, 11, 17, 19–22, таблица 30). Согласно результатам РФА (таблица 31), на рентгенограммах трех из них (№№ 1, 10 и 11) присутствует один набор отражений от ГЦК решетки типа Cu. На рентгенограммах образцов №№ 4, 5, 17, 20–22, помимо рефлексов ГЦК-фазы, определяются линии ζ фазы, на рентгенограммах образцов №№ 3, 17, 19 – гексагональной фазы α_1 со структурой α -La (таблица 31). Составы α -фазы в перечисленных образцах приведены в таблице 30 и на рисунке 85.

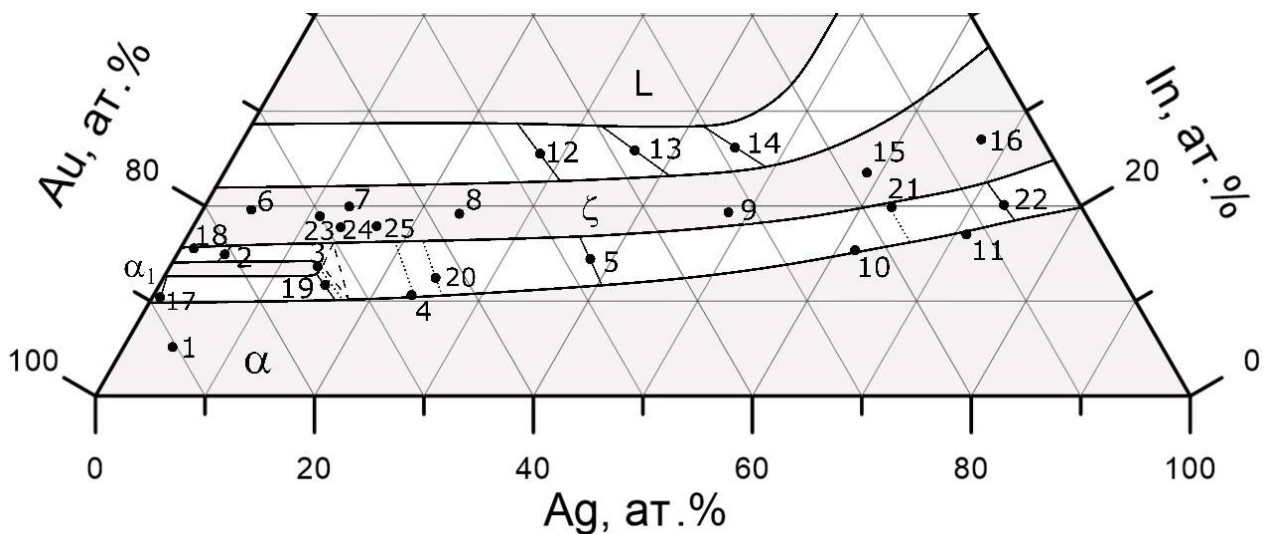


Рисунок 85 Результаты исследования сплавов системы Ag–Au–In, отожженных при 500°C

Видно, что по мере увеличения концентрации серебра растворимость индия в ней постепенно возрастает: Так при 1 ат.% Ag она составляет 9,5 ат.% (образец № 17), а при 75 ат.% Ag – ~19 ат.% (образец № 22). Параметры кристаллической решетки α -твердого раствора при увеличении содержания в нем серебра и индия закономерно увеличиваются от 4,101(1) Å при составе фазы $\text{Ag}_{0,9}\text{Au}_{89,6}\text{In}_{9,5}$ до 4,136(1) Å при составе фазы $\text{Ag}_{74,7}\text{Au}_{6,5}\text{In}_{18,8}$ (таблица 31).

Область гомогенности двойного соединения α_1 в тройной системе определена по результатам исследования сплавов №№ 2, 3, 17 и 19 (рисунок 85). Максимальное содержание серебра (~14 ат.%) отмечалось в α_1 фазе образца № 19.

Равновесия с участием ζ -фазы с гексагональной структурой типа Mg реализовались в сплавах №№ 2, 4, 6–9, 12–16, 18, 20–22. Составы фазы приведены в таблице 30 и на рисунке 85. Отметим, что образцы №№ 12, 13 и 14 в результате отжига при 500°C оказались подплавленными, поэтому состав фазы, богатой индием (на рисунке 86 это светлая фаза), отнесен к составу жидкости. Рисунок 87 иллюстрирует зависимость параметра элементарной ячейки ζ -фазы от содержания серебра по изоконцентрате индия 20 ат.%.

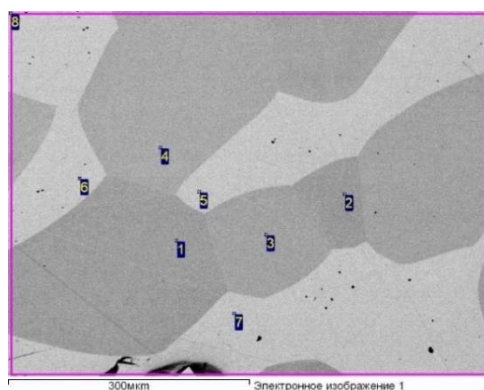


Рисунок 86. Микроструктура сплава № 12

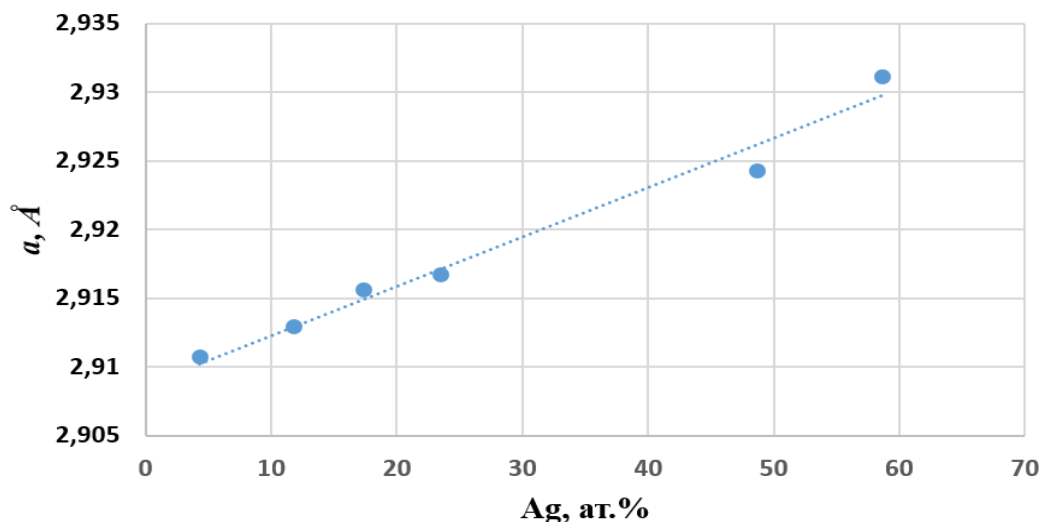


Рисунок 87. Зависимость параметра a фазы ζ от содержания серебра

Область расплава нанесена на изотермическое сечение системы Au–Ag–In по результатам исследования образцов №№ 12–14 и в соответствии с литературными данными по двойным системам Ag–In и Au–In.

Таблица 30. Результаты МРСА сплавов системы Au–Ag–In

№	Состав сплавов по шихте, ат. %			Фазы	Состав фаз, ат. %		
	Au	Ag	In		Au	Ag	In
1	90	5	5	α	90,3	4,5	5,2
2	81	4	15	α_1	82,5	3,2	14,3
				ζ	79,4	5,6	15,0
3	72	13	15	α_1	71,9	12,7	15,4
				$\alpha^{(a)}$	—	—	—
4	65	24	11	α	65,6	23,7	10,7
				$\zeta^{(a)}$	—	—	—
5	48	38	14	ζ	47,3	37,5	15,2
				α	47,9	40,8	11,3
6	76	4	20	ζ	75,8	4,3	19,9
7	67	13	20	ζ	66,7	13,4	19,9
8	57	24	19	ζ	57,1	23,5	19,3
9	32	49	20	ζ	32,6	48,6	19,8
10	22	61	17	α	22,3	60,8	16,9
11	11	72	17	α	11,2	71,4	17,4
12	46	28	26	ζ	45,9	31,1	23,0
				L	47,2	24,3	28,5
13	38	36	26	ζ	39,1	33,1	27,8
				L	36,3	39,2	24,5
14	25	45	30	ζ	29,7	42,3	28,0
				L	26,8	48,1	25,1
15	18	59	23	ζ	18,4	58,8	22,8
16	6	67	27	ζ	5,8	67,4	26,8
17	89	1	10	α	89,6	0,9	9,5
				α_1	89,0	0,0	11,0
18	83	2	15	ζ	83,4	1,8	14,8
19	73	15	12	α	72,6	16,4	11,0
				α_1	72,8	14,2	13,0
20	62	25	13	$\alpha^{(a)}$	62,7	25,9	11,4
				$\zeta^{(a)}$	—	—	—
21	17	63	20	$\alpha^{(a)}$	—	—	—
				ζ	17,1	62,5	20,4

22	7	73	20	ζ	7,0	71,3	21,7
				α	6,5	74,7	18,8
23	70	11	19	ζ	70,1	11,0	18,9
24	69	13	18	ζ	68,8	13,3	17,9
25	66	16	18	ζ	65,5	16,4	18,1

^(a) количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава

Таблица 31. Результаты РФА сплавов системы Ag–Au–In

№	Фаза	Структ. тип	Состав фазы, ат.%			Параметры решетки, Å		
			Au	Ag	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
2	α_1	α -La	82,5	3,2	14,3	2,9032(7)	–	9,561(2)
	ζ	Mg	79,4	5,6	15,0	2,9029(9)	–	4,781(1)
3	α_1	α -La	71,9	12,7	15,4	2,897(2)	–	9,521(2)
	α	Cu	–	–	–	4,1077(9)	–	–
4	α	Cu	65,6	23,7	10,7	4,1109(7)	–	–
	ζ	Mg	–	–	–	2,911(2)	–	4,756(3)
5	ζ	Mg	47,3	37,5	15,2	2,924(2)	–	4,768(3)
	α	Cu	47,9	40,8	11,3	4,1155(8)	–	–
6	ζ	Mg	75,8	4,3	19,9	2,9107(5)	–	4,7863(5)
8	ζ	Mg	57,1	23,5	19,3	2,9167(10)	–	4,7760(10)
9	ζ	Mg	32,6	48,6	19,8	2,9227(8)	–	4,7801(12)
10	α	Cu	22,3	60,8	16,9	4,1271(8)	–	–
11	α	Cu	11,2	71,4	17,4	4,1325(9)	–	–
13	ζ	Mg	39,1	33,1	27,8	2,9274	–	4,7768(10)
	L ^(a)	–	36,3	39,2	24,5	–	–	–
15	ζ	Mg	18,4	58,8	22,8	2,9327(6)	–	4,7815(9)
16	ζ	Mg	5,8	67,4	26,8	2,9517(10)	–	4,7801(11)
17	α	Cu	89,6	0,9	9,5	4,1010(13)	–	–
	α_1	α -La	89,0	0,0	11,0	2,896(3)	–	9,533(6)
18	ζ	Mg	84,4	1,8	13,8	2,8972(20)	–	4,774(3)
19	α	Cu	72,6	16,4	11,0	4,1094(6)	–	–
	α_1	α -La	72,8	14,2	13,0	2,896(3)	–	9,533(6)
20	α	Cu	62,7	25,9	11,4	4,1111(6)	–	–
	ζ ^(a)	Mg	–	–	–	2,9067(13)	–	4,772(2)
21	α ^(a)	Cu	–	–	–	4,135(2)	–	–
	ζ	Mg	17,1	62,5	20,4	2,9234(14)	–	4,7829(24)
22	ζ	Mg	7,0	71,3	21,7	2,931(3)	–	4,784(3)
	α	Cu	6,5	74,7	18,8	4,1364(13)	–	–
23	ζ	Mg	75,0	11,8	13,8	2,9129(9)	–	4,7880(10)

24	ζ	Mg	73,0	14,1	12,9	2,9089(6)	—	4,7846(9)
25	ζ	Mg	69,4	17,4	13,2	2,9156(6)	—	4,7878(7)

(а) закристаллизовавшаяся жидкость

3.4. Экспериментальное исследование четверных систем Pd–Au–Cu–In, Pd–Au–Ag–In

3.4.1. Система Pd–Ag–Au–In

Фазовые равновесия в системе Pd–Ag–Au–In изучали в области богатой палладием при температурах 500 и 800°C. С этой целью было синтезировано 11 сплавов, составы которых представлены в таблице 32 и нанесены на рисунки 88,а и 88,б. Одним цветом отмечены сплавы, содержащие одинаковое количество индия: зеленым – 30 ат. % In, синим – 25 ат. % In, красным – 20 ат. % In, желтым – 17 ат. % In. Сплав, состав которого отмечен голубым цветом, не содержал индия. Сплавы №№ 1–7 отжигали при температуре 500 и 800 °C, сплавы №№ 9–11 – только при 800°C.

Таблица 32. Составы синтезированных сплавов для исследования при 500°C

№	Шихтовой состав сплава, ат. %			
	Ag	Au	Pd	In
1	10	5	60	25
2	2	10	58	30
3	13	8	79	0
4	10	10	55	25
5	5	15	55	25
6	5	20	50	25
7	5	25	45	25
8	5	10	65	20
9	10	5	65	20
10	10	20	53	17
11	20	10	53	17

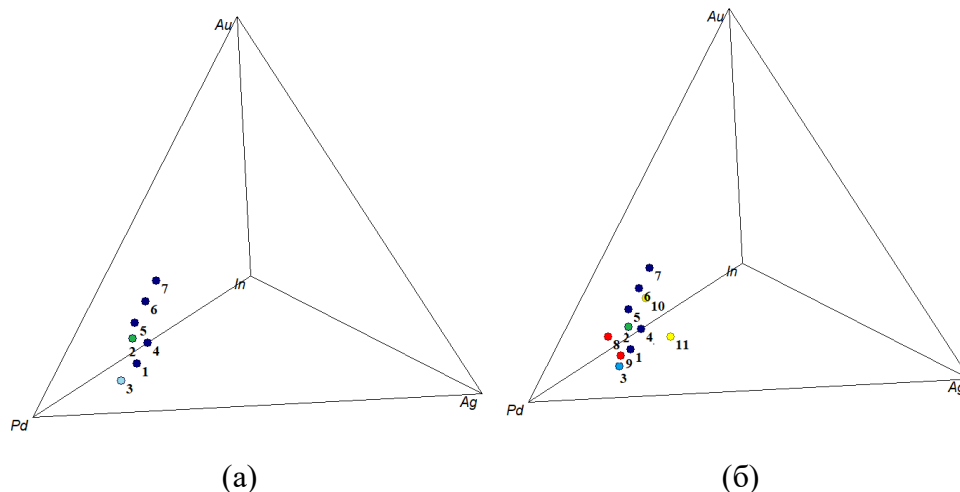


Рисунок 88. Составы сплавов для исследования при 500°C – (а), при 800 – (б)

3.4.1.1. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Ag–In при 500°C

Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Ag–In при 500° представлен на рисунке 89.

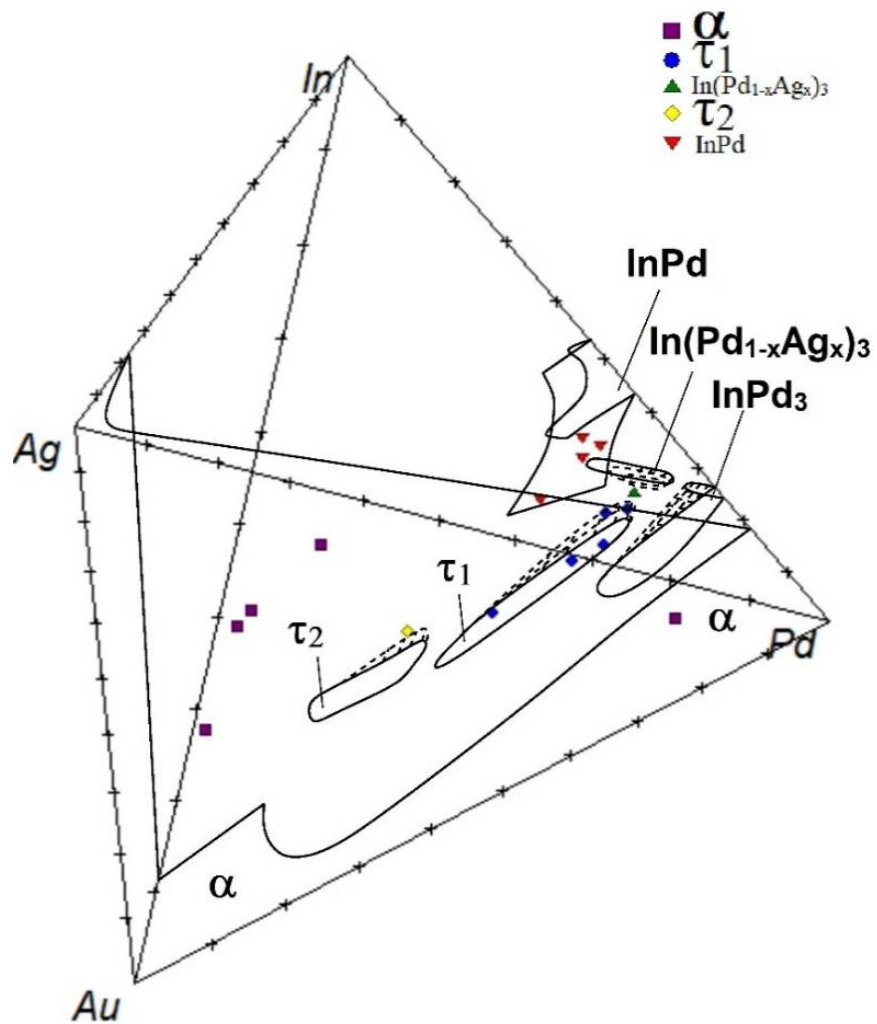


Рисунок 89. Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Ag–In при 500°

Как видно из рисунка, α -твердый раствор на основе палладия, золота и серебра находится в равновесии с фазами на основе соединений InPd_3 , $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ и τ_1 , τ_2 (тройной системы Au–In–Pd). Растворимость в нем индия определяется растворимостью данного компонента в α -твердых растворах систем Pd–Au–In и Pd–Ag–In.

Растворимость серебра в фазе на основе тройного соединения τ_1 составляет не менее 5 ат.%, в фазе на основе тройного соединения τ_2 – не менее 4 ат.%. Соединение $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ с структурой Al_3Ti проникает в изотермический тетраэдр Pd–Au–Ag–In до ~5 ат.% Au.

Область существования фазы на основе соединения InPd определяется ее границами в тройных системах Pd–Au–In и Pd–Ag–In.

Коноды двух-, трех- и четырехфазных равновесий, реализующиеся в сплавах системы Pd–Au–Ag–In при 500°C, представлены на рисунке 90.

По результатам РФА и МРСА твердый раствор на основе ГЦК-компонентов системы Pd–Au–Ag–In при 500°C присутствовал в образцах №№ 3–7 (таблица 33). Образец №3 принадлежал области гомогенности α -твердого раствора, образец № 5 – области двухфазного равновесия $\alpha + \tau_1$, в сплавах № 4 и № 6 реализовалось трехфазное равновесие $\alpha + \tau_1 + \text{InPd}$, образец № 7 был четырехфазным – $\alpha + \tau_1 + \text{InPd} + \tau_2$. Микроструктура и рентгенограмма образца № 7 представлены на рисунках 91,а и 92, соответственно, параметры элементарных ячеек, присутствующих в образце № 7 фаз – в таблице 34. Состав α -фазы (Pd_{8,3}Au_{61,4}Ag_{8,7}In_{11,6}) в образце № 7 показывает, что на изоконцентрате палладия ~8 ат.% растворимость индия в ГЦК-твердом растворе составляет 11,6 ат.%. При таком же содержании палладия растворимость индия в α -твердом растворе системы Pd–Au–In составляет ~12 ат.% (рисунок 57), а в α -твердом растворе системы Pd–Ag–In – ~4 ат.% (рисунок 46).

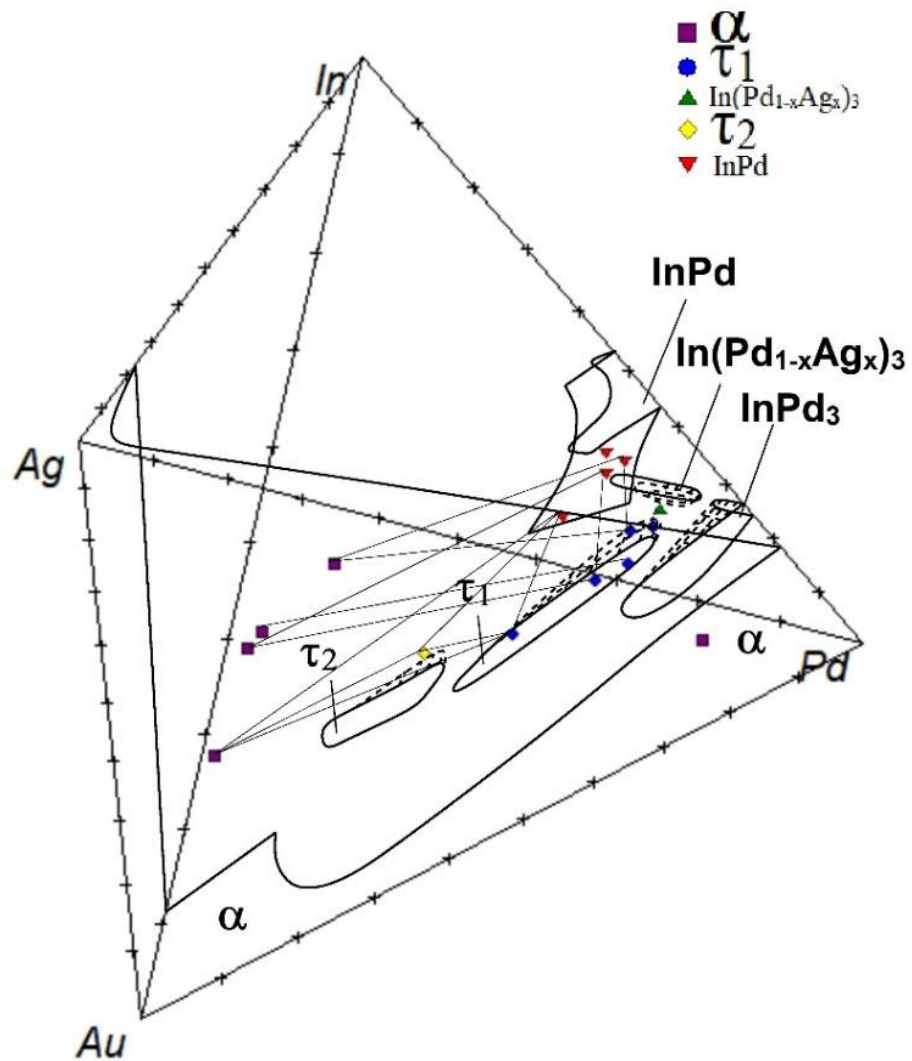
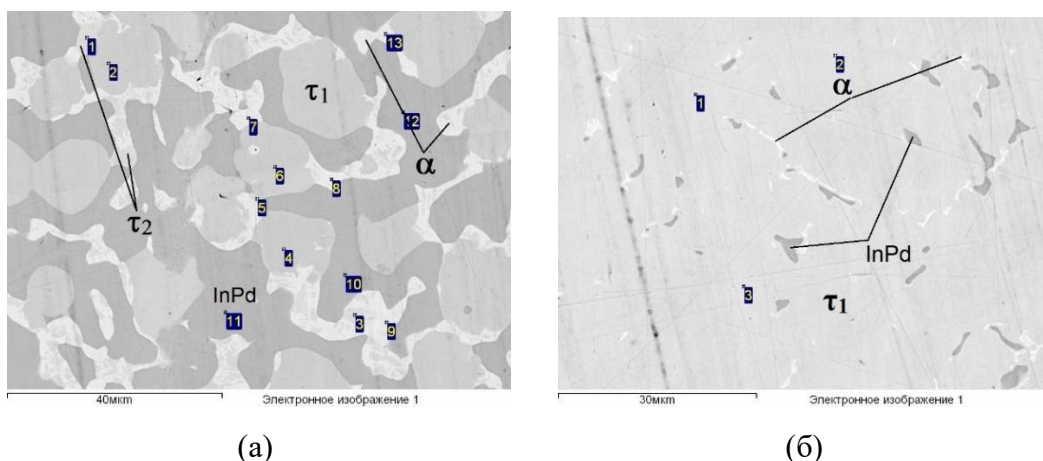


Рисунок 90. Результаты исследования сплавов системы Pd–Au–Ag–In, отожженных при 500°C



(a)

(б)

Рисунок 91. Микроструктуры сплавов №7 – (а), №6 – (б)

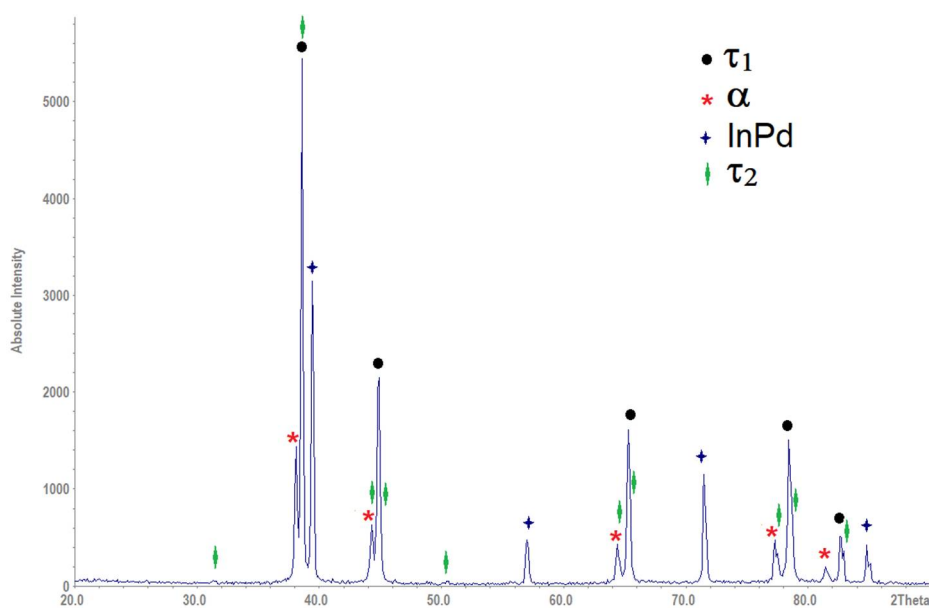


Рисунок 92. Рентгенограмма сплава № 7

Соединение $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ реализовалось только в образце № 1. Содержание золота в нем составляло ~5 ат.%. Рентгенограмма сплава № 1 представлена на рисунке 93. Установленные по ней параметры решетки фазы a и c равны 4,1735(4)Å и 7,3740(6)Å, соответственно (таблица 34). Отношение кристаллографических параметров c/a (0,88) в субъединице фазы соответствует структуре Al_3Ti .

Область гомогенности фазы τ_1 построена по результатам исследования сплавов №№ 1, 4–7. Микроструктура образца № 6 показана на рисунке 91,б. Введение серебра, по-видимому, стабилизирует τ_1 -фазу. В четырехкомпонентной системе она появляется на изотермическом сечении при 8,7 ат.% Au (таблица 33, рисунок 94), в то время как в тройной системе Pd–Au–In только при 12 ат.% Au. При увеличении содержания золота растворимость серебра в τ_1 -фазе понижается (таблица 33). Так, при 8,7 ат.% Au она составляет 3,7 ат.% Ag, при 21,0 ат.% Au – 1,4 ат.% Ag, а при 34,3 ат.% Au – десятые доли процента. Параметр решетки τ_1 -фазы, как и в

тройной системе Pd–Au–In, растет с увеличением содержания золота; при 8,7 ат.% Au он составляет 4,0159(9)Å, при 34,3 ат.% Au – 4,0396(7)Å (таблица 34).

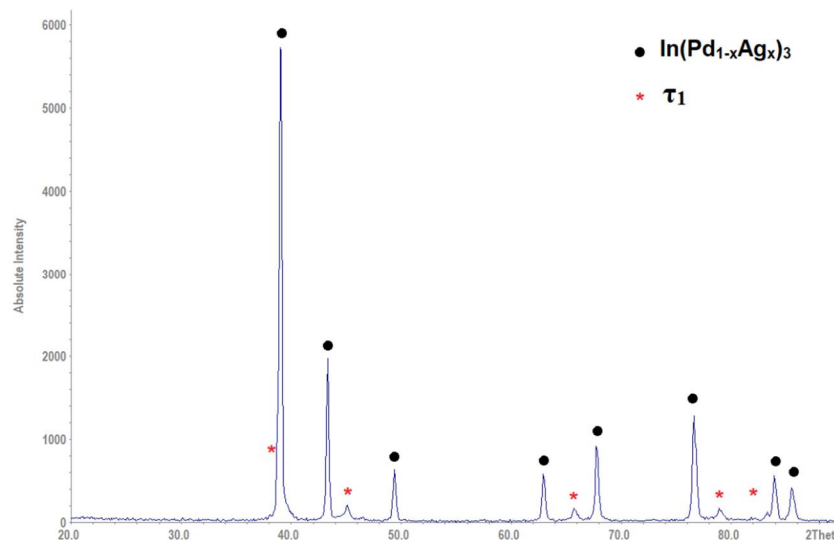


Рисунок 93. Рентгенограмма сплава №1

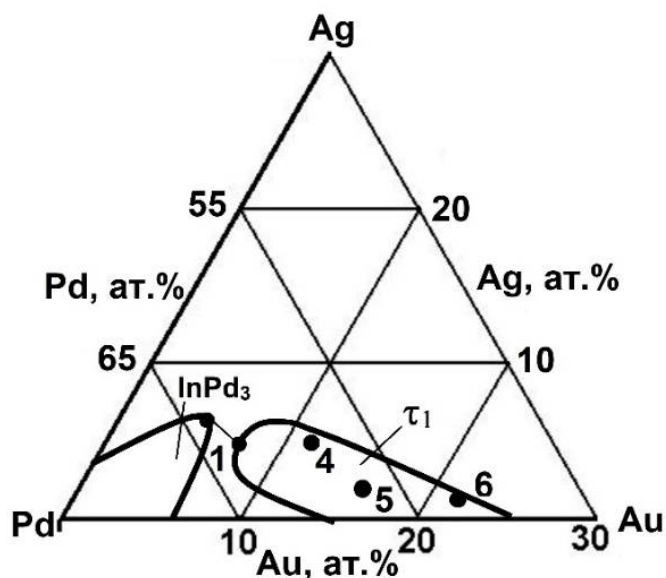


Рисунок 94. Часть сечения 25 ат.% In изотермического тетраэдра системы Pd–Au–Ag–In при 500°C

Растворимость серебра в фазе τ_2 тройной системы Pd–Au–In установлена по результатам исследования сплава № 7. Согласно составам равновесных фаз четырехфазной коноды она не превышает 4 ат.% (рисунок 90, таблица 33).

Область гомогенности фазы на основе соединения InPd в системе Pd–Au–Ag–In построена по результатам исследования сплавов №№ 4, 6 и 7 (таблицы 33, 34). Следует отметить, что установленные составы фазы в этих сплавах ложатся на поверхность, соединяющую границы фазы на сторонах Pd–Au–In и Pd–Ag–In (рисунок 90).

Таблица 33. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Au–Ag–In, отожженных при 500°C

№	Средний состав по МРСА, ат. %				Фазы	Состав фаз, ат. %			
	Pd	Au	Ag	In		Pd	Au	Ag	In
1	63	6	5,5	25,5	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	63,2	5,1	6,2	25,5
					τ ₁	61,7	8,7	3,7	25,9
2	50	8	2	40	InPd	49,9	8,4	1,5	40,3
3	79	8	13	0	α	79,2	7,8	13,0	0,0
4	58	11	5	26	α	28,5	18,8	43,9	8,8
					τ ₁	58,7	10,7	4,8	25,8
					InPd	56,1	3,2	7,4	33,3
5	56	16	3	25	α	19,6	32,1	44,1	4,2
					τ ₁	58,0	16,0	1,7	24,3
6	52	22	2	24	α*	16,6	37,4	40,0	6,0
					τ ₁	53,2	21,0	1,4	24,4
					InPd	52,2	8,2	4,3	35,3
7	40	28	3	29	α	8,3	61,4	18,7	11,6
					τ ₂	30,4	41,9	4,1	23,6
					τ ₁	41,7	34,3	0,2	23,8
					InPd	45,0	19,0	0,5	35,5

Таблица 34. Результаты РФА сплавов системы Pd–Au–Ag–In, отожженных при 500°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %				Параметры кристаллической решетки, Å		
			Pd	Au	Ag	In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	63,2	5,1	6,2	25,5	4,1735(4)	–	7,3740(6)
	τ ₁	AuCu ₃	61,7	8,7	3,7	25,9	4,0156(9)	–	–
2	InPd	CsCl	49,9	8,4	1,5	40,3	3,2349(3)	–	–
4	α	Cu	28,5	18,8	43,9	8,8	4,0540(15)	–	–
	τ ₁	AuCu ₃	58,7	10,7	4,8	25,8	4,0174(7)	–	–
	InPd	CsCl	56,1	3,2	7,4	33,3	3,2163(5)	–	–
5	α	Cu	19,6	32,1	44,1	4,2	4,0357(15)	–	–
	τ ₁	AuCu ₃	58,0	16,0	1,7	24,3	4,0137(4)	–	–
6	α*	Cu	16,6	37,4	40,0	6,0	–	–	–
	τ ₁	AuCu ₃	53,2	21,0	1,4	24,4	4,0224(4)	–	–
	InPd	CsCl	52,2	8,2	4,3	35,3	3,2163(15)	–	–
7	α	Cu	8,3	61,4	18,7	11,6	4,0879(7)	–	–
	τ ₂	CuAu	30,4	41,9	4,1	23,6	2,8462(7)	–	4,092(2)
	τ ₁	AuCu ₃	41,7	34,3	0,2	23,8	4,0396(7)	–	–
	InPd	CsCl	45,0	19,0	0,5	35,5	3,2294(5)	–	–

* интенсивность пиков недостаточна для определения параметров решетки

3.4.1.2. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Ag–In при 800°C

Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Ag–In при 800°C представлен на рисунке 95.

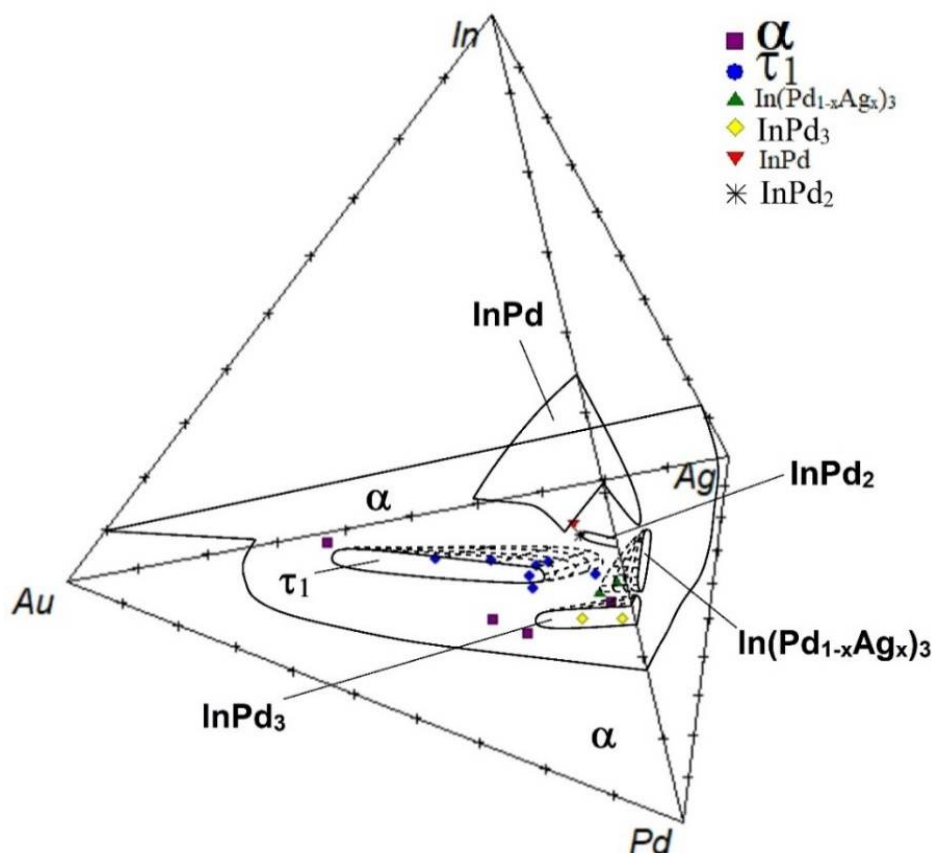


Рисунок 95. Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Ag–In при 800°C

Как и при 500°C, при 800°C в системе реализуется твердый раствор на основе палладия, золота и серебра, фазы InPd₃, In(Pd_{1-x}Ag_x)₃, τ₁, InPd₂ и InPd. Растворимость индия в α-твердом растворе, как и при 500°C, плавно меняется по изоконцентраатам палладия от стороны Pd–Au–In к стороне Pd–Ag–In..

Двойное соединение InPd₃ в системе Pd–Au–Ag–In устойчиво в узком интервале составов. Область гомогенности данной фазы получена соединением ее границ в тройных систем Pd–Au–In и Pd–Ag–In.

Фаза InPd₂ имеет незначительную область гомогенности в четверной системе, растворимость в ней серебра не превышает 1 ат.% при содержании золота ~ 6 ат.%.

Область устойчивости фазы τ₁, отвечающая высокому содержанию в ней палладия, заметно расширяется в четырехкомпонентной системе. Первое появление фазы отмечается при содержании золота ~ 6 ат.% и содержании серебра ~5 ат.%.

Фаза InPd, как и при 500°C, имеет широкую область гомогенности, направленную к середине треугольника Pd–Au–Ag.

Согласно результатам исследования сплавов №№ 7–11 было установлено, что растворимость индия в твердом растворе на основе ГЦК-компонентов (Pd, Ag, Au) уменьшается при увеличении содержания в нем золота и серебра (рисунок 96) и при этом линейно меняется по изоконцентрам палладия от стороны Pd–Au–In к стороне Pd–Ag–In. Так, при 33 ат.% Pd максимальное содержание индия в α -фазе системы Pd–Au–In составляет 8 ат.%, а системы Pd–Ag–In – 3 ат.%, в четверной системе при той же концентрации палладия (33 ат. %) и при 20 ат.% Au растворимость индия в α -фазе равна 4 ат.%. α -Фаза находится в равновесии с фазами на основе тройных соединений $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ и τ_1 , а также с фазой на основе двойного соединения InPd_3 . Микроструктуры сплавов, принадлежащих двухфазным областям $\alpha + \tau_1$ и $\alpha + \text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ представлены на рисунке 97 а, и 97,б.

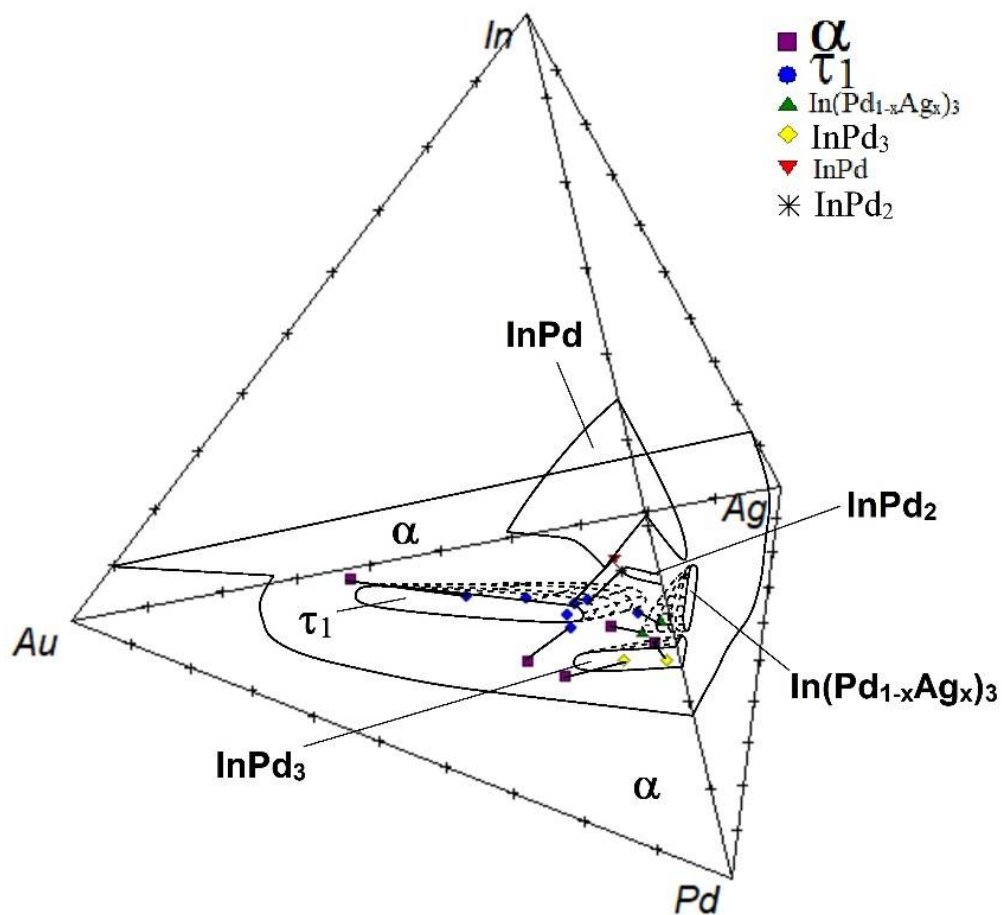


Рисунок 96. Результаты исследования сплавов системы Pd–Au–Ag–In, отожженных при 800°C

Область гомогенности соединения InPd_3 в четырехкомпонентной системе определена ее границами в тройных системах Pd–Ag–In и Pd–Au–In и результатами исследования сплавов № 8 и № 9. Из составов фаз в этих образцах (таблица 35) видно, что при введении золота растворимость серебра в InPd_3 падает.

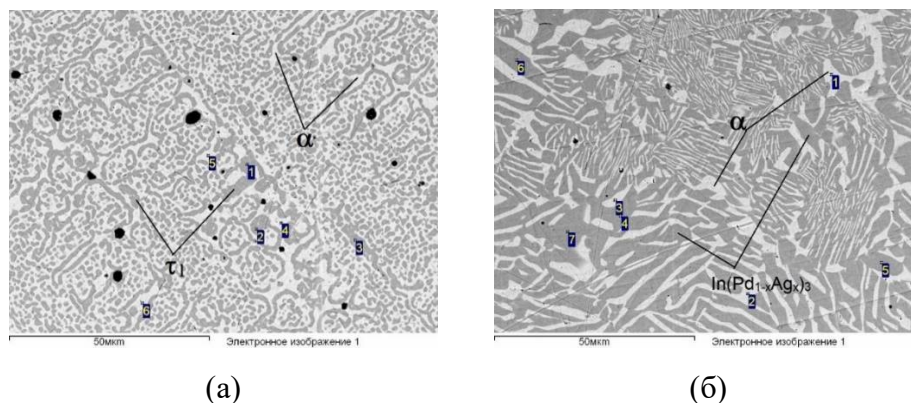


Рисунок 97. Микроструктуры сплавов №10 – (а), №11 – (б)

Растворимость золота в соединении $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, согласно исследованию сплавов № 1 и № 11, не превышает 6 ат.%. Рентгенограмма сплава № 1 показана на рисунке 98. Помимо набора отражений фазы τ_1 , на ней присутствовали слабые рефлексы фазы с тетрагональной структурой. Осевое отношение c/a в структуре этой фазы оказалось равным 0,9, из чего был сделан вывод, что в образце № 1 реализовалась фаза на основе соединения $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$.

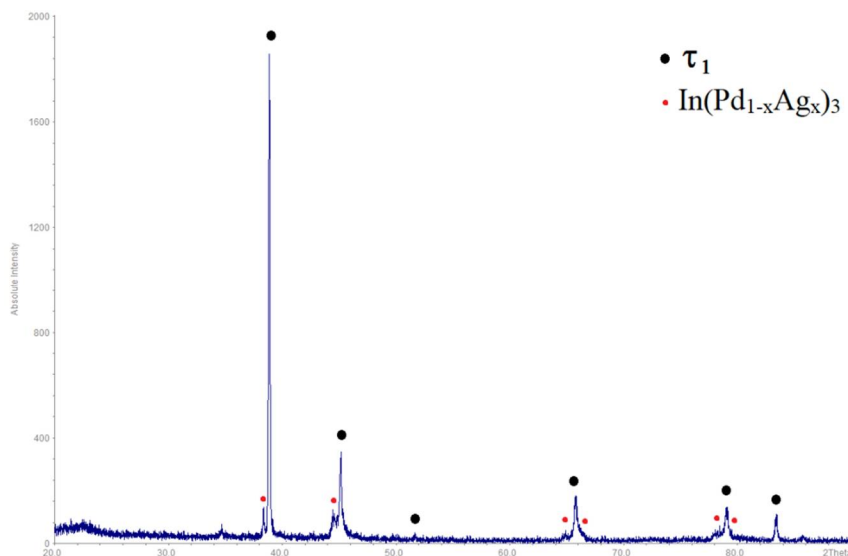


Рисунок 98. Рентгенограмма сплава № 1

Результаты исследования сплавов №№ 1–7, 10 позволили установить, что область существования тройной фазы τ_1 при введении четвертого компонента существенно расширяется. В тройной системе минимальное содержание золота в ней составляет 12 ат.%, а в двухфазном образце № 1 ($\text{InPd}_3 + \tau_1$) четверной системы Pd-Au-Ag-In – ~5 ат.% (состав фазы $\text{Pd}_{63,2} \text{Au}_{5,9} \text{Ag}_{5,1} \text{In}_{25,8}$). При увеличении содержания золота в фазе до 14 ат.% растворимость серебра в ней снижается до ~ 2 ат.% (таблица 35), после чего при дальнейшем росте концентрации золота остается практически неизменной (сплавы № 7 и № 10). Как и в тройной системе Pd-Au-In параметр решетки фазы τ_1 растет с увеличением содержания золота. Так, при

составе фазы $\text{Pd}_{63,2}\text{Au}_{5,9}\text{Ag}_{5,1}\text{In}_{25,8}$ $a = 4,0112(4)$, а при составе $\text{Pd}_{44,8}\text{Au}_{31,0}\text{Ag}_{2,1}\text{In}_{22,1}$ $a = 4,0307(4)$ (таблица 36).

Как и в тройной системе Pd-Ag-In , в четырехкомпонентной системе соединение InPd_2 не растворяет в себе серебро. В образце № 2, содержащем фазу InPd_2 , содержание серебра в соединении составляет 0,6 ат. % (таблица 35).

Фаза на основе соединения InPd реализовалась в образце № 2. Содержание индия в ней составляло 33,8 ат. % (таблица 36). Данное значение совпадает с минимальным содержанием индия в соответствующей фазе тройных систем Pd-Ag-In и Pd-Au-In .

Таблица 35. Результаты МРСА сплавов системы Pd-Au-Ag-In , отожженных при 800°C

№	Состав сплавов по МРСА, ат. %				Фазы	Состав фаз, ат. %			
	Pd	Au	Ag	In		Pd	Au	Ag	In
1	63,2	5,9	5,2	25,7	τ_1	63,2	5,9	5,1	25,8
					$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$	66,4	2,9	5,0	25,7
2	58,7	10	1,7	29,6	InPd	57,8	6,7	1,7	33,8
					InPd_2	60,8	5,6	0,6	33,0
					τ_1	58,4	14,0	1,3	26,3
4	57,8	11	5,4	25,4	τ_1	56,2	13,3	5,6	25,0
5	51,5	15,9	2,2	24,1	τ_1	57,8	15,9	2,2	24,1
6	51,5	21,7	2,5	24,3	τ_1	51,5	21,7	2,5	24,3
7	42,8	32,8	3,2	21,2	τ_1	44,8	31,0	2,1	22,1
					α	17,8	55,0	17,0	10,2
8	67,7	10,5	2,3	19,5	α	57,9	20,8	9,6	11,7
					InPd_3	68,4	8,8	1,5	21,3
9	67,9	3,9	7,7	20,5	α	47,8	12,1	33,5	6,6
					InPd_3	72,1	2,6	2,7	22,6
10	55,4	20,7	7,5	16,4	α	48,8	27,6	14,3	9,3
					τ_1	59,6	15,7	1,9	22,8
11	56,4	10,7	16	16,9	α	33,2	20,6	42,2	4,0
					$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$	65,2	6,1	5,7	23,0

Таблица 36. Результаты РФА сплавов системы Pd-Au-Ag-In , отожженных при 800°C

№	Состав фаз, ат. %				Фазы	Структ. тип	Параметры решетки, Å	
	Pd	Au	Ag	In			a	c
1	63,2	5,9	5,1	25,8	τ_1	AuCu_3	4,0112(4)	-
	66,4	2,9	5,0	25,7	$\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$	Al_3Ti	4,0602(4)	7,354(2)
2	57,8	6,7	1,7	33,8	InPd	CsCl	3,2083(9)	-

	60,8	5,6	0,6	33,0	InPd ₂ *	Co ₂ Si	-	-
	58,4	14,0	1,3	26,3	τ_1	AuCu ₃	4,0137(5)	-
4	56,2	13,3	5,6	25,0	τ_1	AuCu ₃	4,0156(3)	-
5	57,8	15,9	2,2	24,1	τ_1	AuCu ₃	4,0165(3)	-
6	51,5	21,7	2,5	24,3	τ_1	AuCu ₃	4,0212(4)	-
7	44,8	31,0	2,1	22,1	τ_1	AuCu ₃	4,0307(4)	-
	17,8	55,0	17,0	10,2	α	Cu	4,0727(8)	-
8	57,9	20,8	9,6	11,7	α	Cu	3,9816(4)	-
	68,4	8,8	1,5	21,3	InPd ₃	AuCu	2,8896(5)	3,7854(8)
9	47,8	12,1	33,5	6,6	α	Cu	3,9955(6)	-
	72,1	2,6	2,7	22,6	InPd ₃	AuCu	2,8864(3)	3,7892(5)
10	48,8	27,6	14,3	9,3	α	Cu	4,0002(2)	—
	59,6	15,7	1,9	22,8	τ_1	AuCu ₃	4,0106(5)	—
11	33,2	20,6	42,2	4,0	α	Cu	4,0140(6)	-
	65,2	6,1	5,7	23,0	In(Pd _{1-x} Ag _x) ₃	Al ₃ Ti	4,1511(8)	7,368(2)

3.4.2. Система Pd–Au–Cu–In

Для исследования фазовых равновесий в системе Pd–Au–Cu–In было синтезировано 19 сплавов, составы которых приведены в таблице 37, и на рисунке 99. Видно, что составы сплавов сконцентрированы в палладиевом углу системы

Сплавы №№ 1–8 отжигали при температурах 500 и 800°C, сплавы №№ 9–11 только при 500°C.

Таблица 37. Составы сплавов, исследованных при 500°C

№	Шихтовой состав сплава, ат. %			
	Pd	Au	Cu	In
1	73	3	7	17
2	63	6	14	17
3	53	10	20	17
4	73	7	3	17
5	63	13	7	17
6	53	20	10	17
7	65	7	3	25
8	55	15	5	25
9	56	19	6	19
10	54	13	12	21
11	52	7	18	23

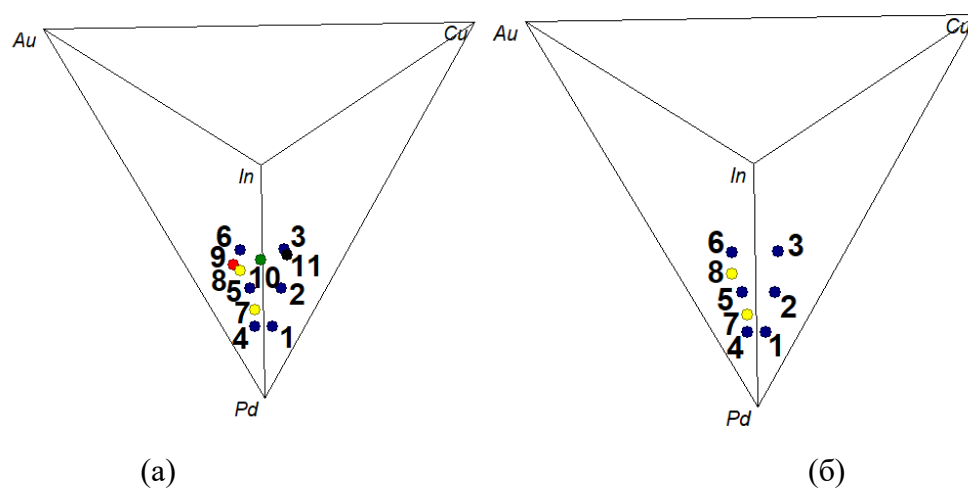
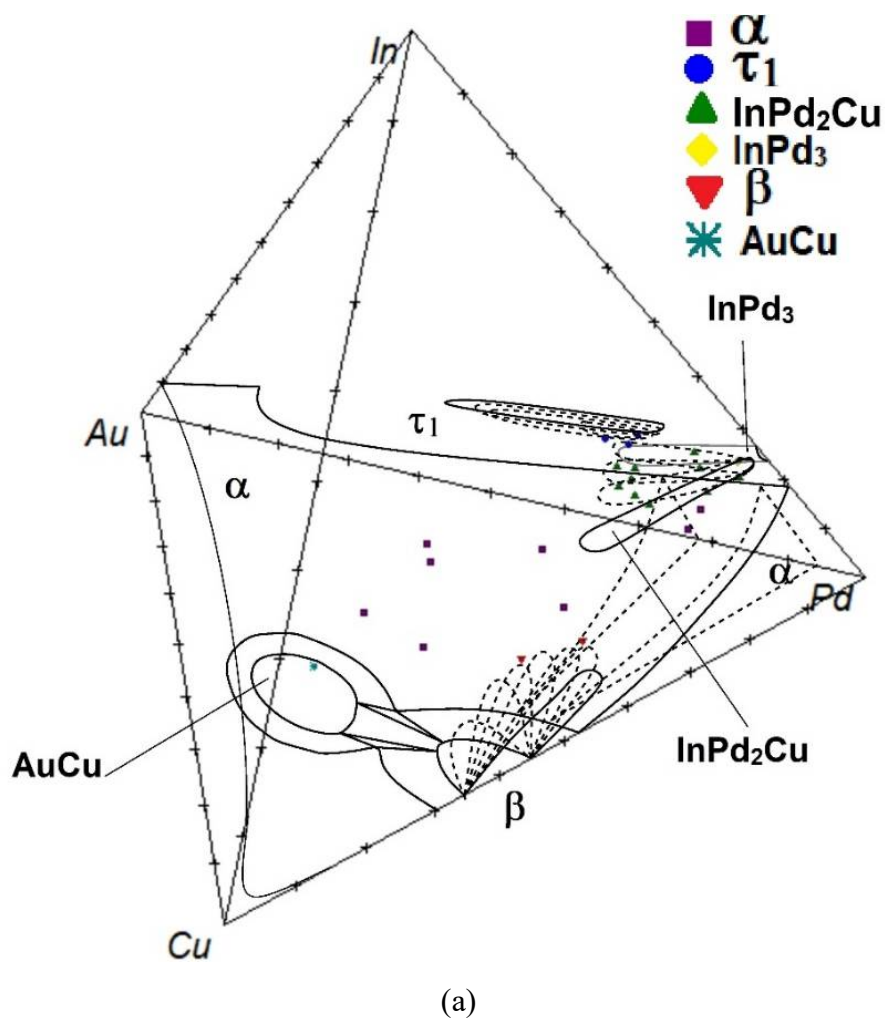
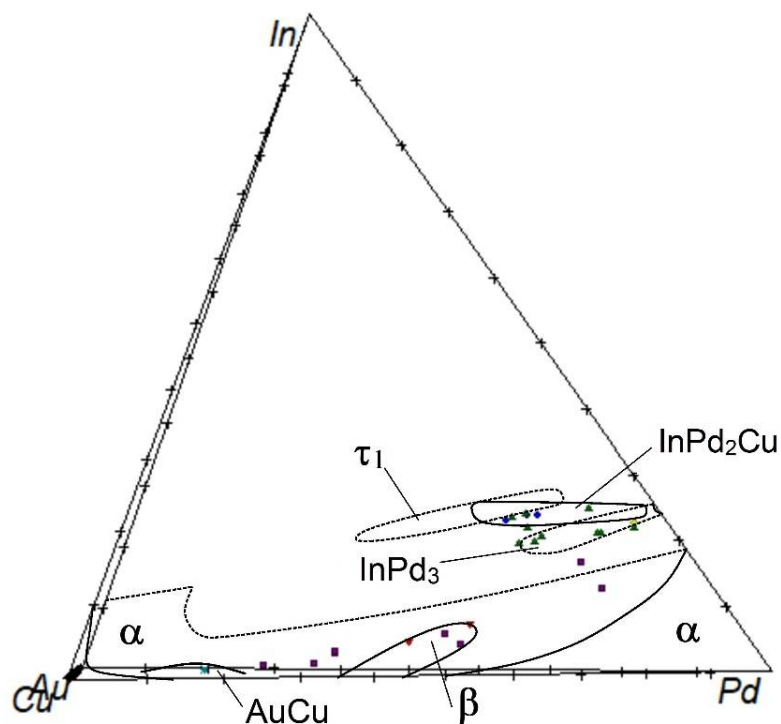


Рисунок 99. Составы сплавов, исследованных при 500°C (а), при 800°C (б)

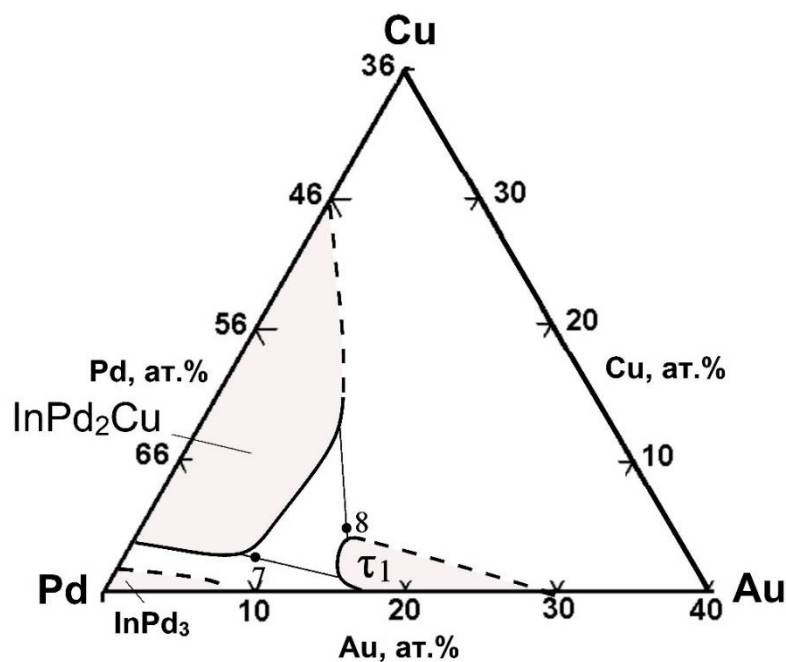
3.4.2.1. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Cu–In при 500°C

Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Cu–In при 500°C в трех проекциях показан на рисунке 100.





(б)



(в)

Рисунок 100. Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Cu–In при 500°C – (а), проекция на сторону Pd–Au–In – (б), часть сечения тетраэдра при содержании In 24 ат. % (в)

В изученной части изотермического тетраэдра, новых соединений не обнаружено. Установлены двух-, трехфазные равновесия с участием фаз двойных и тройных граничных систем. В нижней части изотермического тетраэдра реализуется твердый раствор на основе ГЦК-компонентов (Au Pd, Cu), который ограничивается β -фазой и фазой со структурой AuCu

системы Pd–Cu–Au. Растворимость индия в ГЦК-твердом растворе системы Pd–Au–Cu–In при 500°C определяется растворимостью этого компонента в α -твердых растворах граничных тройных систем Pd–Au–In и Pd–Cu–In.

В фазе AuCu индий практически не растворяется. В двойной фазе β системы Cu–Pd со структурой CsCl заметно растворяется как золото (не менее 11 ат.%), так и индий (не менее 7 ат.%). Можно отметить, что при увеличении концентрации индия содержание палладия в этой фазе увеличивается, а содержание меди уменьшается.

ГЦК-твердый раствор участвует в равновесиях с фазами на основе соединений InPd_3 , τ_1 (системы Pd–Au–In) и InPd_2Cu (системы Pd–Cu–In). Растворимость меди в τ_1 -фазе не менее 5 ат.%, при этом, как и в тройной системе, увеличение в ней концентрации золота сопровождается уменьшением содержания индия. Растворимость золота в тройной фазе InPd_2Cu составляет не менее 18 ат.%.

Коноды двух- и трехфазных равновесий, реализующиеся в палладиевом углу четверной системы Pd–Au–Cu–In при 800°C, представлены на рисунке 101, результаты МРСА и РФА исследуемых сплавов – в таблицах 38 и 39.

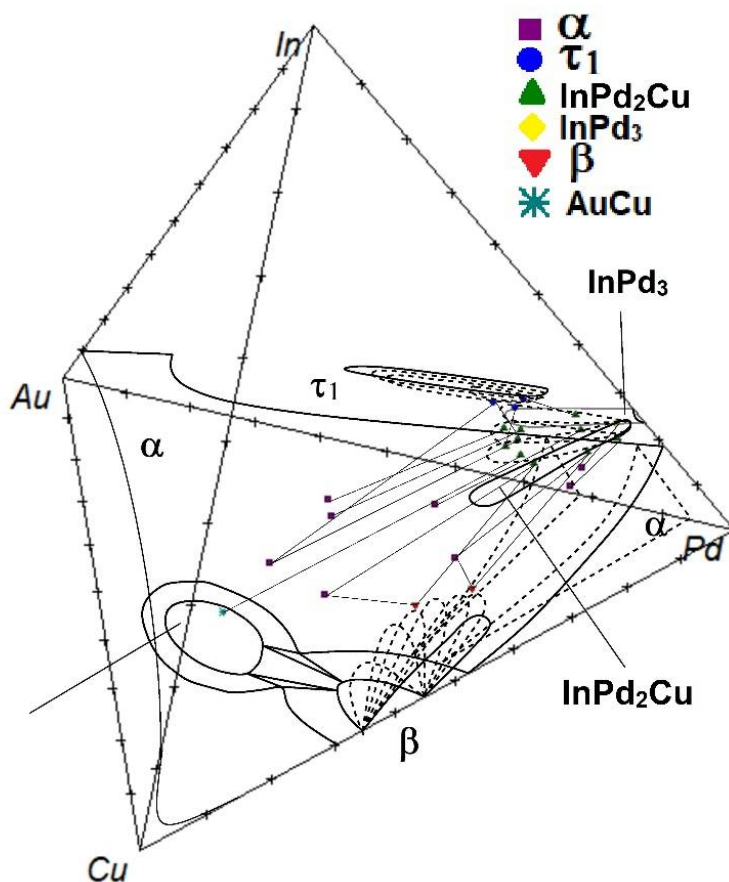


Рисунок 101. Экспериментально установленные коноды системы Pd–Au–Cu–In при 500°C

Поверхность ГЦК-твердого раствора в системе Pd–Au–Cu–In при 500°C построена по результатам исследования образцов №№ 1–6, 9, 10. Образцы №№ 1, 5, 6, 9, принадлежат двухфазной области $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu}$, в образцах №№ 2, 3 в равновесии с ГЦК-твердым раствором и фазой InPd_2Cu находится β -фаза со структурой типа CsCl, в образце № 10 реализуется трехфазное равновесие $\alpha + \tau_1 + \text{InPd}_2\text{Cu}$, составы равновесных фаз в образце № 4 принадлежат коноде $\alpha + \text{InPd}_3$. Микроструктуры сплавов №№ 6, 2, 10, иллюстрирующие области $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu}$, $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \beta$, $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \tau_1$, показаны на рисунках 102,а, 102,б и 102, соответственно. Отметим, что по характеру выделения α -твердого раствора (белая фаза) в матрице серой фазы InPd_2Cu , микроструктуры образцов № 6 и № 2 очень похожи и отличаются только наличием черных включений на микроструктуре образца № 6, относящихся к β -фазе.

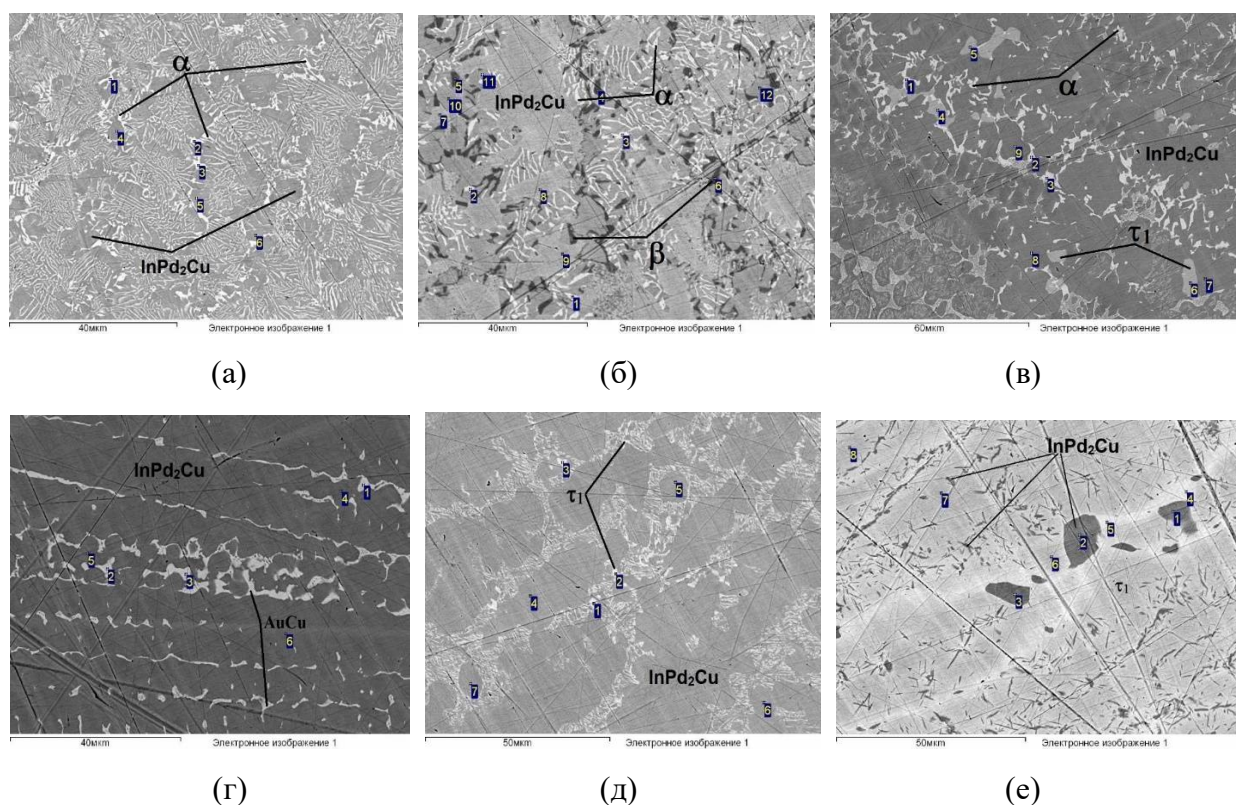


Рисунок 102. Микроструктуры сплавов №6 – (а), №2 – (б), №10 – (в), №11 – (г), №7 – (д), №8 – (е)

На рисунках 103, 104 даны рентгенограммы образцов из фазовых областей $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \beta$ (образец № 2) и $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \tau_1$ (образец № 10). По соотношению интенсивностей присутствующих на них пиков, очевидно, что в обоих образцах превалирует фаза на основе соединения InPd_2Cu .

Составы α -фазы в образцах №№ 1–6, 9, 10 представлены в таблице 38 и на рисунке 101. Видно, что по мере увеличения содержания меди и золота, концентрация индия в α -фазе быстро уменьшается. Влияние золота на растворимость индия более заметно, чем влияние меди.

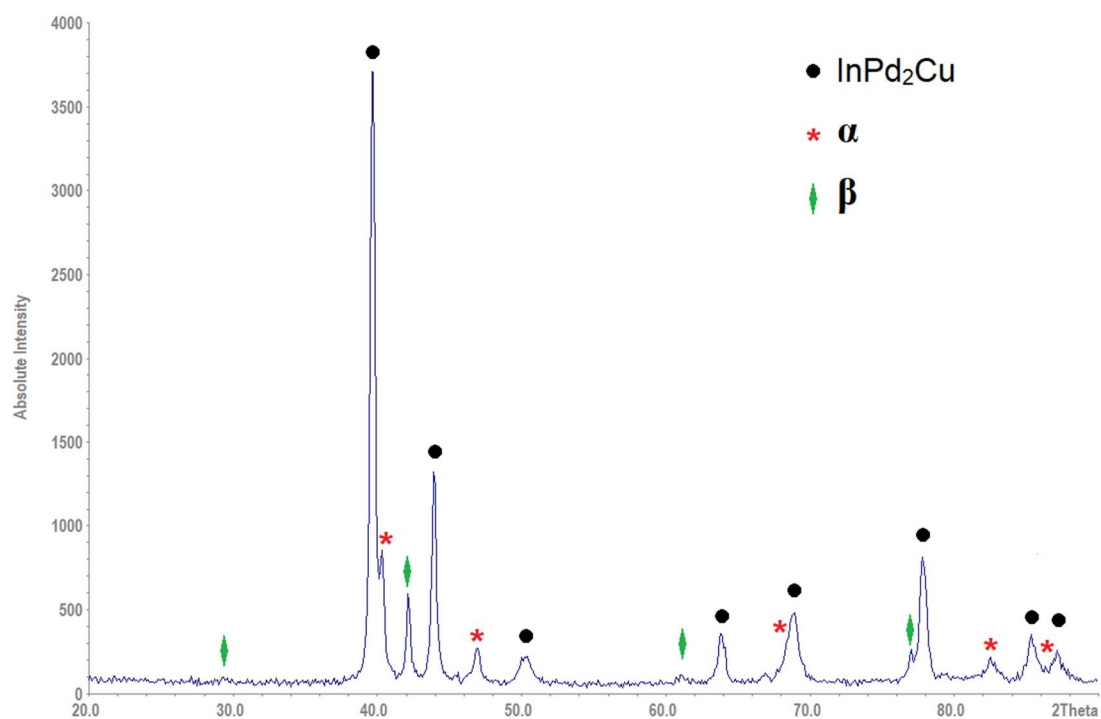


Рисунок 103. Рентгенограмма сплава №2

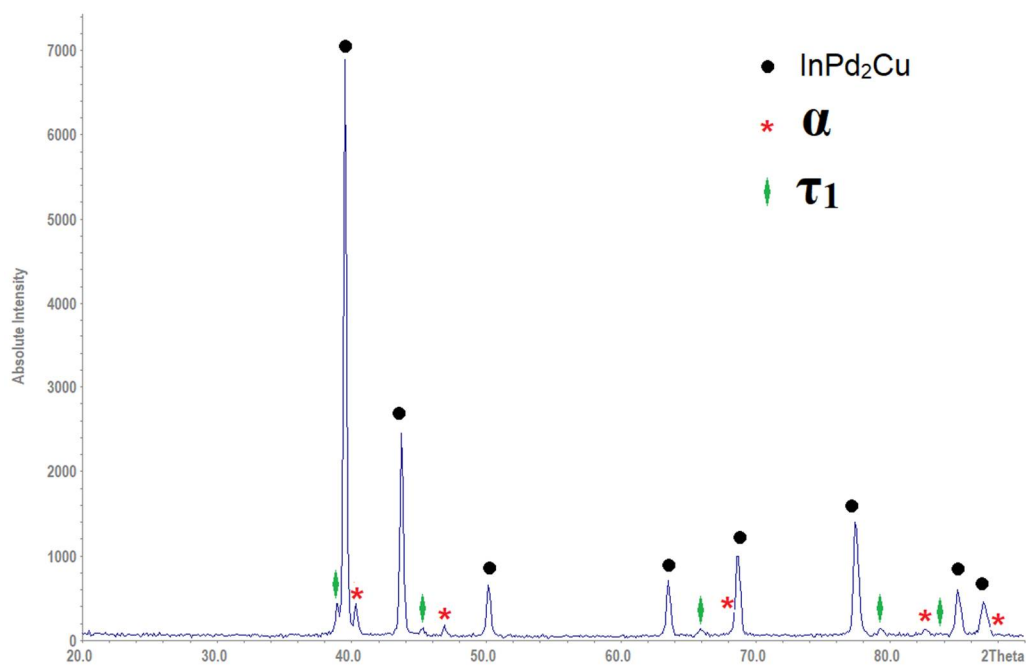


Рисунок 104 Рентгенограмма сплава № 10

Как видно из данных таблиц 38 и 39, во всех образцах, отожженных при 500°C, присутствовала фаза InPd_2Cu , содержание индия в которой варьировалось от 20 до 25 ат.%. Первоначально набор отражений этой фазы был проиндексирован в соответствии со структурой тетрагональной субъячейки соединения InPd_3 и по полученным кристаллографическим параметрам рассчитано отношение c/a . Оказалось, что при содержании меди в фазе равном

1 ат.% оно составляет 0,95, а при содержании меди от ~3 до ~15 ат. % – изменяется от 0,88 до 0,9 (таблица 39). Поскольку в системе Pd–Cu–In для фазы, реализующейся на изоконцентрате индия 25 ат.%, наблюдалось аналогичное изменение отношения c/a , предположили, что при составе Pd₇₂Cu₁Au₄In₂₃ фаза InPd₂Cu имеет структуру низкотемпературной модификации InPd₃, а при большем содержании меди, как и в системе Pd–Cu–In, кристаллизуется в структурном типе VRh₂Sn. Параметры элементарной ячейки фазы InPd₂Cu приведены в таблице 39.

Отметим, что в образце № 11 в равновесии с InPd₂Cu находится фаза с тетрагональной структурой AuCu, проникающая в систему Pd–Au–Cu–In из граничной тройной системы Pd–Au–Cu. Микроструктура образца № 11 представлена на рисунке 102,г, а рентгенограмма – на рисунке 105. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз даны в таблице 39. Согласно данным таблицы 38, фаза со структурой AuCu, растворяет в себе менее 1 ат.% In.

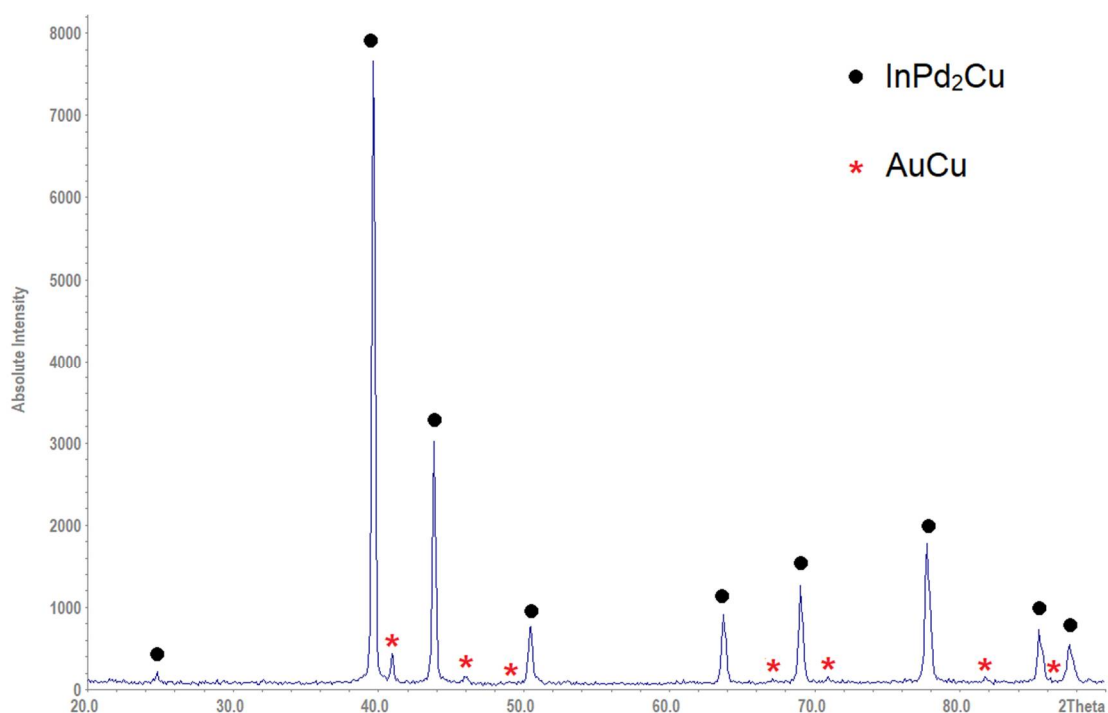


Рисунок 105. Рентгенограмма сплава № 11

Область гомогенности соединения τ_1 в системе Pd–Au–Cu–In построена по результатам исследования образцов №№ 7, 8, 10. Микроструктуры и рентгенограммы образцов №№ 7, 8 представлены на рисунках 102,д, 102,е и 106. Как видно из микроструктуры (рисунок 102,д) в образце № 7 преобладает фаза на основе соединения InPd₂Cu и, соответственно, рефлексы именно этой фазы имеют большую интенсивность (рисунок 106,а). В образце № 8, наоборот, большую часть микроструктуры составляет фаза τ_1 (рисунок 102,е) и ее рефлексы на рентгенограмме имеют большую интенсивность (рисунок 106,б).

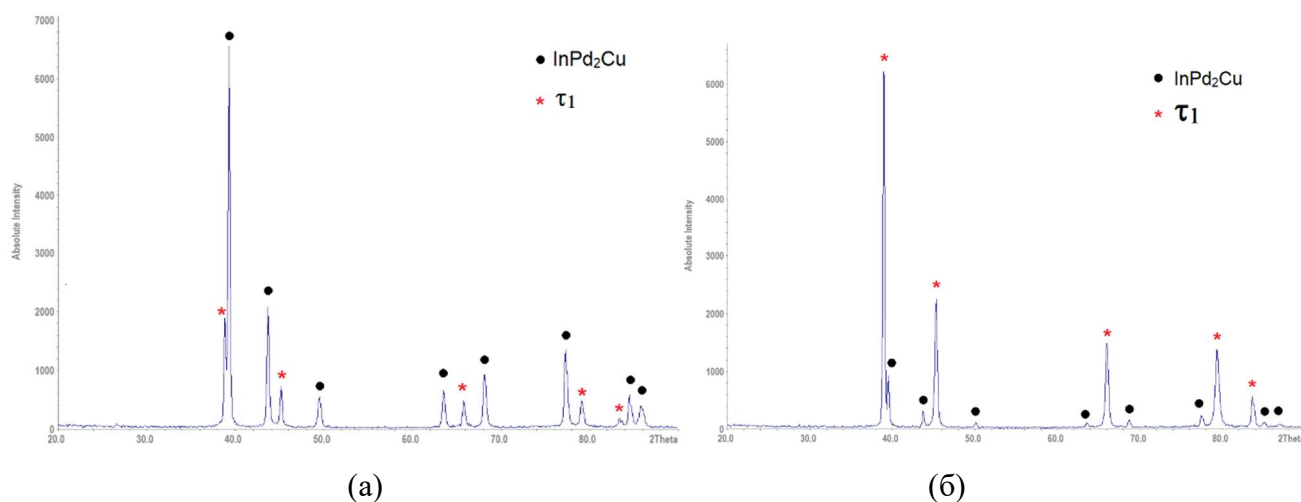


Рисунок 106. Рентгенограмма сплава №7 – (а), №8 – (б)

Таблица 38. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Au–Cu–In, отожженных при 500°C

№	Состав сплавов по МРСА, ат. %				Фазы	Состав фаз, ат. %			
	Pd	Au	Cu	In		Pd	Au	Cu	In
1	73,0	3,2	7,3	16,5	α	66,3	3,7	13,5	16,6
					InPd ₂ Cu	72,6	1,9	3,6	21,9
6	54,4	20,2	9,3	16,1	α	36,7	38,6	21,8	2,9
					InPd ₂ Cu	59,6	15,3	5,1	20,0
9	56,4	19,0	6,1	18,4	α	37,1	42,3	18,0	2,6
					InPd ₂ Cu	57,6	17,6	5,2	19,6
2	64,3	6,3	12,8	16,6	α	53,1	16,8	26,0	4,1
					β	52,2	5,8	34,7	7,3
					InPd ₂ Cu	67,9	3,4	7,8	20,9
3	54,6	10,3	18,3	16,8	α	33,3	25,7	39,6	1,4
					β	44,6	11,4	39,3	4,7
					InPd ₂ Cu	59,5	6,8	13,3	20,6
4	73,7	7,4	2,9	16	α	71,7	11,3	4,4	12,6
					InPd ₃	72,6	3,6	1,0	22,8
5	64,2	12,9	5,9	17,0	α	51,6	27,1	15,7	5,6
					InPd ₂ Cu	68,1	8,0	2,8	21,1
10	55,8	13,3	11,0	19,9	α	26,6	37,7	34,7	1,0
					InPd ₂ Cu	57,5	11,0	9,6	21,9
					τ_1	55,0	18,7	3,0	23,3
7	65,9	7,5	2,4	24,2	InPd ₂ Cu	65,6	6,7	2,9	24,8
					τ_1	59,3	15,8	1,0	23,9
8	56,3	15,5	4,5	23,7	InPd ₂ Cu	54,3	9,0	13,2	23,5
					τ_1	57,6	15,0	3,5	23,9

11	53,5	7,4	17,0	22,1	AuCu	18,1	33,4	47,9	0,6
					InPd ₂ Cu	55,8	5,7	14,7	23,8

Таблица 39. Результаты РФА сплавов системы Pd–Au–Cu–In, отожженных при 500°C

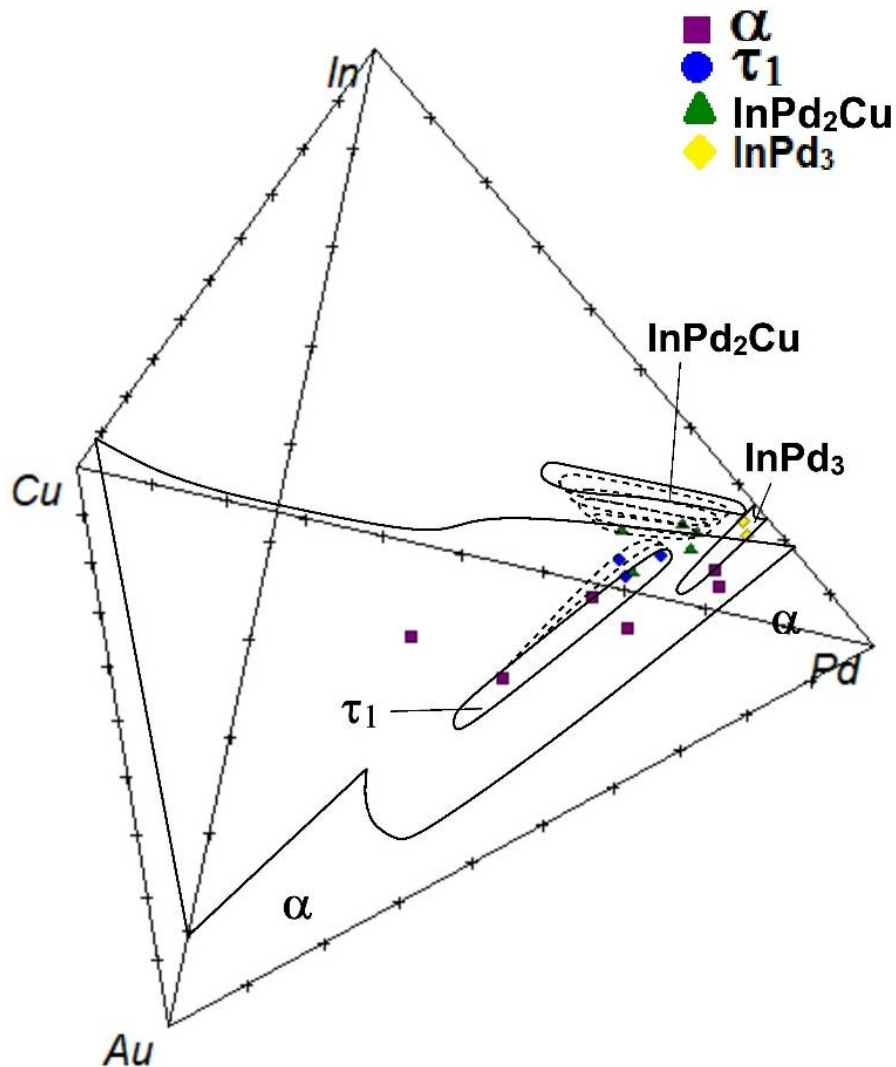
№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %				Параметры кристаллической решетки, Å		c/a
			Pd	Au	Cu	In	A	c	
1	α	Cu	66,3	3,7	13,5	16,6	3,9313(16)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	72,6	1,9	3,6	21,9	4,1092(16)	7,416(4)	0,9
6	α	Cu	36,7	38,6	21,8	2,9	3,9160(3)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	59,6	15,3	5,1	20,0	4,1424(3)	7,3046(4)	0,88
9	α	Cu	37,1	42,3	18,0	2,6	3,9303(15)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	57,6	17,6	5,2	19,6	4,1453(4)	7,3232(5)	0,88
2	α	Cu	53,1	16,8	26,0	4,1	3,8711(9)	–	
	β	CsCl	52,2	5,8	34,7	7,3	3,0311(7)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	67,9	3,4	7,8	20,9	4,1213(7)	7,2616(10)	0,88
3	α	Cu	33,3	25,7	39,6	1,4	3,8400(4)	–	
	β ^(a)	CsCl	44,6	11,4	39,3	4,7	–	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	59,5	6,8	13,3	20,6	4,1320(8)	7,176(2)	0,87
4	α	Cu	71,7	11,3	4,4	12,6	3,9400(9)	–	
	InPd ₃	AuCu	72,6	3,6	1,0	22,8	2,8603(11)	3,8554(15)	0,95
5	α	Cu	51,6	27,1	15,7	5,6	3,9278(9)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	68,1	8,0	2,8	21,1	4,1203(5)	7,3482(11)	0,89
10	α	Cu	26,6	37,7	34,7	1,0	3,8741(6)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	57,5	11,0	9,6	21,9	4,13881(6)	7,27096(9)	0,88
	τ ₁	AuCu ₃	55,0	18,7	3,0	23,3	4,0035(4)	–	
7	τ ₁	AuCu ₃	59,3	15,8	1,0	23,9	4,0107(4)	–	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	65,6	6,7	2,9	24,8	4,1386(2)	7,3582(3)	0,89
8	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	54,3	9,0	13,2	23,5	4,1350(5)	7,2730(8)	0,88
	τ ₁	AuCu ₃	57,6	15,0	3,5	23,9	4,0011(5)	–	
11	AuCu	AuCu	18,1	33,4	47,9	0,6	3,9412(9)	3,5961(22)	
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	55,8	5,7	14,7	23,8	4,1272(5)	7,2294(7)	0,88

^(a) интенсивность пиков недостаточна для определения параметров решетки

3.4.2.2. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Cu–In при 800°C

Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Cu–In при 800°C в двух проекциях показан на рисунке 107, коноды двухфазных и трехфазных равновесий, реализующиеся в палладиевом углу четверной системы, на рисунке 108.

Поверхность, ограничивающая α -твердый раствор в четверной системе при 800°C имеет сложную форму, определяемую растворимостью индия в α -твердых растворах граничных тройных систем Pd–Cu–In, Pd–Au–In и Au–Cu–In. При добавлении к палладию меди и золота α -твердый раствор участвует в равновесиях с фазами на основе соединений InPd_3 , InPd_2Cu и τ_1 (системы Au–In–Pd). Растворимость золота в тройной фазе InPd_2Cu составляет не менее 14 ат.%, меди в τ_1 -фазе – не менее 5 ат.%.



(a)

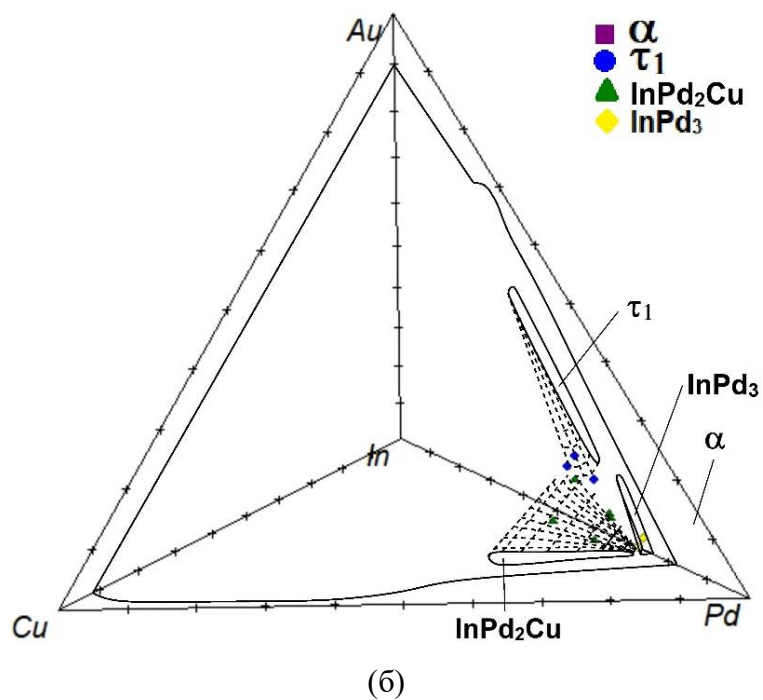


Рисунок 107. Изотермический тетраэдр системы Pd–Au–Cu–In при 800°C – (а), проекция на сторону Pd–Au–Cu – (б)

Поверхность ГЦК-твёрдого раствора в системе Pd–Au–Cu–In при 800°C построена по результатам исследования образцов №№ 1–6 (таблица 40).

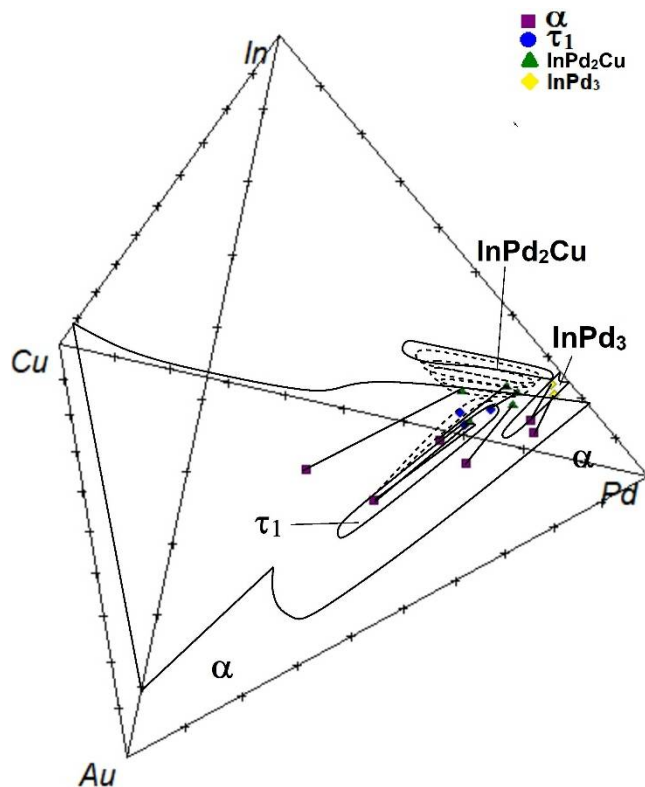


Рисунок 108. Результаты исследования сплавов системы Pd–Au–Cu–In, отожженных при 800°C

Согласно результатам рентгенофазового анализа (таблица 41) в образцах №№ 1, 4 кроме α -твердого раствора присутствует фаза на основе соединения InPd_3 . Рентгенограмма образца № 1 показана на рисунке 109, а микроструктура образца № 4 на рисунке 110,а.

В образцах №№ 2, 3 и 5 α -твердый раствор находится в равновесии с фазой на основе соединения InPd_2Cu , в образце № 6 реализуется трехфазное равновесие $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \tau_1$. Состав фазы α и параметры ее ГЦК-ячейки даны в таблице 41. Микроструктура образца № 5 представлена на рисунке 110,б. Трехфазную область $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu} + \tau_1$ иллюстрируют микроструктура и рентгенограмма образца № 6 (рисунки 110,в и 111 соответственно).

Области гомогенности фаз на основе соединений InPd_3 и InPd_2Cu очерчены по результатам исследования сплавов №№ 1–7 (таблицы 40, 41, рисунок 108). Как и в тройной системе Pd-Cu-In , фазы различаются по отношению кристаллографических параметров c/a их гексагональных субъячеек. В образцах №№ 1, 4 это отношение равно 0,93 (сплав №1) и 0,94 (сплав №4), в образцах №№ 2, 3, 5, 6, 7 – $0,87 \div 0,89$ (таблица 41).

Фаза на основе соединения τ_1 реализовалась в двухфазном сплаве № 7 (рисунок 110,г) и однофазном образце № 8. Содержание меди в однофазном образце при ~16 ат.% Au составляет ~5 ат.%.

Равновесия с участием эквиатомной фазы системы Pd-In ни при 500, ни при 800°C в настоящем исследовании установлены не были

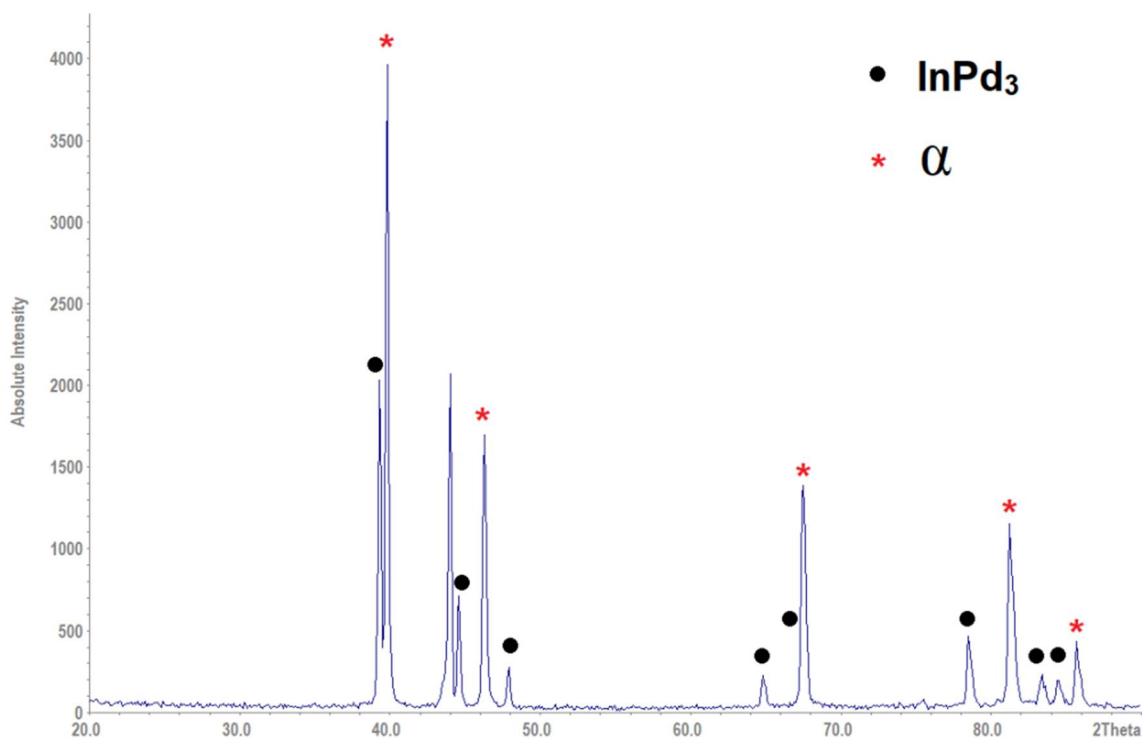


Рисунок 109. Рентгенограмма сплава №1

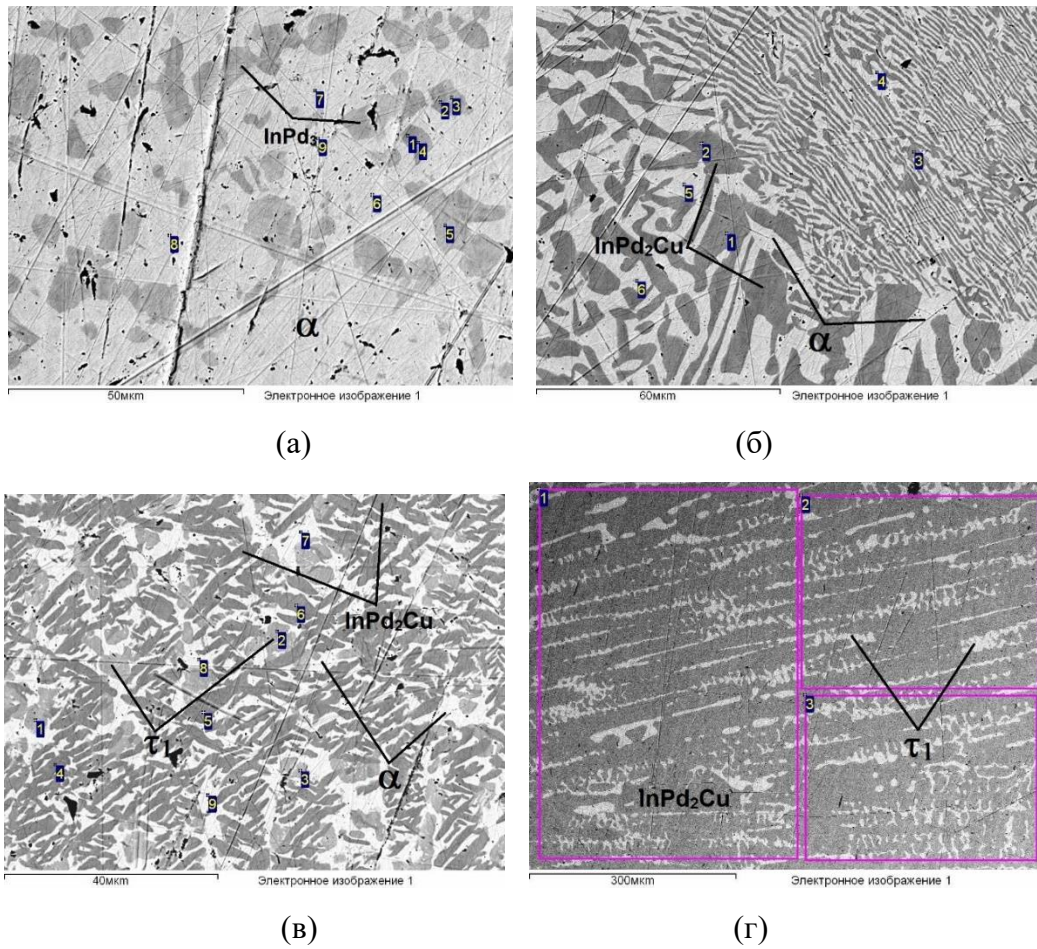


Рисунок 110. Микроструктуры сплавов №4 – (а), №5 – (б), №6 – (в), №7 – (г)

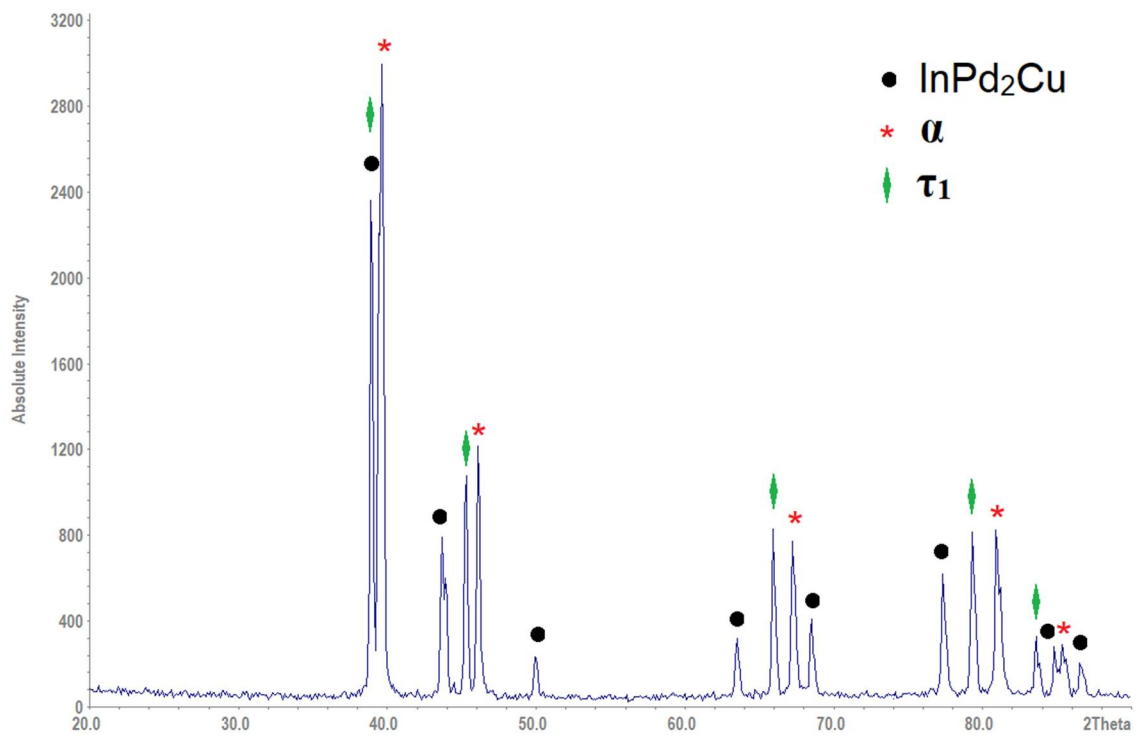


Рисунок 111. Рентгенограмма сплава №6

Таблица 40. Результаты МРСА сплавов системы Pd–Au–Cu–In, отожженных при 800°C

№	Состав сплавов по МРСА, ат. %				Фазы	Состав фаз, ат. %			
	Pd	Au	Cu	In		Pd	Au	Cu	In
1	72,9	3,1	6,7	17,3	α	73,9	4,0	8,4	13,7
					InPd ₃	73,2	1,4	2,0	23,4
4	72,7	7,1	3,4	16,8	α	73,0	8,3	3,9	14,8
					InPd ₃	73,7	3,3	0,7	22,3
2	64,3	6,2	12,5	17,0	α	59,8	11,1	19,9	9,2
					InPd ₂ Cu	66,6	3,3	8,4	21,7
3	55,0	10,0	17,6	17,4	α	38,1	23,0	35,1	3,8
					InPd ₂ Cu	59,1	6,8	13,2	21,0
5	63,9	12,9	6,1	17,1	α	61,1	18,6	8,0	12,3
					InPd ₂ Cu	66,7	7,8	4,1	21,4
6	54,2	20,4	8,7	16,7	α	45,8	30,6	15,5	8,1
					τ_1	56,2	17,8	3,0	23,0
					InPd ₂ Cu	58,9	14,3	6,5	20,3
7	65,3	7,3	3,2	24,2	InPd ₂ Cu	66,5	6,4	3,0	24,1
					τ_1	60,7	13,1	2,0	24,2
8	55,6	15,6	4,9	23,9	τ_1	55,6	15,6	4,9	23,9

Таблица 41. Результаты РФА сплавов системы Pd–Au–Cu–In, отожженных при 800°C

№	Фазы	Структ. тип	Состав фаз, ат. %				Параметры кристаллической решетки, Å		с/а
			Pd	Au	Cu	In	a	c	
1	α	Cu	73,9	4,0	8,4	13,7	3,9223(7)	—	—
	InPd ₃	AuCu	73,2	1,4	2,0	23,4	2,8738(5)	3,7965(9)	0,93
4	α	Cu	73,0	8,3	3,8	14,8	3,9451(4)	—	—
	InPd ₃	AuCu	73,7	3,3	0,7	22,3	2,8735(3)	3,8140(6)	0,94
2	α	Cu	59,8	11,1	19,9	9,2	3,8926(4)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	66,6	3,3	8,4	21,7	4,1292(4)	7,2300(6)	0,88
3	α	Cu	38,1	23,0	35,1	3,8	3,8493(7)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	59,1	6,8	13,2	21,0	4,1307(8)	7,172(2)	0,87
5	α	Cu	61,1	18,6	8,0	12,3	3,9447(10)	—	—
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	66,7	7,8	4,1	21,4	4,1284(4)	7,3332(5)	0,89
6	α	Cu	45,8	30,6	15,5	8,1	3,9353(7)	—	—

	τ_1	AuCu ₃	56,2	17,8	3,0	23,0	4,0026(3)	–	–
	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	58,9	14,3	6,5	20,3	4,1295(4)–	7,2966(6)	0,88
7	InPd ₂ Cu	VRh ₂ Sn	66,5	6,4	3,0	24,1	4,1370(4)	7,3504(5)	0,89
	τ_1	AuCu ₃	60,7	13,1	2,0	24,2	4,0081(4)	–	–
8	τ_1	AuCu ₃	55,6	15,6	4,9	23,9	3,9984(5)	–	–

3.5. Аналитическое описание фазовых равновесий в тройных и четверных системах, образованных палладием, золотом, медью, серебром и индием

В настоящей работе выполнено аналитическое описание равновесий ГЦК-твердого раствора на основе палладия и металлов 11 группы с сосуществующими с ним фазами в системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Pd–Cu–Au–In и Pd–Ag–Au–In. В основу этого описания положена несколько измененная методика, использованная авторами [110] для описания равновесия фаз γ и γ' в никелевых сплавах (раздел 2.5 в Литературном обзоре). Вместо построения регрессионной зависимости, описывающей зависимость доли F фазы ϕ , находящейся в равновесии с α -твердым раствором от состава сплава [110], в настоящей работе применили параметрическое описание линии (в четверной системе – поверхности), на которой доля фазы ϕ равняется 0,5, т. е. линии или поверхности средин конод равновесия $\alpha + \phi$. На этой линии или поверхности концентрация каждого из компонентов $\bar{x}_i$ равна среднему от содержания его в сосуществующих фазах:

$$\bar{x}_i = (x_i^\alpha + x_i^\phi)/2$$

Тогда описание линии средин конод в тройной системе может быть построено как функция одного параметра, а при описании четверной системы поверхность средин конод должна быть задана как функция двух параметров. От тех же параметров должны зависеть и коэффициенты распределения всех независимых компонентов, т.е. всех компонентов, кроме «растворителя» (Pd), в сплаве, состав которого соответствует середине коноды. Роль параметра играет концентрация металла или двух металлов 11 группы (Cu, Ag или Au) в середине коноды, а концентрации индия в средине конод и коэффициенты распределения описываются с помощью полиномов. Значения коэффициентов этих полиномов определяются по экспериментальным данным.

Подстановка $F=0.5$ в формулы (3) и (4), (раздел 2.5) приводит к их существенному упрощению:

$$\begin{cases} x_i^\alpha = \frac{2\bar{x}_i(K_i^{\alpha\phi})}{K_i^{\alpha\phi} + 1} \\ x_i^\phi = \frac{2\bar{x}_i}{K_i^{\alpha\phi} + 1} \end{cases} \quad (5)$$

где i = металл 11 группы и индий. В совокупности для заданного значения параметра или пары параметров эти уравнения описывают коноду, т.е. составы фаз α и φ , находящихся в равновесии друг с другом.

Таким образом, для описания границ равновесия двух фаз в тройной системе с помощью предлагаемого метода 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).

Очевидно, что полиномы, описывающие четверную систему, например, систему Pd–Ag–Au–In:

$$f = c + b_{Ag}x_{Ag} + b_{Au}x_{Au} + a_{Ag}x_{Ag}^2 + a_{Au}x_{Au}^2 + a_{AgAu}x_{Ag}x_{Au} \quad (6)$$

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, описывающих образуемые этими тройными четверные системы, оказываются известными. Дополнительно требуется определить коэффициенты, учитывающие одновременное влияние двух параметров, например, значения a_{AgAu} в слагаемых вида $a_{AgAu}x_{Ag}x_{Au}$, а также характеризующие влияние серебра на коэффициент распределения золота и наоборот. В принципе, все они могут быть найдены по результатам исследования четверной системы.

Предлагаемая методика была применена для аналитического описания равновесий с участием ГЦК-твёрдого раствора и сосуществующих с ним фаз в тройных системах Pd–Ag–In, Pd–Cu–In, Pd–Au–In и четверных системах Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In при температурах 500 и 800°C. При этом сосуществующие с ГЦК-раствором фазы, содержащие примерно 25 ат.% In ($InPd_3$, $InPd_2Cu$, $In(Pd_{1-x}Ag_x)_3$) во всех указанных тройных и в обеих четверных системах рассматривали как единую «фазу» с формулой InT_3 ($T = Pd, Cu, Ag$). Это оказалось возможным, поскольку все эти фазы, судя по отсутствию заметных изломов на границе α -фазы при переходе от одной фазовой области к другой, имеют близкие значения энергии Гиббса и родственные кристаллические структуры.

Для нахождения коэффициентов полиномов, описывающих содержание индия в серединах конод $\overline{x_{In}}$ и коэффициенты распределения независимых компонентов $K_{In}^{\alpha\varphi}$, $K_{Ag}^{\alpha\varphi}$, $K_{Cu}^{\alpha\varphi}$

и $K_{Au}^{\alpha\varphi}$ использовали подсистему регрессионного анализа пакета Excel. Расчет составов конод по уравнениям (6) и графическое представление полученных данных по тройным системам проводили также с помощью Excel. Результаты расчета конод в четверных системах экспортировали из Excel в текстовый файл, а для графического представления результатов использовали программу gnuplot.

3.5.1. Системы Pd–Au–In, Pd–Cu–In и Pd–Ag–In

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, полученным в настоящей работе (разделы 3.3.1-3.3.3). Как уже указывалось выше, описания равновесий $\alpha + \text{InPd}_3$ и $\alpha + \text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ в системе Pd–Ag–In и $\alpha + \text{InPd}_3$, $\alpha + \text{InPd}_2\text{Cu}$ в системе Pd–Cu–In выполняли совместно. Кроме того, в системе Pd–Cu–In моделировали равновесие $\alpha + \beta$, а в системе Pd–Au–In – $\alpha + \text{InPd}_3$ и $\alpha + \tau_1$.

В результате обработки экспериментальных данных были получены коэффициенты полиномов, описывающих: в системе Pd–Ag–In зависимости $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\text{InT}_3}$ и $K_{Ag}^{\alpha\text{InT}_3}$ от значений параметра – концентрации серебра, в системе Pd–Cu–In – $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\text{InT}_3}$, $K_{Cu}^{\alpha\text{InT}_3}$ для равновесия $\alpha+\text{InT}_3$ и $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\beta}$, $K_{Cu}^{\alpha\beta}$ для равновесия $\alpha+\beta$ от концентрации меди и в системе Pd–Au–In – $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\text{InPd}_3}$, $K_{Au}^{\alpha\text{InPd}_3}$ для равновесия $\alpha+\text{InPd}_3$ и $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\tau_1}$ и $K_{Au}^{\alpha\tau_1}$ для равновесия $\alpha+\tau_1$ от концентрации золота. На рисунках 112, 113 в качестве примера представлены графики функций $\overline{x}_{In}$, $K_{In}^{\alpha\text{InPd}_3}$, $K_{Au}^{\alpha\text{InPd}_3}$ для системы Pd–Au–In (точки – исходные данные, линии – графики аппроксимирующих полиномов).

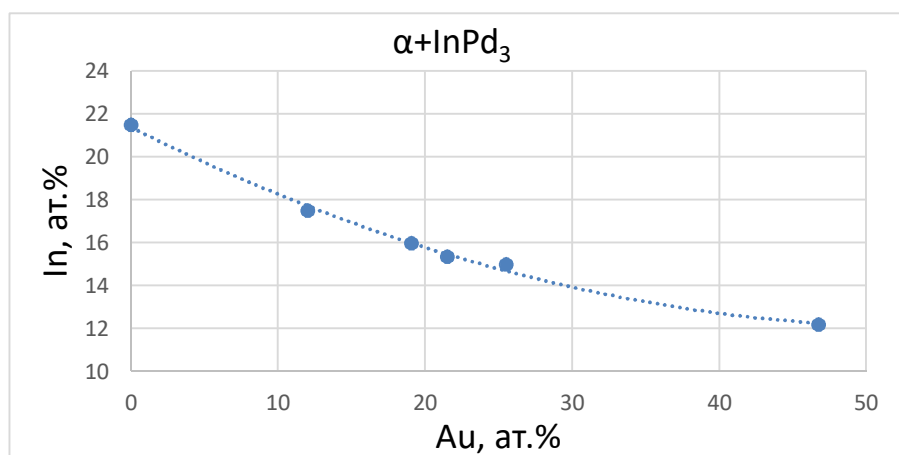


Рисунок 112. Зависимость концентрации индия в серединах конод $\overline{x}_{In}$ от параметра – концентрации золота в серединах конод в сплавах системы Pd–Au–In, отоженных при 500°C

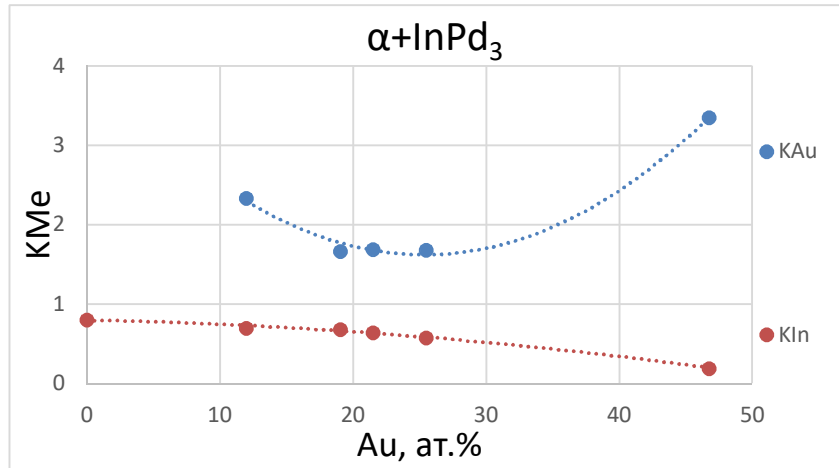


Рисунок 113. Зависимости коэффициентов распределения индия $K_{In}^{\alpha InPd_3}$ и золота $K_{Au}^{\alpha InPd_3}$ от параметра – концентрации золота в серединах конод в сплавах системы Pd–Au–In, отожженных при 500°C.

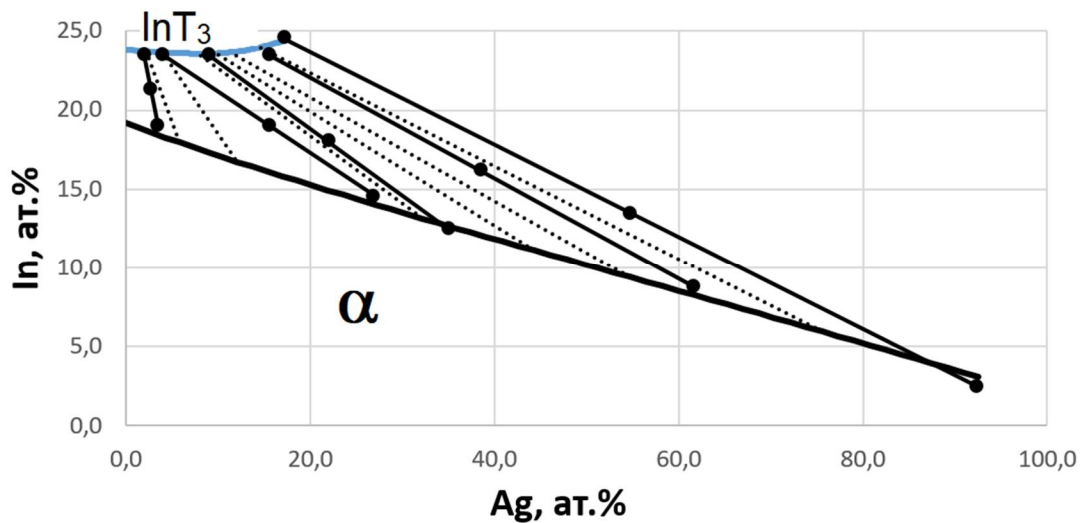
Почти во всех случаях для описания зависимостей коэффициентов распределения компонентов и содержания индия в середине коноды от состава оказались достаточны полиномы второй степени вида $ax^2 + bx + c$. Исключением является равновесие ГЦК твердого раствора с β -фазой в системе Pd–Cu–In при 500°C, для описания которого понадобились кубические полиномы. Коэффициенты полученных полиномов приведены в таблице 42.

Таблица 42. Коэффициенты полиномов для трехкомпонентных систем

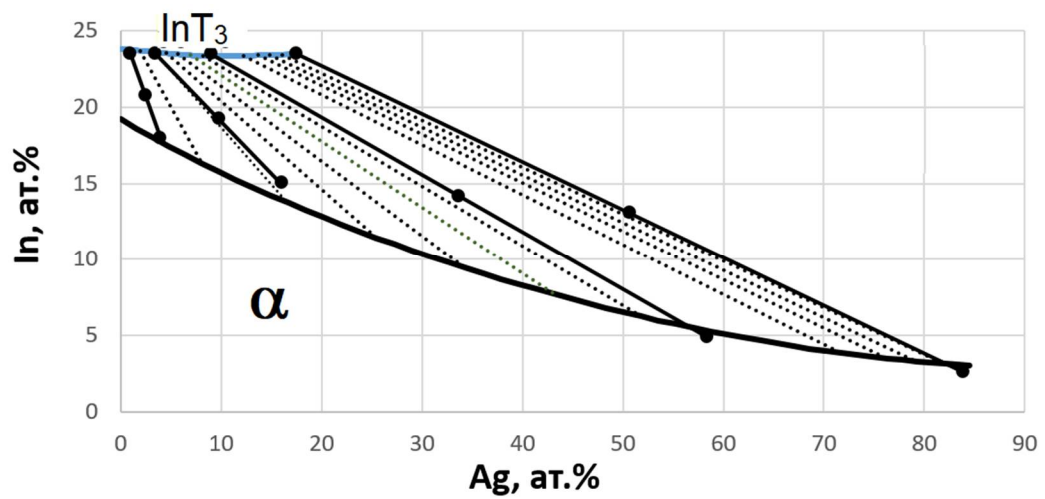
Функция	a	b	c
Система Pd–Ag–In, равновесие $\alpha+InT_3$ при 800°C			
$\bar{x}_{In}(x_{Ag})$	0,002938446	–0,311328759	21,5
$K_{Ag}^{\alpha InPd_3}(x_{Ag})$	–0,003400641	0,203960509	3,27243395
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Ag})$	0,000224127	–0,024700953	0,806723
Система Pd–Ag–In, равновесие $\alpha+InT_3$ при 500°C			
$\bar{x}_{In}(x_{Ag})$	0,00046116	–0,165930089	21,5
$K_{Ag}^{\alpha InPd_3}(x_{Ag})$	–0,00111976	0,118599551	2,149170316
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Ag})$	0,000000495	–0,012408169	0,806723
Система Pd–Au–In, равновесие $\alpha+InPd_3$ при 800°C			
$\bar{x}_{In}(x_{Au})$	0,013081271	–0,515920518	21,5
$K_{Au}^{\alpha InPd_3}(x_{Au})$	0,006172	–0,2424153	4,0529977278
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Au})$	0,000807643	–0,025223125	0,806723
Система Pd–Au–In, равновесие $\alpha+\tau_1$ при 800°C			
$\bar{x}_{In}(x_{Au})$	0,009257681	–0,820614488	31,92712492
$K_{Au}^{\alpha \tau_1}(x_{Au})$	–0,000681905	0,050573837	0,693490807
$K_{In}^{\alpha \tau_1}(x_{Au})$	0,000750054	–0,056724892	1,441276325
Система Pd–Au–In, равновесие $\alpha+InPd_3$ при 500°C			

$\overline{x}_{In}(x_{Au})$	0,003627613	−0,345352188	21,5
$K_{Au}^{\alpha InPd_3}(x_{Au})$	0,0048386	−0,2094561	4,0339554
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Au})$	−0,0002389	−0,0037243	0,806723
Система Pd–Au–In, равновесие $\alpha+\tau_1$ при 500°C			
$\overline{x}_{In}(x_{Au})$	0,037516736	−3,974153502	117,8228042
$K_{Au}^{\alpha\tau_1}(x_{Au})$	0,02567435	−0,37743631	15,09806418
$K_{In}^{\alpha\tau_1}(x_{Au})$	0,00358802	−0,36074225	9,228110162
Система Pd–Cu–In, равновесие $\alpha+InT_3$ при 800°C			
$\overline{x}_{In}(x_{Cu})$	0,002512471	−0,302376561	21,5
$K_{Cu}^{\alpha InPd_3}(x_{Cu})$	0,001013225	−0,035928796	2,221193895
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Cu})$	−0,000103293	−0,0008406666	0,806723
Система Pd–Cu–In, равновесие $\alpha+InT_3$ при 500°C			
$\overline{x}_{In}(x_{Cu})$	0,0199405	−0,6613095	21,5
$K_{Cu}^{\alpha InPd_3}(x_{Cu})$	−0,0002165	0,0591991	2,6525974
$K_{In}^{\alpha InPd_3}(x_{Cu})$	0,0015049	−0,0512843	0,806723
Система Pd–Cu–In, равновесие $\alpha+\beta$ при 500°C			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\overline{x}_{In}(x_{Cu})$	−0,00076698	0,090844944	−3,81097284
$K_{Cu}^{\alpha\beta}(x_{Cu})$	—	−0,00182584	0,164590477
$K_{In}^{\alpha\beta}(x_{Cu})$	−0,000184727	0,023245524	−1,004804698

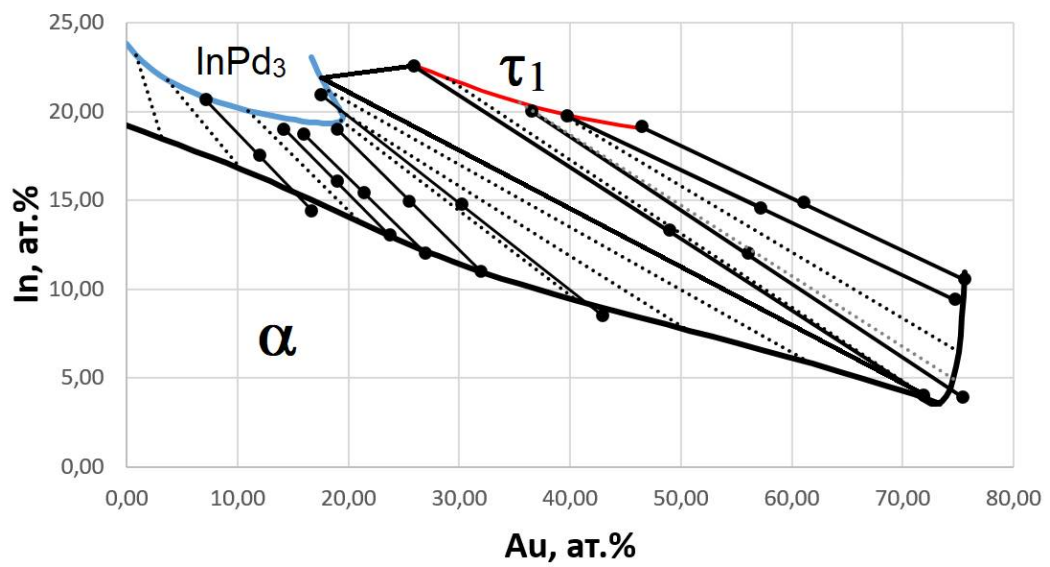
Полученные аналитические описания коэффициентов распределения и содержания индия в середине коноды были использованы для расчета состава равновесных фаз по системе уравнений (3). Результаты расчета представлены на рис. 114 в виде линий и конод, нанесенных пунктиром. Экспериментальные коноды нанесены сплошными линиями.



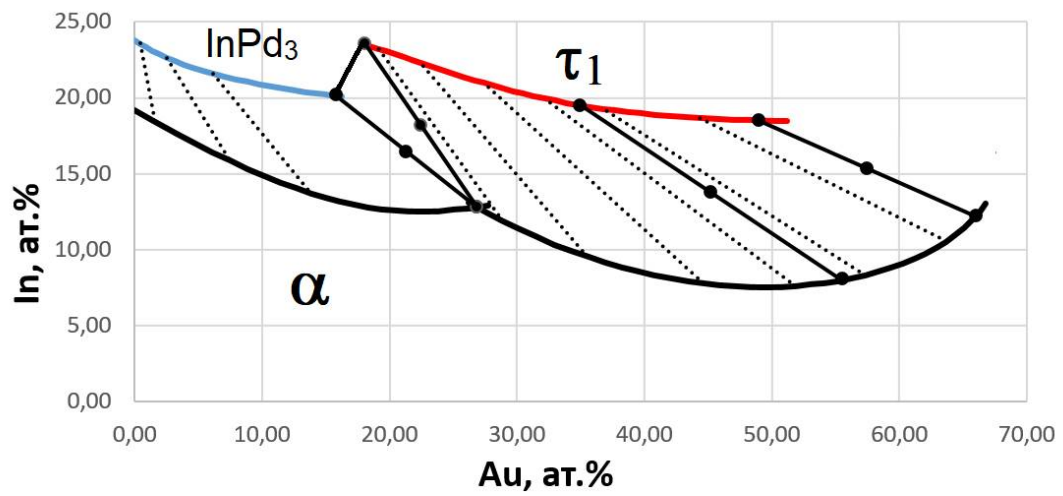
(a)



(6)



(B)



(r)

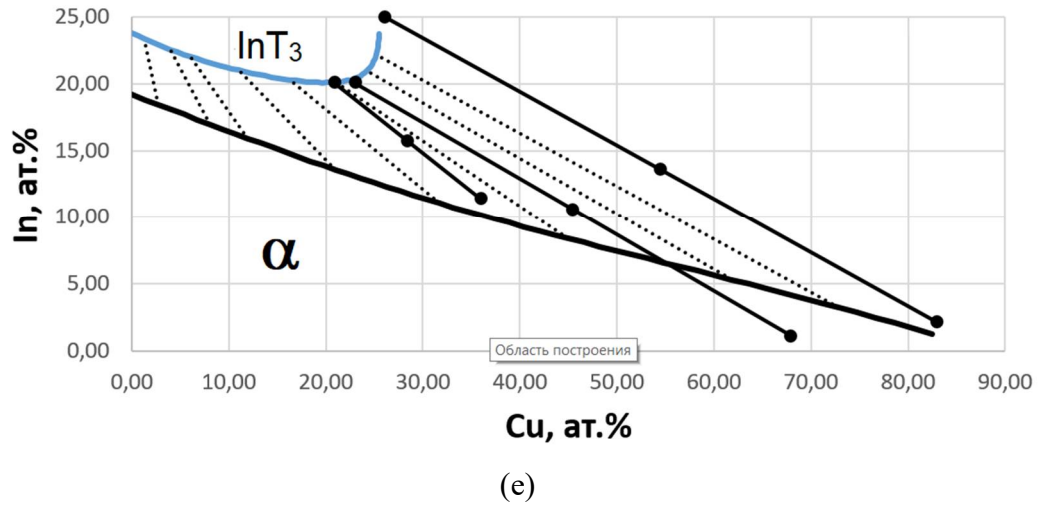
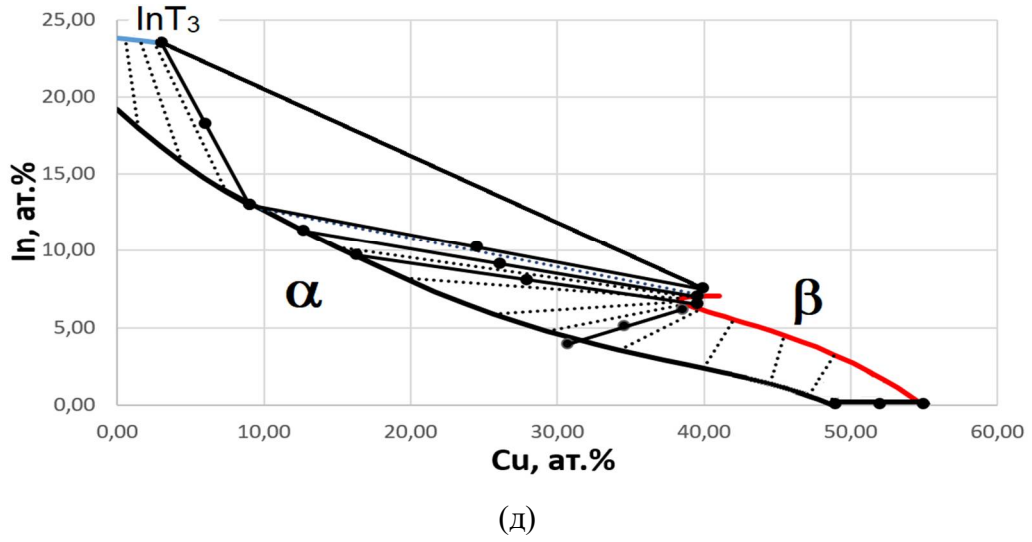


Рисунок 114. Рассчитанные двухфазные равновесия с участием α -фазы: в системе Pd–Ag–In при 500°C (а), в системе Pd–Ag–In при 800°C (б), в системе Pd–Au–In при 500°C (в), в системе Pd–Au–In при 800°C (г), в системе Pd–Cu–In при 500°C (д), в системе Pd–Cu–In при 800°C (е).

3.5.2. Системы Pd–Au–Ag–In и Pd–Au–Cu–In

3.5.2.1. Система Pd–Au–Ag–In

Аналитическая модель, описывающая двухфазное равновесие α +InT₃ в системе Pd–Au–Ag–In состоит из четырех функций: $\overline{x}_{In}(x_{Ag}, x_{Au})$, $K_{In}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au})$, $K_{Ag}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au})$ и $K_{Au}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au})$. Все они были приняты в виде полиномов от двух переменных:

$$\overline{x}_{In}(x_{Ag}, x_{Au}) = a_{11}x_{Ag}^2 + b_1x_{Ag} + a_{12}x_{Ag}x_{Au} + a_{22}x_{Au}^2 + b_2x_{Au} + c; \quad (7)$$

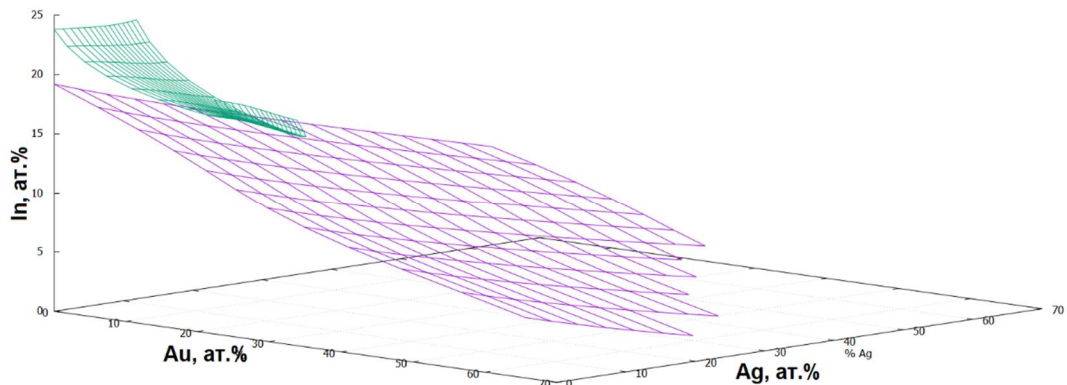
$$K_{In}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au}) = a_{11}x_{Ag}^2 + b_1x_{Ag} + a_{12}x_{Ag}x_{Au} + a_{22}x_{Au}^2 + b_2x_{Au} + c; \quad (8)$$

$$K_{Ag}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au}) = a_{11}x_{Ag}^2 + b_1x_{Ag} + a_{12}x_{Ag}x_{Au} + a_{22}x_{Au}^2 + b_2x_{Au} + c; \quad (9)$$

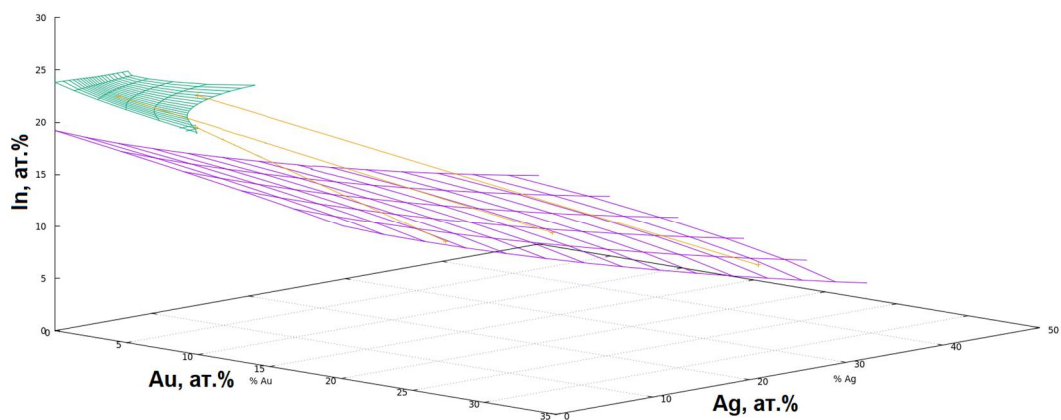
$$K_{Au}^{\alpha InT_3}(x_{Ag}, x_{Au}) = a_{11}x_{Au}^2 + b_1x_{Au} + a_{12}x_{Ag}x_{Au} + a_{22}x_{Ag}^2 + b_2x_{Ag} + c; \quad (10)$$

Коэффициенты a_{11} , a_{22} , b_1 , b_2 и c в уравнениях (7) и (8), а также коэффициенты a_{11} , b_1 и c в уравнениях (9) и (10) найдены при расчете тройных подсистем (таблица 42). Коэффициенты a_{12} уравнений (7) и (8), а также a_{12} , a_{22} и b_2 из уравнений (9) и (10) следовало бы находить по экспериментальным данным по четверной системе. Однако оказалось, что вполне удовлетворительная сходимость рассчитанных и экспериментальных составов равновесных фаз достигается 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.

Построенные по полученным уравнениям поверхности фаз α и InT_3 представлены на рисунке 115. Поверхность фиолетового цвета на рисунке ограничивает α -твердый раствор, а зеленая соответствует нижней границе фазы, обозначаемой как InT_3 . Оранжевые линии на рисунке – экспериментальные коноды.



(a)



(б)

Рисунок 115. Рассчитанные поверхности фаз α и InT_3 в системе Pd–Au–Ag–In при 500°C – (a) и при 800°C – (б)

3.5.2.2. Система Pd–Au–Cu–In

Модель описания фазовых равновесий в системе Pd–Au–Cu–In строилась таким же образом, как при описании системы Pd–Au–Ag–In, и содержала четыре аналогичные функции: $\overline{x}_{In}(x_{Cu}, x_{Au})$, $K_{In}^{\alpha InT_3}(x_{Cu}, x_{Au})$, $K_{Cu}^{\alpha InT_3}(x_{Cu}, x_{Au})$ и $K_{Au}^{\alpha InT_3}(x_{Cu}, x_{Au})$.

Как и при описании системы Pd–Au–Ag–In, коэффициенты полиномов, соответствующие граничным тройным системам, были взяты из описания последних (таблица 42), а коэффициенты, описывающие взаимное влияние меди и золота на составы середин конод и на коэффициенты распределения компонентов, оказалось возможным принять равными нулю без существенного ухудшения результатов расчета.

Построенные по полученным уравнениям поверхности фаз α и InT_3 представлены на рисунке 116. Фиолетовый цвет на рисунке соответствует границе α -твердого раствора, зеленый – нижней границе области гомогенности фазы InT_3 .

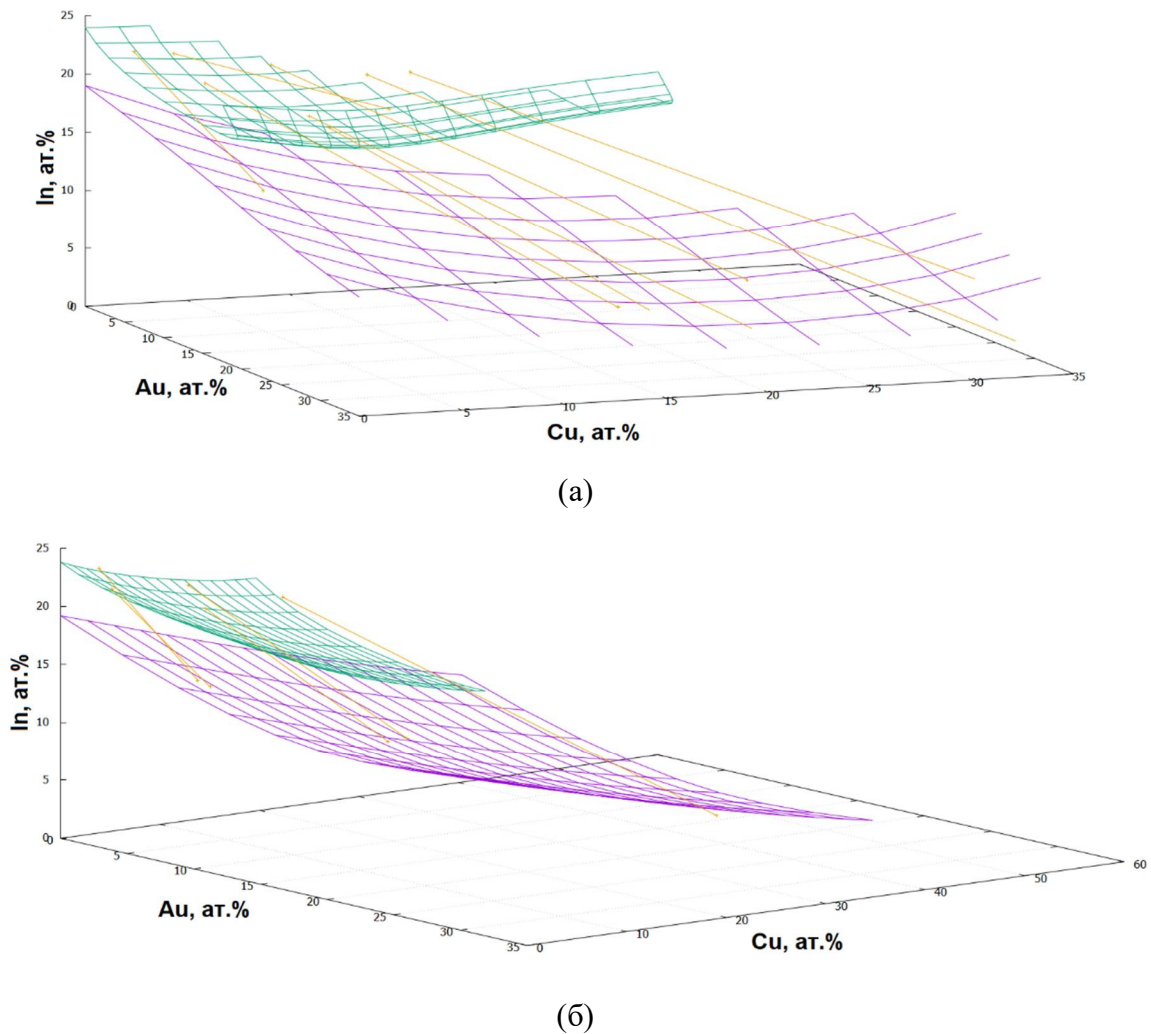


Рисунок 116. Рассчитанные границы фаз α и InT_3 в системе Pd–Au–Cu–In при 500°C – (a) и при 800°C – (б).

4. Обсуждение результатов

Целью настоящей работы явилось изучение фазовых равновесий 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 при температурах 500 и 800°C.

Анализ литературных данных показал, что практически все диаграммы состояния двойных систем, ограничивающих перечисленные тройные и четверные системы, установлены достаточно надежно. Уточнения требуют данные по растворимости индия в палладии при 500 и 800°C и структура низкотемпературной модификации соединения InPd_3 .

В настоящей работе определяли растворимость индия в палладии при 500°C. Согласно полученным экспериментальным данным она составляет ~19 ат.% (таблица 7), т.е. соответствует растворимости индия в палладии при температуре эвтектики, а значит, как и в работах [46, 53], не зависит от температуры. Что касается структуры низкотемпературной модификации соединения InPd_3 установлено, что при составе $\text{Pd}_{76}\text{In}_{24}$ отношение кристаллографических параметров c/a в ее тетрагональной субъчейке равно 0,94 (таблица 12). Данное отношение соответствует как структуре AuCu , так и структуре Al_3Zr . Какая именно из этих двух структур стабильна для соединения InPd_3 при температурах настоящего исследования, методом рентгеновской дифракции двойного сплава установить не удалось.

Сплавы системы Pd–Cu–In исследовали при 500 и 800°C. Результаты исследования представлены в виде изотермических сечений на рисунках 31 и 38. Видно, что отличия этих изотермических сечений обусловлены существованием при 500°C фаз β (двойной системы Pd–Cu) и η' (двойной системы Cu–In), которые при 800°C отсутствуют.

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 InPd_2Cu (рисунок 31 и 38). Первоначально область ее гомогенности приняли за твердый раствор на основе двойного соединения InPd_3 . Однако при анализе рентгенограмм соответствующих сплавов было обнаружено, что добавление даже небольшого количества меди к соединению InPd_3 изменяет величину отношения параметров c/a в субъчейке его структуры с 0,94 до 0,89 (рисунок 43). Это означает, что структура тройной фазы InPd_2Cu отличается от структуры двойного соединения InPd_3 и, согласно отношению c/a , соответствует структуре Al_3Ti . В пользу структуры Al_3Ti говорил и тот факт, что на рентгенограммах образцов, содержащих фазу InPd_2Cu с концентрацией меди более 12 ат.%, присутствовали рефлексы сверхструктурных линий Al_3Ti (рисунок 44). Уточнение структуры соединения InPd_2Cu методом Ритвельда показало, что она соответствует производной от Al_3Ti структуре VRh_2Sn . Максимальную ширину по индию эта фаза имеет при ~25 ат.% Cu, т.е. при стехиометрическом составе InPd_2Cu .

Обращает на себя внимание необычная форма и направленность области гомогенности фазы β на изотермическом сечении системы Pd–Cu–In при 500°C. Из рисунка 31 видно, что растворение индия в фазе происходит при одновременном возрастании в ней концентрации палладия. В результате неширокая, но довольно протяженная область гомогенности β -фазы оказывается направленной к составу Pd80In20, а не к составу изоструктурной ей фазы InPd. Стабилизация β -фазы в тройной системе Pd–Cu–In при 500°C подтверждается и тем, что именно она находится в равновесии с бóльшей частью области гомогенности фазы InPd₂Cu, а также ГЦК-твердым раствором на основе палладия (рисунок 31). В то время как при 800°C, начиная с состава Pd71Cu4In25 и до состава Pd51Cu25In24, т.е. на протяжении всей своей области гомогенности, тройная фаза InPd₂Cu находится в равновесии только с твердым раствором на основе ГЦК компонентов системы Pd–Cu–In.

На изотермическом сечении системы Pd–Cu–In при 500°C отмечается также заметная стабилизация фазы η' , отвечающей стехиометрии Cu₂In и структурному типу Ni₂In. Фаза η' распространяется в тройную систему до 17 ат.% Pd и расширяется при добавлении третьего компонента.

Область гомогенности фазы InPd в системе Pd–Cu–In при обеих температурах направлена к эквиатомному составу системы Pd–Cu. При 800°C она оказывается значительно больше, чем при 500°C (рисунок 38). При 500°C InPd растворяет ~10 ат.% Cu, а при 800 – ~24 ат.% Cu.

Фазы InPd₃, InPd₂, In₃Pd₅, In₃Pd₂ растворяют незначительное количество меди и не определяют характер фазовых равновесий в тройной системе Pd–Cu–In.

Непрерывная растворимость между ГЦК компонентами системы Pd–Cu–In существует только при 800°C. При этом, как видно из рисунка 38, постепенного снижения растворимости индия в α -твердом растворе при движении от палладиевого к медному углу системы не происходит. При 50 ат.% Cu ход кривой, описывающей эту растворимость, резко меняется и растворимость индия в α -фазе падает до ~1 ат.%, после чего вновь возрастает до 10 ат.% на стороне Cu–In. Отметим, что координаты точки, в которой кривая, описывающая растворимость индия в ГЦК-твердом растворе, меняет свой ход, соответствует максимальной растворимости индия в β фазе при 500°C (рисунок 31). По-видимому, в этой точке температура упорядочения ГЦК-твердого раствора (температура образования β -фазы) оказывается лишь немного ниже 800°C, в то время как в двойной системе Pd–Cu она составляет 598°C.

Изотермические сечения системы Pd–Ag–In при температурах 500 и 800°C представлены на рисунках 46 и 51. В отличие от сечений системы Pd–Cu–In, они похожи друг на друга и отличаются только тем, что при 500°C эквиатомная фаза InPd взаимодействует ζ -фазой системы

Ag–In, а при 800°C нет. В результате этого взаимодействия форма области гомогенности фазы на основе соединения InPd при понижении температуры от 800 до 500°C несколько изменяется. Хотя растворимость серебра (~17 ат.%) и направленность области гомогенности InPd к эквиатомному составу системы Pd–Ag сохраняются.

Растворимость индия в ГЦК-твердом растворе системы Pd–Ag–In проходит через минимум (рисунки 46, 51). При 800°C минимум наблюдается при содержании серебра ~85 ат.%, при 500°C – при ~92 ат.%.

На изоконцентрате индия ~25 ат.% в системе Pd–Ag–In реализуется фаза состава $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$. Из анализа значений отношения c/a структуры этой фазы следует, что она кристаллизуется в структурном типе Al_3Ti и ее область гомогенности простирается от ~7 до ~18 ат.% Ag. Установить заселенности кристаллографических позиций в структуре фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ не удалось, так как рентгенографически атомы палладия, индия и серебра не различимы. Однако, учитывая, что область гомогенности фазы $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, в отличие от области гомогенности фазы InPd_2Cu , не расширяется с увеличением содержания серебра и не дотягивается до стехиометрического состава InPd_2Ag , дополнительного упорядочения соединения $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ с образованием структуры VRh_2Sn (или какой-либо другой, производной от Al_3Ti), скорее всего, не происходит.

Отметим, что фазовые равновесия в системе Pd–Ag–In при 500 и 700°C исследовали ранее в работах [71, 72] (рисунок 12). Авторы предположили возможность существования на изоконцентрате индия 25 ат.% нового тройного соединения, однако не определили его фазовые границы и структуру. Границы α -твердого раствора, в настоящей работе и в работах [71, 72] похожи в том, что в обоих случаях они проходят через минимум. Однако координаты точек, соответствующих этому минимуму, отличаются. Так, в настоящей работе при 500°C минимальная растворимость индия ~2 ат.% соответствуют содержанию серебра ~92 ат.%, а согласно данным [71, 72] она составляет ~5 ат.% при содержании серебра 80 ат.%. При 700°C минимум растворимости индия (~1,5 ат.%) приходится на 80 ат.% Ag [71, 72], а в настоящей работе при 800°C примерно такую же концентрацию индия имеет α -твердый раствор в котором ~92 ат.% Ag. Кроме того, фаза ζ на изотермическом сечении при 500°C в настоящей работе находится в равновесии с фазой InPd, в то время как авторы [71, 72] сообщают, что при 500°C реализуется равновесие ζ с In_3Pd_2 .

Изотермические сечения системы Pd–Au–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 57 и 66. 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 эта растворимость (25 ат.% Au) несколько выше, чем при 800°C

(22 ат.% Au). Область гомогенности InPd направлена к эквиатомному составу системы Pd–Au. Отметим, что в системе Pd–Au, как и в системе Pd–Ag, кубической фазы со структурой CsCl нет.

Растворимость золота в соединении InPd₃ заметно больше, чем растворимость в этом же соединении меди и серебра. Она достигает ~21 ат.% при 500°C и 16 ат.% при 800°C (растворимость меди в InPd₃ не превышает 2 ат.%, а растворимость серебра – 7 ат.%). Область гомогенности InPd₃ распространяется в тройную систему Pd–Au–In по направлению к золотому углу системы, т.е. золото в структуре фазы InPd₃ замещает и палладий, и индий. Повышение концентрации золота в фазе на основе соединения InPd₃ и, как следствие, увеличение интенсивности сверхструктурных линий на рентгенограммах соответствующих сплавов, однозначно определяет структуру фазы состава Pd₆₈Au₁₄In₁₈ как структуру типа AuCu. По-видимому, такую же структуру при 500 и 800°C имеет и двойное соединение InPd₃. Хотя полученный в настоящий работе результат полностью не исключает возможности реализации в системе Pd–Au–In двухфазного равновесия InPd₃ (Al₃Zr) + InPd₃ (AuCu).

В системе Pd–Au–In установлено существование трех тройных соединений τ_1 , τ_2 и τ_3 , первые два из которых при 500°C имеют протяженные области гомогенности и лежат на изоконцентрате индия ~25 ат.%.

При обеих температурах область гомогенности фазы τ_1 направлена к золотому углу системы. Содержание золота в ней изменяется от 12 до 47 ат.% при 500°C и от 15 до 50 ат.% при 800°C (рисунки 57, 66, таблицы 19, 22). Максимальное содержания индия в фазе τ_1 составляет 27 ат.%, минимальное – 19 ат.%. Исследование монокристаллов фазы τ_1 показало, что структура этой фазы соответствует примитивной кубической ячейке с симметрией $Pm\bar{3}m$ и относится к структурному типу AuCu₃. Хотя состав фазы τ_1 (In(Pd_{1-x}Au_x)₃) соответствует стехиометрии прототипа, распределение атомов по кристаллографическим позициям ее подрешеток отличается от обычного распределения атомов в структуре AuCu₃ соединений T₃V (где T – переходный металл, а V – непереходный). Обычно в таких структурах атомы непереходного элемента занимают позицию 1a (1 атом на ячейку, рисунок 18,б), а атомы переходного – позицию 3c (3 атома на ячейку, рисунок 18,б). В фазе τ_1 позицию 1a занимают атомы переходного металла палладия, а атомы индия, вместе с атомами золота и оставшимися атомами палладия, статистически распределяются в позиции 3c. При увеличении содержания золота в фазе его атомы начинают заселять не только позицию 3c, но и позицию 1a (таблица 25).

Область гомогенности фазы τ_2 при 500°C реализуется вдоль изоконцентраты индия ~23 ат.% от ~43 до ~62 ат.% Au. Прототипом этой структуры, как и структуры InPd₃, является

структура AuCu. Поэтому первоначально область гомогенности τ_2 приняли за продолжение твердого раствора на основе соединения InPd_3 , который в определенном диапазоне составов делится на две части более устойчивой фазой τ_1 . Однако дальнейшие исследования опровергли данное предположение. Во-первых, область гомогенности фазы τ_2 вытянута вдоль изоконцентраты индия, а не направлена, как область гомогенности фазы на основе соединения InPd_3 , к золотому углу системы (рисунок 57). Во-вторых, как видно из таблицы 21, в твердом растворе на основе соединения InPd_3 при увеличении содержания золота отношение параметров c/a ее тетрагональной субъячейки уменьшается от 0,94 до 0,89, а в новой тройной фазе τ_2 , напротив, растет от 1,02 до 1,05. И наконец, в третьих, установленное методом Ритвельда распределение атомов компонентов по подрешеткам структуры AuCu в фазе на основе соединения InPd_3 и в соединении τ_2 отличаются. В позиции $1a$ структуры фазы τ_2 преимущественно находятся атомы золота и небольшое количество атомов палладия, а в позиции $1d$ смесь индия, палладия и оставшегося золота (таблица 26). В структуре фазы на основе соединения InPd_3 позиция $1a$ занята атомами палладия, а золото, растворяясь в фазе, замещает атомы палладия и индия, статистически распределенные в позиции $1d$. Все эти факты однозначно доказывают, что существующая на изоконцентрате индия ~23 ат.% в интервале составов ~43 до ~62 ат.% Au фаза является новым тройным соединением τ_2 .

Отметим, что как видно из термограмм сплавов (рисунок 70), большая часть фазы τ_2 плавится при температуре ниже 800°C , поэтому на соответствующем этой температуре сечении системы Pd–Au–In область гомогенности фазы τ_2 незначительна (рисунок 66).

Тройное соединение τ_3 существует на изотермическом сечении только при 500°C (рисунок 57) и имеет примерный состав $\text{Pd}_{30}\text{Au}_{37}\text{In}_{33}$. Оно кристаллизуется в гексагональной ячейке с пространственной группой симметрии $P6/mmm$ и относится к структурному типу Hg_2U (рисунок 62,б). При этом атомы индия заселяют не позицию $1a$, как можно было бы ожидать из стехиометрии соединения τ_3 ($(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{In}$), а совместно с палладием позицию $2d$. Позиция $1a$ оказывается занята атомами золота (таблица 26).

Таким образом, можно заключить, что во всех тройных соединениях системы Pd–Au–In, а также в фазе на основе соединения InPd_3 , распределение атомов по подрешеткам их структур не похоже на распределение атомов переходных и непереходных металлов в соединениях с аналогичной структурой. В отдельную кристаллографическую позицию оказываются выделенными атомы не того элемента (непереходного), которого в соединениях меньше, а, напротив, атомы переходных металлов, содержание которых в фазе значительно больше. (В структурах соединений InPd_3 и τ_1 – палладий, в структурах соединений τ_2 и τ_3 – золото). А

непереходный металл (индий) оказывается в позиции со статистическим распределением оставшихся атомов переходных элементов.

Фазовые равновесия в системах Au–Cu–In и Au–Ag–In исследовали только при 500°C.

Как видно из рисунка 75 характер фазовых равновесий в системе Au–Cu–In при 500°C определяется, в основном, взаимодействием существующих в системах Au–In и Cu–In α -твердых растворов и фаз со структурой γ -латуни. Добавление меди к золоту и золота к меди увеличивает растворимость индия в ГЦК-твердом растворе с 11 ат.% (в системе Au–In) и 8 ат.% (в системе Cu–In) до ~15 ат.%. Так как температура образования γ -фазы в системе Au–In ниже 500°C (487°C), а в системе Cu–In – выше 500°C (631°C), твердый раствор на основе изоструктурных γ -фаз появляется на изотермическом сечении системы Au–Cu–In при ~10 ат.% Cu и исчезает при ~60 ат.% Cu. Ширина области гомогенности γ -фазы составляет 3÷5 ат.% In.

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 30 ат.% Au.

Максимально возможное содержание меди в ζ -фазе системы Au–In составляет ~13 ат.%. Полученное значение совпадает со значением, полученным в работе [80] для температуры 475°C.

Изотермическое сечение системы Au–Ag–In при 500°C представлено на рисунке 84. В отличие от других исследованных в настоящей работе систем, растворимость индия в твердом растворе на основе ГЦК-компонентов резко не уменьшается или, наоборот, не становится больше, чем в граничных системах, а закономерно постепенно возрастает от ~11 ат.% In на стороне Au–In до 20 ат.% In на стороне Ag–In. Между фазами ζ с неупорядоченной гексагональной структурой типа Mg, реализующихся в граничных двойных системах Au–In и Ag–In, существует непрерывная растворимость.

Фаза α_1 системы Au–In растворяет в себе ~14 ат.% Ag (таблица 30), в то время как в системах Pd–Au–In и Au–Cu–In растворимость третьего компонента в этой фазе практически отсутствует. Большую часть изотермического сечения системы Au–Ag–In при 500°C занимает расплав.

Изотермические тетраэдры системы Pd–Au–Ag–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 89 и 95. Из рисунков видно, что они очень похожи. При обеих температурах в области богатой палладием реализуются равновесия ГЦК твердого раствора с фазами на основе двойных (InPd_3 , InPd_2 , InPd) и тройных (τ_1 , τ_2 и $\text{In}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$) соединений.

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 на изоконцентрате индия ~25 ат.% при ~9 ат.% Au, а при 800°C – при 6 ат.% Au. Для сравнения, в тройной системе Pd–Au–In при 500°C область гомогенности фазы τ_1 реализуется начиная с 12 ат.% Au, а при 800°C – с 16 ат.% Au.

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.% (таблицы 33, 35).

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.

Изотермические тетраэдры системы Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 100 и 107. Видно, что из-за возникающих в тройных системах Pd–Au–Cu и Pd–Au–In упорядочений ГЦК-твердого раствора с образованием фаз β и AuCu, сечение при 500°C значительно сложнее, чем при 800°C.

Существование фаз β и AuCu заметно ограничивает область α -твёрдого раствора в системе Pd–Au–Cu–In при 500°C. Фаза AuCu с собственной тетрагональной структурой занимает значительную часть граничной тройной системы Pd–Au–Cu, однако индий она практически не растворяет (таблица 38). Растворимость золота в β -фазе тройной системы Pd–Cu–In уменьшается при увеличении в ней концентрации палладия и индия.

При 800°C β -фазы и фазы на основе соединения AuCu в системе Pd–Au–Cu–In нет. Однако и при этой температуре поверхность, ограничивающая α -твердый раствор, имеет сложную форму.

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 в фазе происходит при одновременном понижении в ней содержания не только палладия, но и индия (таблица 38). Это может означать, что, как и в соединениях τ_1 , τ_2 и InPd_3 системы Pd–Au–In, в кристаллической решетке фазы InPd_2Cu золото встраивается как в подрешетку палладия, так и подрешетку индия.

Фаза τ_1 тройной системы Pd–Au–In как при 500°C, так и при 800°C растворяет в себе ~5 ат.% Cu. Введение меди, в отличие от введения серебра, не приводит к стабилизации фазы τ_1 в четверной системе Pd–Au–Cu–In.

Фазы на основе двойного соединения InPd_3 систем Pd–Au–In и Pd–Cu–In в четверной системе, вероятнее всего, образуют единую фазовую область.

Для получения аналитического описания фазовых равновесий ГЦК-твёрдого раствора (α -фаза) на основе палладия и металлов 11 группы с сосуществующими с ним фазами в системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Pd–Cu–Au–In и Pd–Ag–Au–In в настоящей работе был применен способ, основанный на методике, описанной в работе [110]. Вместо построения регрессионной зависимости, описывающей долю фазы, находящейся в равновесии с α -твёрдым 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 были найдены коэффициенты трех полиномов. Один из них задает содержание индия в середине коноды $\overline{x_{\text{In}}}(x_i)$, а два других – коэффициенты распределения металла 11 группы и индия – $K_i(x_i)$ и $K_{\text{In}}(x_i)$. 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).

Параметры математических моделей, описывающих границы твёрдого раствора и находящихся с ним в равновесии фаз 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 -твёрдым 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 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 -твёрдого раствора с β -фазой в системе Pd–Cu–In при 500°C, для описания которого понадобились кубические полиномы.

Для удовлетворительного воспроизведения экспериментальных данных в четырехкомпонентных системах для описания зависимостей центров конод и коэффициентов распределения оказалось достаточно комбинации зависимостей $(\overline{x_{In}}(\overline{x_l}), K_i^{\alpha\varphi})$ тройных систем. Поверхности ГЦК-твердого раствора в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Ag–In и Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°C представлены на рисунках 115 и 116.

5. 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.

6. Список литературы

1. Lee, H. K. Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy / H. K. Lee, H. M. Moon, H. J. Seol, J. E. Lee [et al.] // *Biomaterials*. — 2004. — Vol. 25. — P. 3869-3875.
2. Рытвин, Е. И. Палладий в стоматологии / Е. И. Рытвин, И. Ю. Лебедеенко, Д. С. Тыкочинский, В. В. Васекин // *Рос. хим. ж.* — 2006. — Т. L, № 4. — С. 41-45.
3. Wencka, M. Physical properties of the InPd intermetallic catalyst / M. Wencka, M. Hahne, A. Kocjan, S. Vrtnik [et al.] // *Intermetallics*. — 2014. — Vol. 55. — P. 56-65.
4. Burkhanov, G. S. Palladium-based alloy membranes for separations of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures / G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. R. Roshan // *Platinum Metals Rev.* — 2011. — Vol. 55, № 1 — P. 3-12.
5. Okamoto, H. The Ag–Au (Silver-Gold) System / H. Okamoto, T. B. Massalski // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1983. — Vol. 4, № 1. — P. 30-38.
6. Okamoto, H. Ag–In (Silver-Indium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2006. — Vol. 27, № 5. — P. 536-537.
7. Bahari, Z. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram / Z. Bahari, M. Elgadi, J. Rivet, J. Dugue // *J. Alloys Compd.* — 2009. — Vol. 477. — P. 152-165.
8. Barren, M. R. Ag–In (Silver-Indium) / *Phase Diagrams of Indium Alloys and Their Engineering Applications*, C.E.T. White and H. Okamoto, Ed., // ASM International, Materials Park, 1992. — P. 15-19.
9. Jendrzeczyk, D. Thermodynamic Properties of Liquid Silver-Indium Alloys Determined from e.m.f. Measurements / D. Jendrzeczyk, K. Fitzner // *Thermochim. Acta* — 2005. — Vol. 433. — P. 66-71.
10. King, H. W. Lattice spacing relationships and the electronic structure of H.C.P. ζ phases based on silver / H. W. King, T. B. Massalski // *Phil. Mag.* — 1961. — Vol. 65. — P. 669-682.
11. Weibke, F. Das Zustandsdiagramm des Systems Silber-Indium / F. Weibke, H. Eggers // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1935. — Bd. 222. — P. 145-160.
12. Hellner, E. Kristallchemie des In und Ga in Legierungen mit einigen Übergangselementen (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au) / E. Hellner, F. Laves // *Z. Naturforschg.* — 1947. — Bd. 2a. — P. 177-183.
13. Campbell, A. N. The silver-indium system: thermal analysis, photomicrography, electron microprobe, and X-ray powder diffraction results / A. N. Campbell, R. Wagemann, R. B. Ferguson // *Can. J. Chem.* — 1970. — Vol. 48. — P. 1703-1715.

14. Bahari, Z. Study of the Ag–In–Te ternary system II. Description of the quadrilateral Ag–Ag–Te–In / Z. Bahari, J. Rivet, B. Legendre, J. Dugue // *J. Alloys Compd.* — 1999. — Vol. 289. — P. 99-115.
15. Moser, Z. Studies of the Ag–In Phase Diagram and Surface Tension Measurements / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus, W. Zakulski [et al.] // *Journal of Electronic Materials.* — 2001. — Vol. 30, № 9. — P. 1120-1128.
16. Ruer, R. Über die Legierungen des Palladiums mit Silber / R. Ruer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1906. — Bd. 51. — P. 315-319.
17. Савицкий Е. М. Фазы Курнакова в системе Ag–Pd / Е. М. Савицкий, Н. Л. Правоверов // *Журнал неорганической химии.* — 1961. — Т. 6, № 2. — С. 499-501.
18. Karakaya, I. The Ag–Pd (Silver-Palladium) System / I. Karakaya, W. T. Thompson // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* — 1988. — Vol. 9, № 3. — P. 237-243.
19. Okamoto, H. The Au–Cu (Gold-Copper) System / H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, T. B. Massalski // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* — 1987. — Vol. 8 № 5. — P. 454-473.
20. Oguchi, T. The Short Range Orders in Cu₃Au / T. Oguchi // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1951. — Vol. 6, № 6. — P. 499-501.
21. Schubert, K. Über einige metallische Ordnungsphasen mit grosser Periode / K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens, R. Haufler // *Z. Metallkd.* — 1955. — Bd. 46, № 9. — P. 692-715.
22. Williams, R. O. Long-Period Superlattices in the Copper–Gold System as Two-Phase Mixtures / R. O. Williams // *Metall. Trans. A.* — 1980. — Vol. 11A. — P. 247-253.
23. Velikokhatnyi, O. I. Electronic structure and character of long-periodic superstructures in precious-metal alloys / O. I. Velikokhatnyi, S. V. Eremeev, I. I. Naumov, A. I. Potekaev // *Computational Materials Science.* — 2000. — Vol. 19. — P. 275-284.
24. Volkov, A. Y. Structure and mechanical properties of CuAu and CuAuPd ordered alloys / A. Y. Volkov // *Gold Bulletin.* — 2004. — Vol. 37, № 3-4. — P. 208-215.
25. Okamoto, H. Au–In (Gold-Indium) / H. Okamoto, T. B. Massalski // *Binary Alloy Phase Diagrams.* — 1990. — Vol. 1. — P. 268-271.
26. Hiscocks, S. E. R. The equilibrium diagram of the system gold-indium / S. E. R. Hiscocks, W. Hume-Rothery // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* — 1964. — Vol. 282. — P. 318-330.
27. Owen, E. A. The solubility of certain metals in gold / E. A. Owen, E. A. O'Donnell Roberts // *J. Inst. Met.* — 1945 — Vol. 71. — P. 213-254.

28. Schubert, K. Zum Aufbau der Systeme Gold-Indium, Gold-Zinn, Gold-Indium-Zinn und Gold-Zinn-Antimon / K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle // *Z. Metallkd.* — 1959. — Bd. 50. № 3. — P. 146-153.

29. Никитина, В. К. Диаграмма состояния системы Au–In / В. К. Никитина, А. А. Бабицына, Ю. К. Лобанова // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 421-427.

30. Au–In (Gold-Indium). Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ed. W. Martienssen, “Binary Systems” Phase Diagrams. Volume 5, 1994, pp 1-5.

31. Ruer, R. Über die Legierungen des Palladiums mit Gold / R. Ruer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1906. — Bd. 51. — P. 391–396.

32. Miane, J. M. Liquidus and Solidus Surface of the Ag–Au–Pd Equilibrium Phase Diagram / J. M. Miane, M. Gaune-Escar, J. P. Bros // *High Temperatures-High Pressures.* — 1977. — Vol. 9. — P. 465-469.

33. Nagasawa, A. Ordered Alloys of Gold – Palladium System. Electron Diffraction Study of Evaporated Au₃Pd Films / A. Nagasawa, Y. Matsuo, J. Kakinoki // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1965. — Vol. 20. — P. 1881-1885.

34. Matsuo, Y. Ordered Alloys of the Gold – Palladium System / Y. Matsuo, A. Nagasawa, J. Kakinoki // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1966. — Vol. 21, No. 12. — P. 2633-2637.

35. Nagasawa, A. Superlattice Structure of Evaporated Au–Pd Films / A. Nagasawa // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1964. — Vol. 19. — P. 2344-2345.

36. Иверонова, В. И. О существовании ближнего порядка в сплавах Au–Pd / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон // *Кристаллография.* — 1964. — Т. 9. — С. 557-558.

37. Иверонова, В. И. Ближний порядок в сплаве Au–Pd эквиатомного состава / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон // *Кристаллография.* — 1966. — Т. 11. — С. 576-580.

38. Kawasaki, Y. Electron diffraction study on the superlattice formation in the gold-palladium alloy system / Y. Kawasaki, S. Ino, S. Ogawa // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1971. — Vol. 30. — P. 1758-1759.

39. Yamanaka, J. Critical experimental examination on the existence of L₁₂ type Au₃Pd ordered phase / J. Yamanaka, O. Nittono // *J. Japan. Inst. Metals.* — 1994. — Vol. 58, № 8. — P. 980-981.

40. Takazawa, S. Theoretical study on the phase stability of Au–Pd system / S. Takazawa // *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* — 1993. — Vol. 162. — P. 63-71.

41. Curtarolo, S. Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys / S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2005. — Vol. 29, № 3. — P. 163-211

42. Sluiter, M. H. F. Ab initio calculation of the phase stability in Au–Pd and Ag–Pt alloys / M. H. F. Sluiter, C. Colinet, A. Pasturel // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 174204-1-174204-17.
43. Darby, J. B. The relative heats of formation of solid gold–palladium alloys / J. B. Darby // *Acta Metall.* — 1966. — Vol. 14. — P. 265-270.
44. Okamoto, H. The Au–Pd (Gold–Palladium) System / H. Okamoto, T. B. Massalski // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1985. — Vol. 6, No. 3. — P. 229-235.
45. Okamoto, H. In–Pd (Indium–Palladium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. — 2003. — Vol. 24, № 5. — P. 481.
46. Knight, J. R. The systems Pd–In and Pd–Sn / J. R. Knight, D. W. Rhys // *J. Less-Common Met.* — 1959. — Vol. 1. — P. 292-303.
47. Kohlmann, H. Refinement of the Crystal Structures of Palladium-rich In–Pd Compounds by X-Ray and Neutron Powder Diffraction / H. Kohlmann, C. Ritter // *Z. Naturforschg.* — 2007. — Vol. 62b. — P. 929-934.
48. Kohlmann, H. Reaction Pathways in the Formation of Intermetallic InPd₃ Polymorphs / H. Kohlmann, C. Ritter // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2009. — Bd. 635. — P. 1573-1579.
49. Flandorfer, H. Phase relationships in the In-rich part of the In–Pd system / H. Flandorfer // *J. Alloys Compd.* — 2002. — Vol. 336. — P. 176-180.
50. Schubert, K. Anwendung des Bandmodells der Elektronentheorie auf die Kristallchemie der Legierungen / K. Schubert // *Z. Metallkd.* — 1952. — Bd. 43, № 1. — P. 1-10.
51. Schubert, K. Über die Ortskorrelation der äusseren Elektronen bei den Strukturtypen CuAu (L₁₀), PdCu (L₂₀) und Cu₃Au (L₁₂) / K. Schubert // *Z. Metallkd.* — 1955. — Bd. 46, № 1. — P. 43-51.
52. Bhan, S. Über die Struktur von Phasen mit Kupfer Unterstruktur in einigen T–B Legierungen (T=Ni, Pd, Pt; B=Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi) / S. Bhan, K. Schubert // *J. Less-Common Met.* — 1969. — Vol. 17. — P. 73-90.
53. Harris, I. R. A study of some palladium-indium, platinum-indium and platinum-tin alloys / J. R. Knight, D. W. Rhys // *J. Less-Common Met.* — 1968. — Vol. 16. — P. 427-440.
54. Darby, J. B. The thermodynamic properties of solid palladium-rich Pd–Cd, Pd–In, Pd–Sn and Pd–Sb alloys / J. B. Darby, K. M. Myles, J. N. Pratt // *Acta Metall.* — 1971. — Vol. 19. — P. 7-14.
55. Schmid, E. E. Systematische metallographische Praeparation zur Gefuegeinterpretation mehrkomponentiger Palladium-Systeme / E. E. Schmid, V. Carle // *Prakt. Metallogr.* — 1988. — Bd. 25, № 7. — P. 340-348.

56. Okamoto, H. Cu–In (Copper-Indium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2005. — Vol. 26, № 6. — P. 645.
57. Bahari, Z. The equilibrium phase diagram of the copper–indium system: a new investigation / Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre, J. Dugue // *Thermochim. Acta*. — 2003. — Vol. 401. — P. 131-138.
58. Okamoto, H. Comment on Cu–In (Copper-Indium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. — 1994. — Vol. 15, № 2. — P. 226-227.
59. Bolcavage, A. Phase Equilibria of the Cu–In System I: Experimental Investigation / A. Bolcavage, S. V. Chen, C. R. Kao, Y. A. Chang // *Journal of Phase Equilibria*. — 1993. — Vol. 14, № 1. — P. 14-21.
60. Weibke, F. Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium / F. Weibke, H. Eggers // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1934. — Bd. 220. — P. 273-292.
61. Owen, E. A. Primary binary solid solutions / E. A. Owen // *J. Inst. Met.* — 1947 — Vol. 73. — P. 471-489.
62. Hume-Rothery, W. The constitution and structure of alloy of intermediate composition in the systems copper-indium, copper-aluminium, copper-germanium, silver-aluminium, and silver-germanium / W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, P. W. Reynolds, H. K. Packer // *J. Inst. Met.* — 1940 — Vol. 66. — P. 209-239.
63. Jones, R. O. X-ray determination of the alpha-phase boundary of the copper-indium alloy system / R. O. Jones, E. A. Owen // *J. Inst. Met.* — 1953 — Vol. 82. — P. 445-448.
64. Subramanian, P. R. The Cu–In (Copper-Indium) System / P. R. Subramanian, D. E. Laughlin // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1989. — Vol. 10, № 5. — P. 554-568.
65. Subramanian, P. R. Cu–Pd (Copper-Palladium) / P. R. Subramanian, D. E. Laughlin // *Journal of Phase Equilibria*. — 1991. — Vol. 12, № 2. — P. 231-243.
66. Taylor, R. Transformation in the Copper-Palladium alloys / R. Taylor // *J. Inst. Met.* — 1934. — Vol. 54. — P. 255-273.
67. Jones, F. W. The transformation in the Copper-Palladium alloys / F. W. Jones, C. Sykes // *J. Inst. Met.* — 1939. — Vol. 65. — P. 419-433.
68. Watanabe, D. On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu₃Pd / D. Watanabe, S. Ogawa // *J. Phys. Soc. Japan*. — 1956. — Vol. 11, № 3. — P. 226-239.
69. Schubert, K. Über einige metallisch ordnungsphasen mit grossen periode / K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens [et al.] // *Z. Metallkd.* — 1955. — Bd. 46. — P. 692-715.

70. Soutter, A. Crystallographic analysis of the long-range-order phases and of the monoperiodic and bi-periodic antiphase structures in binary Cu–Pd alloys / A. Soutter, A. Colsen, J. Hertz // *Mém. Sci. Rev. Métall.* – 1971. – Vol. 68, № 9. – P. 575-593.
71. Zemanova, A. Phase Equilibria in the Ag–In–Pd System at 700°C / A. Zemanova, O. Semenova, A. Kroupa, J. Vrestal [et al.] // *Monatsh. Chem.* — 2005. — Vol. 136, № 11. — P. 1931-1937.
72. Zemanova, A. Assessment of thermodynamic properties and phase diagram in the Ag–In–Pd system / A. Zemanova, O. Semenova, A. Kroupa, J. Vrestal [et al.] // *Intermetallics.* — 2007. — Vol. 15. — P. 77-84.
73. Prince, A. Silver–Gold–Palladium / A. Prince, J. Gröbner, M. V. Rao, V. Kuznetsov — Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams / ed. W. Martienssen. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — Vol. 11B. — P. 50-56.
74. Кузнецов, В. Г. Рентгенографическое исследование сплавов палладий–золото–серебро / В. Г. Кузнецов // *Изв. Сект. Платины.* — 1946. — Т. 20. — С. 5-20.
75. Немилов, В. А. Исследование системы золото–палладий–серебро / В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Т. А. Видусова // *Изв. Сект. Платины.* — 1946. — Т. 20. — С. 225-239.
76. Bochvar, N. Gold–Copper–Palladium / N. Bochvar, Y. Liberov — Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams / ed. W. Martienssen. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — Vol. 11B. — P. 213-225.
77. Raub, E. Über die Gold–Palladium–Kupfer – Legierungen / E. Raub, G. Worwag // *Z. Metallkd.* — 1955. — Bd. 46. № 2. — P. 119-128.
78. Ивченко, В. А. Влияние палладия на фазовые превращения в сплавах золото–медь–палладий / В. А. Ивченко, Е. В. Попова, Т. С. Горских // *Физика металлов и металловедение.* — 2004. — Т. 97, № 2. — С. 93-97.
79. Winn, H. Coherent phase diagram of Au–Cu–Pd ternary system near and within the two-phase region of Au₃Cu and AuCuI ordered phases / H. Winn, Y. Tanaka, T. Shiraishi, K. Udoh [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2000. — Vol. 308. — P. 269-274.
80. 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.
81. Seol, H. J. Precipitation hardening of a Cu-free Au–Ag–Pd–In dental alloy / H. J. Seol, K. H. Son, C. H. Yo, Y. H. Kwon [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2005. — Vol. 402. — P. 130-135.

82. Dos Santos, M. L. Study of corrosion resistance of laser welded Au–Pd–Ag–In alloy using electrochemical techniques / M. L. Dos Santos, H. A. Acciari, C. S. Riccardi, A. C. Guastaldi // *Materials Sciences and Application*. — 2011. — Vol. 2. — P. 711-715.
83. Кривоглаз, М. Ф. Теория упорядочивающихся сплавов / М. Ф. Кривоглаз, А. А. Смирнов. — М.: ГИФМЛ, 1958. — 388 с.
84. Матвеева, Н. М. Упорядоченные фазы в металлических системах / Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов. — М.: Наука, 1989. — 245 с.
85. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов : в 2 т. / У. Пирсон ; пер. с англ. С.Н. Горин. — М.: Мир, 1977. — 891 с.
86. Pauling File, Binaries Edition [Электронный ресурс]. — ASM International, Materials Park, Ohio-USA, 2002. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
87. Соколовская, Е. М. Металлохимия / Е. М. Соколовская, Л. С. Гузей. — М.: Изд. МГУ, 1986. — 263 с.
88. Крипьякевич, П. И. Структурные типы интерметаллических соединений / П. И. Крипьякевич. — М.: Наука, 1977. — 288 с.
89. Westbrook, J. H. Crystal structures of intermetallic compounds / J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. — John Wiley & Sons LTD, West Sussex, England, 2000. — 302 p.
90. Поварова, К. Б. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Ni_3Al : получение, структура и свойства / К. Б. Поварова, О. А. Базылева, Н. К. Казанская // *Материаловедение*. — 2011. — Т. 4. — С. 39-48.
91. Al–Ni (Aluminum-Nickel). Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ed. W. Martienssen, “Binary Systems” Phase Diagrams. Volume 5, 1994, pp 1-7.
92. Okamoto, H. Pd–Sn (Palladium-Tin) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2012. — Vol. 33, № 3. — P. 253-254.
93. Durussel, P. The binary system Pb–Pd / P. Durussel, P. Feschotte // *J. Alloys Compd.* — 1996. — Vol. 236. — P. 195-202.
94. Chattopadhyay, T. Kristallstruktur von Pt_3Ga und einigen Phasen der Mischung Pt–Al / T. Chattopadhyay, K. Schubert // *J. Less-Common Met.* — 1975. — Vol. 41. — P. 19-32.
95. Briant, C. L. The structure and fracture mode of rapidly solidified Pt_3Ga / C. L. Briant, A. I. Taub, E. L. Hall // *J. Mater. Res.* — 1990. — Vol. 5, № 12. — P. 2841-2848.
96. Okamoto, H. Pt–Sn (Platinum-Tin) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. — 2003. — Vol. 24, № 2. — P. 198.

97. Itkin, V. P. The Pt-Sb (Platinum-Antimony) System / V. P. Itkin, C. B. Alcock // *Journal of Phase Equilibria*. — 1996. — Vol. 17, № 4. — P. 356-361.
98. Nash, P. The Ni-Pb (Nickel-Lead) System / P. Nash // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1987. — Vol. 8, № 2. — P. 264-268.
99. McAlister, A. J. The Al-Pd (Aluminum-Palladium) System / A. J. McAlister // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1986. — Vol. 7, № 2. — P. 368.
100. Okamoto, H. Ga-Pd (Gallium-Palladium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2008. — Vol. 29, № 5. — P. 466-467.
101. Ni-Tl (Nickel-Thallium). Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ed. W. Martienssen, "Binary Systems" Phase Diagrams. Volume 5, 1994, pp 1-2.
102. Durussel, P. The binary system Ni-In / P. Durussel, G. Burri, P. Feschotte // *J. Alloys Compd.* — 1997. — Vol. 257. — P. 253-258.
103. Schmetterer, C. A new investigation of the system Ni-Sn / C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, U. Saeed [et al.] // *Intermetallics*. — 2007. — Vol. 15. — P. 869-884.
104. Suits, J. C. Structural instability in new magnetic Heusler compounds / J. C. Suits // *Solid State Commun.* — 1976. — Vol. 18. — P. 423-425.
105. Малеев, Ю. А. Последовательность проведения экспериментов при изучении четверных эвтектических систем и описание фазового комплекса диаграмм эмпирическими уравнениями / Ю. А. Малеев // *Диаграммы состояния металлических систем* / М.: Наука, 1971. — С. 207-210.
106. Скобло, Л. И. Аппроксимация диаграммы состояния двойных и тройных конденсированных эвтектических систем / Л. И. Скобло // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*. — 1973. — Т. 9, № 1. — С. 1-6.
107. Новик, Ф. С. Кусочно-гладкая аппроксимация элементов диаграмм состояния / Ф. С. Новик, Н. А. Цейтлин // *Металлы*. — 1982. — № 4. — С. 175-178.
108. Schulz, A. Three – dimensional phase diagram representation / A. Schulz, Y. Y. Chuang, Y. A. Chang // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1985. — Vol. 6, № 4. — P. 304-316.
109. Перистый, А. В. Диффузионное взаимодействие в многофазных многокомпонентных системах на основе никеля : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Перистый Андрей Владимирович. — М., 1992. — 17 с.
110. 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.

111. Удовский, А. Л. Аналитический метод построения и изображения диаграмм состояния многокомпонентных систем / А. Л. Удовский, А. М. Гайдуков, О. С. Иванов // Сплавы для атомной энергетики / М.: Наука, 1979. — С. 33-55.

112. Мохосоев, М. В. Алгоритм расчетно-экспериментального исследования фазового комплекса трехкомпонентных систем с перитектикой / М. В. Мохосоев, Г. К. Шурдулов, З. Л. Хакулов, Ж. А. Кошкарров // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 305 № 2. — С. 376-379.

113. Луцык, В. И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В. И. Луцык. — М.: Наука, 1987. — 152 с.

114. Луцык, В. И. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем / В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина. — Новосибирск : Наука, 1992. — 200 с.

115. Воробьева, В. П. Фазовые диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем: от топологии к компьютерным моделям : дисс. ... д-ра. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Воробьева Вера Павловна. — Улан-Удэ, 2012. — 354 с.

116. Соколовская, Е. М. Новый способ планирования эксперимента для построения фазовых поверхностей в многокомпонентных системах / Е. М. Соколовская, Л. С. Гузей, Т. А. Чемлева, Е. И. Курбатова // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 228 № 3. — С. 623-625.

117. Новик, Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем / Ф. С. Новик. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.

118. Николаев, С. В. Совместное легирование никеля рением и переходными металлами V – VI групп : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Николаев Семён Владимирович. — М., 2014. — 24 с.

119. Удовский, А. Л. Термодинамика фазовых переходов простых веществ с участием виртуальных фаз / А. Л. Удовский, В. Н. Кузнецов // Докл. РАН. — 1998. — Т. 360 № 4. — С. 507-510.

120. Кабанова, Е. Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ni-V / Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко // Ж. физ. химии. — 2010. — Т. 84 № 5. — С. 854-858.

121. Воронин, Г. Ф. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. I Аналитическое решение / Г. Ф. Воронин, С. А. Дегтярев // Ж. физ. химии. — 1981. — Т. 55 № 3. — С. 607-611.

122. Воронин, Г. Ф. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. III Сплавы сурьмы с теллуром / Г. Ф. Воронин, С. А. Дегтярев // Ж. физ. химии. — 1981. — Т. 55 № 7. — С. 1685-1691.

123. Карева, М. А. Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Карева Мария Александровна. — Москва, 2016. — 173 с.

124. Хухрянский, Ю. П. Испарение галлия и индия в условиях Ленгмюра / Ю. П. Хухрянский, Л. Н. Веремьянина, О. И. Сысоев, Л. В. Крылова // Журнал технической физики. — 1996. — Т. 66 № 4. — С. 186-188.

125. Калмыков, К. Б. Методическое пособие по электронно-зондовому микроанализу для студентов-химиков (на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP) / К. Б. Калмыков, Н. Е. Дмитриева, Н. Л. Зверева. — Москва, 2009. — 68 с.

126. STOE WinXPOW. Version 2.24 [электронный ресурс]. — Software package (10.2 Mb). — STOE & Cie GmbH : Darmstadt, 2009.

127. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. — 1990. — P. 127.

128. Sheldrick, G. M. SHELXS-97 and SHELXL-97 [электронный ресурс]. — Univ. of Göttingen. — Göttingen, Germany, 1997.