

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Павленко Александр Сергеевич

**Тройные системы, образованные палладием, элементами 11 группы, оловом
и индием: эксперимент и термодинамический расчет**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители:

Кузнецов Виктор Николаевич

кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры общей химии

Кабанова Елизавета Генриховна

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии

Официальные оппоненты:

Кецко Валерий Александрович

доктор химических наук,
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», главный научный сотрудник ЦКП

Морозов Игорь Викторович

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Успенская Ирина Александровна

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «27» июня 2022 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, аудитория 337.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09); a.s.pav@yandex.ru (Павленко А.С., соискатель);

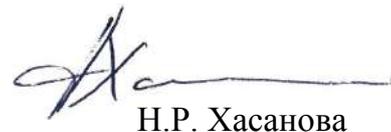
С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/449780565/>

Автореферат разослан « » мая 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.09,

кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Палладий и сплавы на его основе используют в качестве катализаторов, для разделения газовых смесей и получения сверхчистого водорода, для изготовления контактных материалов в микроэлектронике, стоматологических сплавов в медицине и ряде других областей. Компонентами палладиевых сплавов чаще всего являются металлы 11 группы – медь, серебро и золото, а также индий и олово. Два последних металла образуют как с палладием, так и с металлами 11 группы большое число интерметаллических соединений, свойства которых необходимо учитывать при разработке составов и выборе способов технологической обработки новых материалов.

Основным инструментом при разработке сплавов являются фазовые диаграммы. В последние годы помимо традиционных экспериментальных методов их построения успешно используют метод термодинамического моделирования или CALPHAD-метод. При наличии описаний двойных и тройных систем, дополненных небольшим по объему экспериментом, этот метод позволяет предсказывать характер фазовых равновесий и термодинамические свойства фаз в сложных многокомпонентных системах. Качество полученных результатов определяют исходные экспериментальные и расчетные данные и согласованность моделей фаз, используемых при расчете.

Цели и задачи: Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах, образованных палладием, металлами 11 группы (Cu, Ag, Au) и низкоплавкими элементами (Sn, In).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- проведен критический анализ имеющихся в литературе результатов экспериментального исследования и термодинамического моделирования тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn, а также ограничивающих их двойных систем;
- пересмотрены и унифицированы термодинамические описания двойных систем Ag–Pd, Au–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn;
- проанализирована применимость различных экстраполяционных моделей для описания неупорядоченных фаз в системах Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn;

- установлен характер фазовых равновесий и кристаллические структуры тройных интерметаллических фаз в системах Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn;
- определены температуры фазовых переходов и энтальпии плавления фаз в системах Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn;
- выполнено термодинамическое описание тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.

Научная новизна работы: Комплексом методов физико-химического анализа впервые построены изотермические сечения систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при 800 и 500°C. Определены структуры тройных фаз, реализующихся в перечисленных системах. Установлены температуры фазовых переходов и энтальпии плавления сплавов тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn. Выполнен новый термодинамический расчет системы Ag–Pd, а также пересмотр моделей фаз в системах Au–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn с использованием единых параметров стабильности компонентов и одинаковых моделей изоструктурных фаз. Получено термодинамическое описание тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и Pd–In–Sn.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты исследования диаграмм состояния тройных систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn будут служить ключевой информацией при создании новых сплавов для современного материаловедения, обладающих определенным набором физико-механических свойств. Термодинамические описания систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn могут быть применены для моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах в широком интервале температур. Проведенный анализ экстраполяционных моделей может быть полезным при моделировании других трехкомпонентных систем.

Методология и методы исследования. Сплавы для исследования получали методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в инертной атмосфере в электродуговой печи. С целью получения равновесных образцов приготовленные сплавы отжигали в электрических печах сопротивления. В зависимости от состава сплава и температуры исследования время отжига варьировали. Приготовленные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа: электронной микроскопией, микрорентгеноспектральным, рентгенофазовым и дифференциально-термическим.

На защиту выносятся:

- Результаты экспериментальных исследования фазовых равновесий в системе Ag–Pd–Sn и в богатой палладием части системы In–Pd–Sn при 800 и 500 °С.
- Результаты определения кристаллических структур тройных соединений, реализующихся в системах Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn.
- Выводы о зависимости структуры соединений, реализующихся в системах Pd, элементов 11 группы и низкоплавких непереходных металлов (In, Sn) от электронной концентрации e/a .
- Сведения о температурах фазовых переходов в системах Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.
- Новое термодинамическое описание системы Ag–Pd и модифицированные термодинамические описания систем Au–In, In–Sn, In–Pd и Pd–Sn с использованием новых параметров стабильности компонентов и взаимно согласованных моделей изоструктурных фаз.
- Термодинамические описания тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn, которые находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными по фазовым границам и термодинамическим свойствам фаз.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается исследованием большого числа образцов, применением комплекса методов физико-химического анализа, а также воспроизводимостью полученных результатов.

Надежность результатов термодинамического моделирования гарантируется использованием современных и согласованных моделей описания фаз, последней версией Thermo-Calc для CALPHAD расчетов двойных и тройных систем, а также хорошим согласием рассчитанных и экспериментальных фазовых диаграмм и термодинамических свойств фаз.

Результаты, полученные в ходе исследования, были представлены на Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.), 12th European

Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (Брашов, Румыния, 2018 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Москва, Россия, 2020 г.), The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Польша 2021 г.), CALPHAD Global (США, 2021).

По теме исследования опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта 19-33-90204 РФФИ.

Личный вклад автора. Автором работы был самостоятельно выполнен сбор и анализ имеющихся в литературе данных по тематике диссертационной работы, осуществлен синтез сплавов, их термообработка и приготовление к исследованиям физико-химическими методами анализа. При непосредственном участии автора были получены и интерпретированы результаты следующих методов: электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциально-термического анализа. Термодинамический расчет двойных систем был выполнен автором под руководством в.н.с. В.Н. Кузнецова и доц. Е.Г. Кабановой. Моделирование трехкомпонентных систем осуществлено автором самостоятельно. Автор работы самостоятельно систематизировал все полученные результаты, подготовил материалы для публикации в научных журналах и для представления на международных и национальных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из Введения, Литературного обзора, Экспериментальной части, Обсуждений результатов, Выводов, Списка литературы (229 источников) и Приложения. Работа изложена на 160 страницах печатного текста (из них 7 страниц Приложения), содержит 99 рисунков и 41 таблицу (из них 8 таблиц Приложения).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Во втором разделе дан критический анализ имеющихся литературных данных по исследованию фазовых равновесий, термодинамических свойств и термодинамическому

моделированию двойных систем Ag–Au, Ag–In, Ag–Pd, Ag–Sn, Au–Cu, Au–In, Cu–In, In–Pd, In–Sn, Pd–Sn и тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn. Рассмотрены кристаллические структуры фаз, образующихся в перечисленных системах вследствие упорядочения и тетрагонального искажения ГЦК-решетки Cu. Показано, что тип кристаллической структуры соединений T_3M ($T = Pd, Ag, M = In, Sn$) контролируется электронной концентрацией (средним числом sp -электронов на атом) e/a . Родственные структуры соединения Pd_3In различаются также отношением параметров c/a ГЦ субъчейки кристаллической структуры [1, 2]. Изложена суть и основные аспекты применения метода термодинамического моделирования и рассмотрены модели экстраполяции свойств фаз двойных систем в тройные. Раздел завершается заключением, в котором суммированы выводы по Литературному обзору и перечислены задачи, решение которых необходимо при выполнении настоящего исследования.

В третьем разделе представлена методика эксперимента, результаты экспериментального исследования систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при температурах 800 и 500 °С; данные, полученные при исследовании сплавов систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn методом дифференциального термического анализа и результаты термодинамического моделирования систем Ag–Pd, Au–In, Cu–In, In–Sn, In–Pd, Pd–Sn, Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.

Методика приготовления образцов и методы их исследования

Синтез сплавов из чистых металлов проводили методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера. Для достижения равновесного состояния приготовленные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 500 °С в течение 3600 часов и при 800 °С в течение 1680 часов с последующей закалкой образцов в холодную воду.

Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss). Составы сплавов, а также содержание элементов в фазах этих сплавов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на том же приборе с использованием энергодисперсионного анализатора «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на аппарате «ДРОН-

4» на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении (графитовый монохроматор), а также на порошковом автодифрактометре «STOE STADI P» (Ge-монохроматор, излучение $\text{CuK}\alpha_1$). Расшифровку полученных рентгенограмм и их графическое представление осуществляли с помощью программы STOE WinXPOW, Ver. 2.24. Уточнение кристаллических структур проводили по порошковым рентгенограммам методом Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Дифференциальный термический анализ (ДТА/ДСК) проводили на термоанализаторе «Jupiter STA 449 F1» (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH) в атмосфере гелия высокой чистоты, скорость нагревания или охлаждения 10 или 20 град./мин.

Для термодинамического моделирования двойных и тройных систем использовали программное обеспечение Thermo-Calc® (версия 2021b).

Экспериментальное исследование системы Ag–Pd–Sn

Для изучения фазовых равновесий в системе Ag–Pd–Sn было синтезировано 39 сплавов, на основании исследования которых были построены изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 800 (Рисунок 1,а) и 500 °С (Рисунок 1,б).

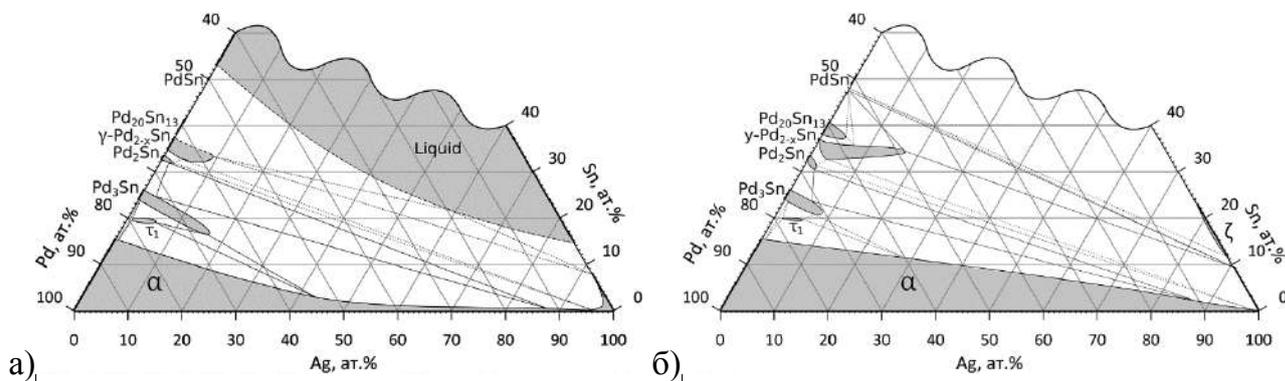


Рисунок 1. Изотермические сечения системы Ag-Pd-Sn: (а) при 800, (б) при 500 °С

Из рисунка 1 видно, что при добавлении серебра к ГЦК-твердому раствору на основе палладия растворимость олова в нем снижается и становится практически равной нулю. При 800 °С это снижение происходит быстрее, чем при 500 °С. Растворимость палладия в серебряно-оловянном твердом растворе как при 800 °С, так и при 500 °С, практически отсутствует.

При 800 °С больше всего серебра (~17 ат.%) растворяется в соединении Pd_3Sn с кубической структурой типа AuCu_3 , в то время как при 500 °С самую протяженную область гомогенности (~17 ат.% Ag) имеет фаза на основе соединения $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$. Добавление серебра сопровождается заметным расширением области гомогенности

данной фазы в сторону ее стехиометрического состава.

В фазе на основе соединения Pd_3Sn при 500°C растворяется ~ 8 ат. % Ag , в фазе Pd_2Sn при обеих температурах не более 3 ат. %.

Присутствующие на изотермическом сечении при 500°C фазы $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$, PdSn и ζ практически не растворяют третий компонент.

Как при 800°C , так и при 500°C на изоконцентрате олова ~ 20 ат. % в системе Ag-Pd-Sn реализуется тройное соединение τ_1 с тетрагональной структурой. При 800°C его присутствие обнаружено уже при $\sim 0,2$ ат. % Ag , а при 500°C – при $\sim 1,5$ ат. % Ag . Область гомогенности соединения τ_1 по In очень узкая, а максимальное содержание серебра в ней при обеих температурах составляет ~ 6 ат. %. Из-за близости факторов рассеяния рентгеновских лучей атомами палладия, серебра и олова определить рентгеновским методом тип упорядочения в структуре фазы τ_1 не удалось.

В настоящей работе экспериментально установлено, что кристаллическая структура фаз τ_1 в ранее исследованных химически аналогичных системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn относится к типу Al_3Ti . Поскольку соединение τ_1 в системе Ag-Pd-Sn имеет близкий стехиометрический состав, то же отношение параметров c/a ГЦ тетрагональной субъячейки ($\sim 0,92$) и реализуется при тех же значениях электронной концентрации ($e/a = 0,8$), что и тройные фазы в перечисленных системах, ему также приписана кристаллическая структура Al_3Ti .

Экспериментальное исследование системы In-Pd-Sn при 800 и 500°C

Изученная часть изотермических сечений системы In-Pd-Sn при 800 (Рисунок 2,а) и 500°C (Рисунок 2,б), ограничена непрерывным твердым раствором между двумя изоструктурными фазами InPd_2 и Pd_2Sn и палладием.

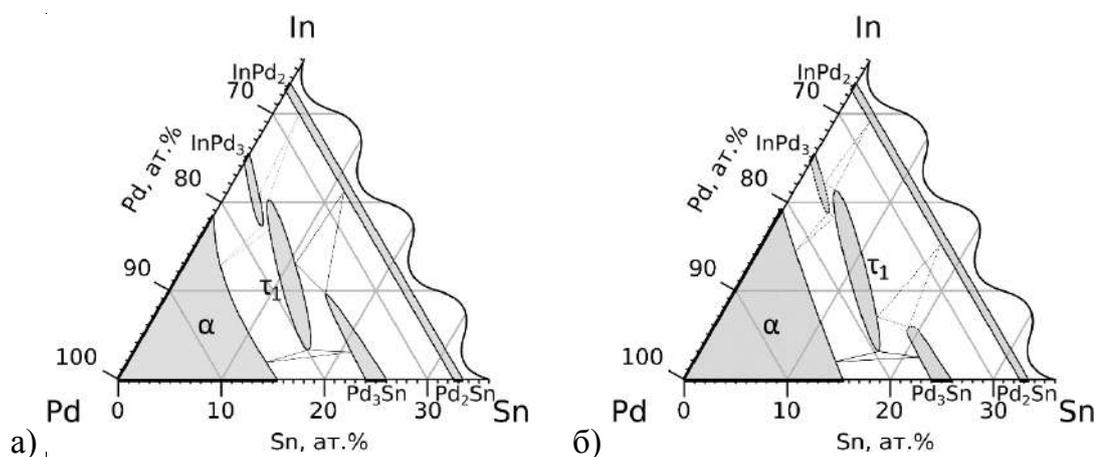


Рисунок 2. Часть изотермического сечения системы In-Pd-Sn (а) – при 800 , (б) – при 500°C

Фазовые равновесия построены по результатам исследования 32 сплавов и, как видно из рисунка 2, при понижении температуры от 800 до 500 °С почти не меняются. Наблюдается только небольшое уменьшение растворимости третьего компонента в соединениях InPd_3 и Pd_3Sn . Так при 800 °С максимальное содержание олова в фазе InPd_3 с тетрагональной кристаллической решеткой типа CuAu составляет ~6 ат.%, а при 500 °С оно меньше 5 ат.%. Растворимость индия в фазе Pd_3Sn с кубической структурой типа AuCu_3 при 800 °С составляет ~10 ат.%, при 500 °С больше 5, но меньше 10 ат.%.

Граница α -твердого раствора в системе In-Pd-Sn определяется растворимостью индия и олове в палладии.

Тройное соединение τ_1 реализуется в системе In-Pd-Sn по линии постоянной электронной концентрации ($e/a \approx 0,8$) и содержит от ~5 до 17–18 ат.% Sn. По отношению c/a в его тетрагональной гранецентрированной субъячейке (~0,92) его структура имеет тип Al_3Ti , что согласуется с найденным значением e/a .

Надо сказать, что сведения о фазовых равновесиях в системах Ag-Pd-Sn и In-Pd-Sn существенно дополняют имеющиеся на момент настоящего исследования данные о том, что тип кристаллической структуры соединений T_3M ($\text{T} - \text{Pd}, \text{Ag}, \text{M} - \text{In}, \text{Sn}$) контролируется электронной концентрацией e/a . При этом закономерности, установленные для двойных интерметаллидов [1, 2], соблюдаются и для тройных фаз, в которых изменение e/a происходит в результате замещения палладия на элементы 11 группы. Структура типа $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ возникает при $e/a \approx 0,75$, структура типа Al_3Ti – при $e/a \approx 0,8$, а структура типа AuCu_3 – при $e/a \approx 1$.

Существенное различие размеров атомов Pd и Cu вызывает тенденцию к дополнительному упорядочению ($\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \text{VRh}_2\text{Sn}$) тройной фазы в системе In-Cu-Sn , в то время как в системах с золотом (Pd-Au-In(Sn)), в которых размеры атомов Pd и Au более близки, влияние размерного фактора не проявляется. Поведение серебра оказывается промежуточным между Cu и Au.

При значениях $e/a > 1$ возникают структуры, не связанные с упорядочением ГЦК.

Найденные закономерности иллюстрируются на Рисунке 3.

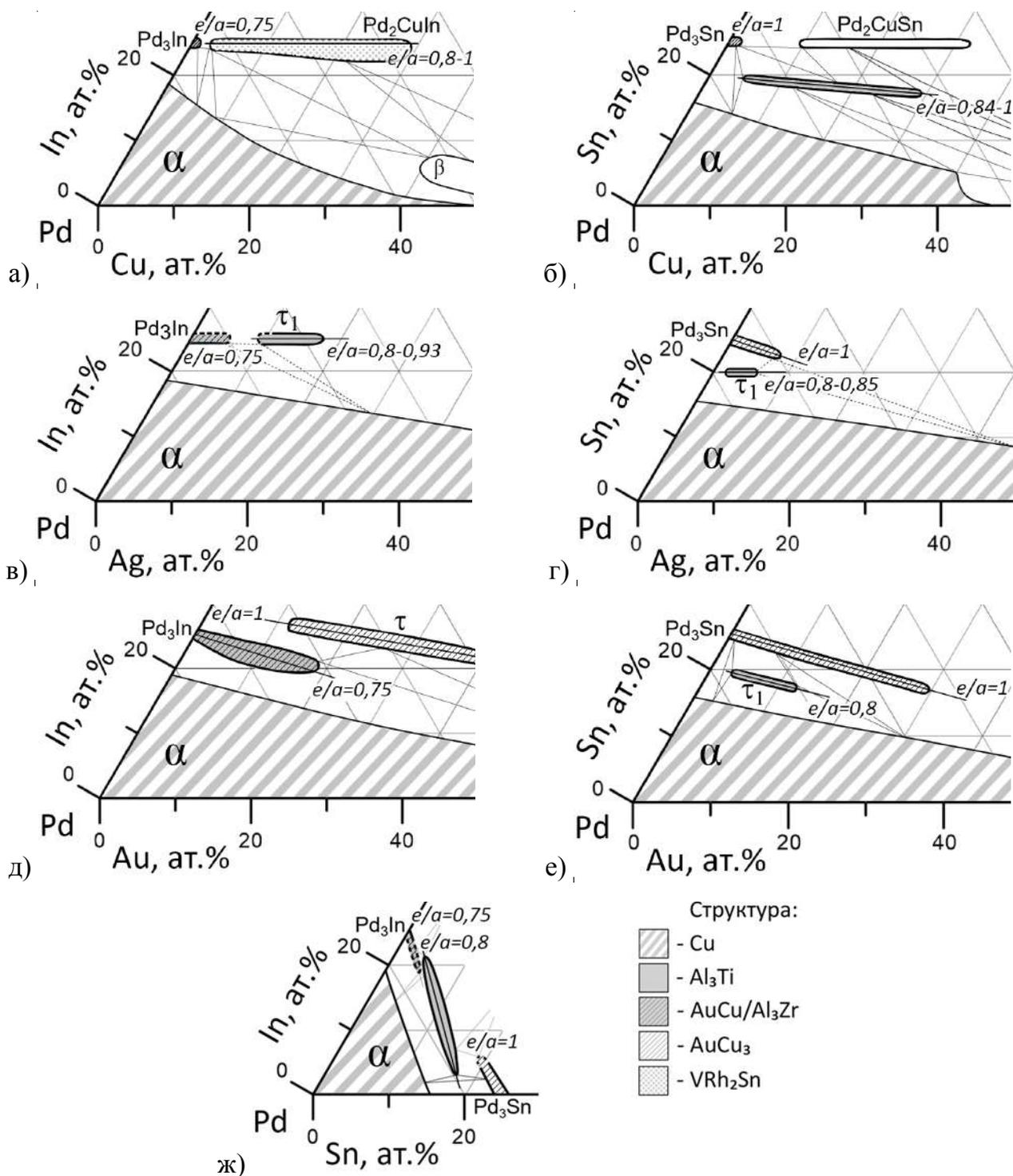


Рисунок 3. Фрагменты изотермических сечений систем Cu–In–Pd (а), Cu–Pd–Sn (б) Ag–In–Pd (в), Ag–Pd–Sn (г), Au–In–Pd (д), Au–Pd–Sn (е), In–Pd–Sn (ж), и при 500°C [3, 4] с линиями постоянной электронной концентрации

Термический анализ сплавов систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn

В настоящей работе методом ДТА/ДСК было исследовано 22 сплава, составы которых приведены в Таблице 1. На основании полученных термограмм определены температуры

фазовых переходов в системах Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn (Таблица 1), а также энтальпии плавления α и ζ -фаз в системе Ag–Au–In.

Таблица 1. Результаты ДТА/ДСК сплавов

Состав образца, ат.%	Фазовый состав	Температура солидуса, °С	Температура ликвидуса, °С	Другие переходы	
				Температура, °С	Переход
Ag23,7Au65,6In10,7	α	692	885	-	
Ag23,5Au57,1In19,4	ζ	553	771	604	$L + \alpha = \zeta$
Ag48,6Au32,6In19,8	ζ	616	797	616	$L + \alpha = \zeta$
Ag60,8Au22,3In16,9	α	714	827	-	
Ag56,0Au17,5In26,5	ζ	561	693	648	$L + \alpha = \zeta$
Ag47,1In28,0Pd24,9	$\alpha + \text{InPd}$	804	883		
Ag71,3In19,4Pd9,3	$\alpha + \text{InPd}$	771	876	825	$(\alpha + \text{InPd} + L) \rightarrow (\text{InPd} + L)$
Ag12,9In40,3Pd46,8	$\alpha + \text{InPd}$	752	1179	774	$(\alpha + \text{InPd} + L) \rightarrow (\text{InPd} + L)$
Ag49,3Pd26,0Sn24,7	$\alpha + \text{PdSn} + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	684	1041	826	
Ag59,8Pd20,6Sn19,6	$\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	725	980	867	$(\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn} + L) \rightarrow (\gamma\text{-Pd}_2\text{Sn} + L)$
Ag74,9Pd10,4Sn14,7	$\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	711	879	839	$(\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn} + L) \rightarrow (\gamma\text{-Pd}_2\text{Sn} + L)$
Au65,6Cu19,7In14,7	α	525	728		
Au57,0Cu28,8In14,2	α	503	726		
Au42,6Cu42,9In14,5	$\alpha + \gamma$	510	752	510	
Au17,4Cu52,3In30,3	γ	622	637	341 456	$(\gamma + \delta + \alpha) / (\delta + \alpha)$ $\gamma / (\gamma + \delta)$
Au16,7Cu47,7In35,6	η'	602	623		
Au28,7Cu37,0In34,3	η'	559	582		
Au25,0Cu47,3In27,7	γ	575	602		
In9,7Pd80,8Sn9,6	$\alpha + \tau_1$	1333	1354	1054	$\tau_1 \rightarrow (\tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn})$.
In10,4Pd76,3Sn13,3	τ_1	1335	1378	619 1055	$\tau_1 \rightarrow (\tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn})$ $\tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn} / \alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$
In16,0Pd68,5Sn15,5	$\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$	1269	1308	1094	
In18,9Pd62,4Sn18,7	$\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)}) + \text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$	990	1278	1058 1213	

В качестве примера на Рисунке 3 приведены кривые нагрева и охлаждения образца из области α -твердого раствора системы Ag–Au–In (Рисунок 4,а) и образца системы Ag–In–Pd из двухфазной области $\alpha + \text{InPd}$ (Рисунок 4,б).

На термограмме образца состава Ag_{23,7}Au_{65,6}In_{10,7} (Рисунок 4,а) как при нагреве, так и при охлаждении зарегистрирован только один пик, соответствующий плавлению α -фазы. Площадь пика на кривой нагрева соответствует энтальпии процесса $\alpha \rightarrow L$, температура начала плавления (682 °С) – солидусу, а температура начала кристаллизации (885 °С) – ликвидусу α -фазы.

Термограмма двухфазного сплава ($\alpha + \text{InPd}$) состава Ag_{71,3}In_{19,4}Pd_{9,3} более сложная (Рисунок 4,б) и состоит из двух накладывающихся друг на друга пиков. Начало первого пика отмечается при 771 °С и соответствует началу плавления α -фазы. Появление второго пика при 825 °С свидетельствует о плавлении фазы на основе соединения InPd. При 876 °С образец становится жидким. Отметим, что хорошая сходимость температур фазовых переходов на кривых нагрева и охлаждения подтверждает отсутствие переохлаждения, а равенство площадей пиков – обратимость процессов.

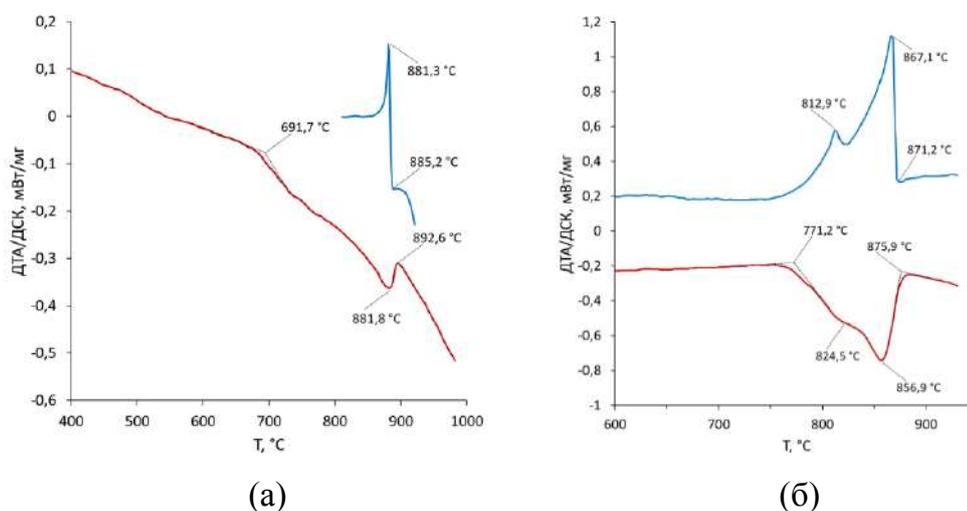


Рисунок 4. Кривые нагрева и охлаждения образцов – (а) Ag_{23,7}Au_{65,6}In_{10,7}; (б) – Ag_{71,3}In_{19,4}Pd_{9,3}

Термодинамические описания двойных систем Ag–Pd, Au–In, Cu–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn

Для термодинамического моделирования трехкомпонентных систем нужны согласованные описания и совместимые модели изоструктурных фаз в двойных граничных системах. Данным условиям не удовлетворяли имеющиеся на момент

настоящего исследования расчеты систем Au–In, Cu–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn [5–9]. Кроме того, в процессе расчета тройной системы Ag–In–Pd потребовался пересмотр описания системы Ag–Pd [10], так как использование приведенных в работе [10] параметров приводило к появлению расслоения ГЦК твердого раствора как в двойной (Рисунок 5,а), так и в тройной системах, в то время как в эксперименте [11] его не наблюдается.

Рассчитанная в настоящей работе диаграмма состояния системы Ag–Pd представлена на Рисунке 5,б. Можно отметить хорошее согласие с экспериментальными данными и отсутствие расслоения ГЦК-твердого раствора при температурах выше 300 К.

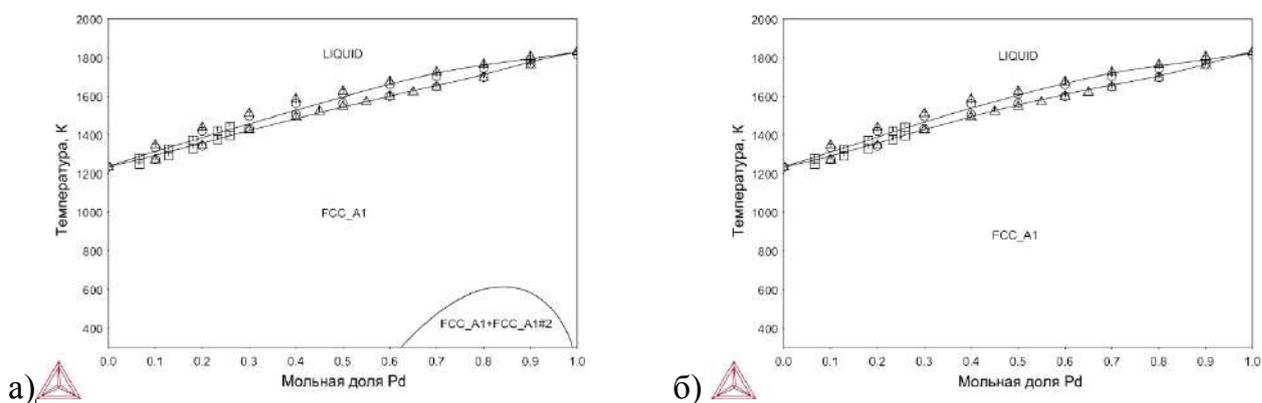


Рисунок 5. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ag–Pd: (а) – [10], (б) – настоящее исследование

Рассчитанные по полученным параметрам энтальпии образования расплава и ГЦК-твердого раствора находятся в хорошем согласии с экспериментом, а отличие рассчитанного значения избыточной энтропии образования ($\Delta_f S^{Xs} = -1,52$ Дж моль⁻¹·К⁻¹) сплава Ag_{69.7}Pd_{30.3} при 560 К от определенного интегрированием экспериментальных значений теплоемкости [12] значения $-1,37$ Дж моль⁻¹·К⁻¹ не превышает погрешности как экспериментальных данных, так и расчетов. Следует отметить, что значение избыточной энтропии образования сплава не было включено в процедуру нахождения параметров модели, а использовалось для проверки корректности полученного описания системы.

В выполненном в настоящей работе расчете системы Au–In параметры стабильности чистых компонентов были приняты по [13], что потребовало пересчета параметров фазы α . Кроме того, в этой системе была заменена модель γ -фазы со структурой γ -латуни на модель (Cu)_{0.654}(Cu, In)_{0.115}(In)_{0.231}, предложенную в [6] для γ -фазы системы Cu–In. Эта модель дает более широкие пределы возможного содержания индия в γ -фазе (до 34,6 ат. % In), что позволяет описать найденную экспериментально [3]

область существования этой фазы в тройной системе Au–Cu–In. Модели остальных фаз, находящихся в равновесии с фазами α и γ в системе Au–In, оказалось возможным оставить без изменений [5].

Использование при расчете системы Cu–In нового параметра стабильности ГЦК-In [13] не привело к заметным изменениям диаграммы состояния и свойств фаз системы, поэтому значения всех остальных параметров моделей [6] были сохранены.

При расчете системы In–Sn использовались новые значения параметров стабильности олова в структуре типа In (TET_ALPHA1) и индия в структуре β -Sn (BCT_A5) [13]. Хорошего согласия с экспериментом удалось добиться, варьируя только параметры взаимодействия индия и олова в этих фазах, при этом параметры других фаз остались неизменными [8]. Рассчитанная по полученным параметрам диаграмма состояния системы In–Sn представлена на Рисунке 6. Видно, что границы фазовых областей находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

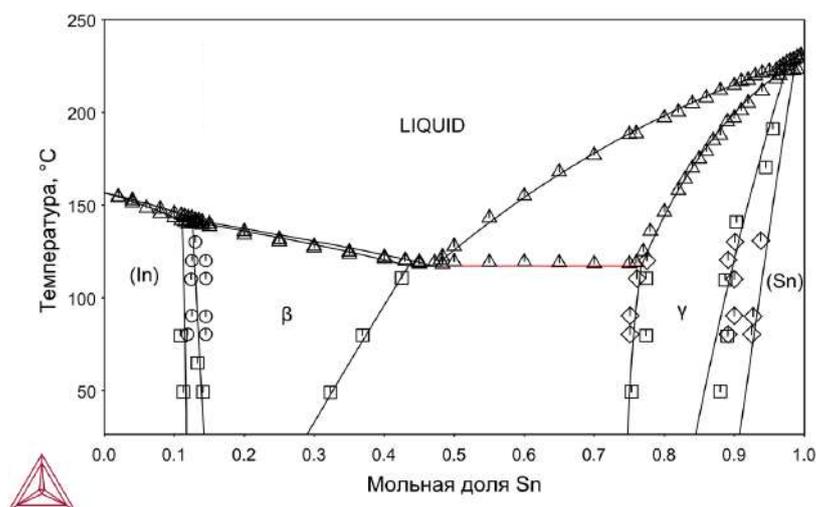


Рисунок 6. Диаграмма состояния системы In–Sn, рассчитанная по параметрам, полученным в настоящей работе

В системах Pd–Sn и In–Pd для описания фаз Pd₂Sn и InPd₂ со структурой Co₂Si применялись различные модели [7, 9]. Поскольку экспериментально установлено, что в тройной системе In–Pd–Sn эти фазы образуют непрерывный раствор, они должны быть описаны одинаковыми моделями. С этой целью в системе Pd–Sn модель фазы Pd₂Sn изменили на (Pd)_{0.667}(Sn)_{0.333}, при этом значение параметра стабильности квазикомпонента определили как $G_{(Pd:Sn)}^{Pd_2Sn} = 1/3 G_{Pd_2Sn}^{Pd_2Sn}$.

Термодинамическое моделирование тройных систем Ag–Au–In, Au–Cu–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn

Для экстраполяции свойств двойных систем в тройные наиболее широко используются модели Муггиану и Туа. Так как в исследуемых системах взаимодействия в двух граничных системах (благородный металл – (In, Sn)) значительно отличаются от взаимодействий в третьей (либо два благородных, либо два непереходных металла), несимметричная модель Туа кажется более предпочтительной. Однако модель Муггиану более простая, распространённая и имеет лучшую программную поддержку. В частности, в пакете Thermo-Calc она является единственной, которая реализована для систем с 4 и более компонентами. Чтобы выяснить, имеет ли модель Туа для наших систем принципиальное преимущество перед моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий, были выполнены термодинамические описания тройных систем Ag–Au–In и Au–Cu–In с использованием обеих моделей. Выбор этих систем объясняется тем, что в них реализуются широкие области существования неупорядоченных фаз (расплава, ГЦК, ГПУ).

Расчет тройной системы Ag–Au–In показал, что экстраполяция по Туа хорошо описывает равновесия с участием твердых фаз α , ζ и α_1 при температуре 500 °С. Однако, равновесия с участием жидкости воспроизводятся неудовлетворительно. Попытка применить модель Муггиану для расчета системы Ag–Au–In дала качественно неверные результаты. Для системы Au–Cu–In ни одна из моделей не показывала удовлетворительных результатов без учета тройных взаимодействий.

Таким образом, введение тройных параметров необходимо в любой модели. При их учете как модель Туа, так и модель Муггиану дают примерно одинаковые по качеству результаты (Рисунок 7,а,б). Однако преимущество в программной поддержке делает предпочтительной экстраполяционную модель Муггиану, которая и была использована во всех дальнейших расчетах.

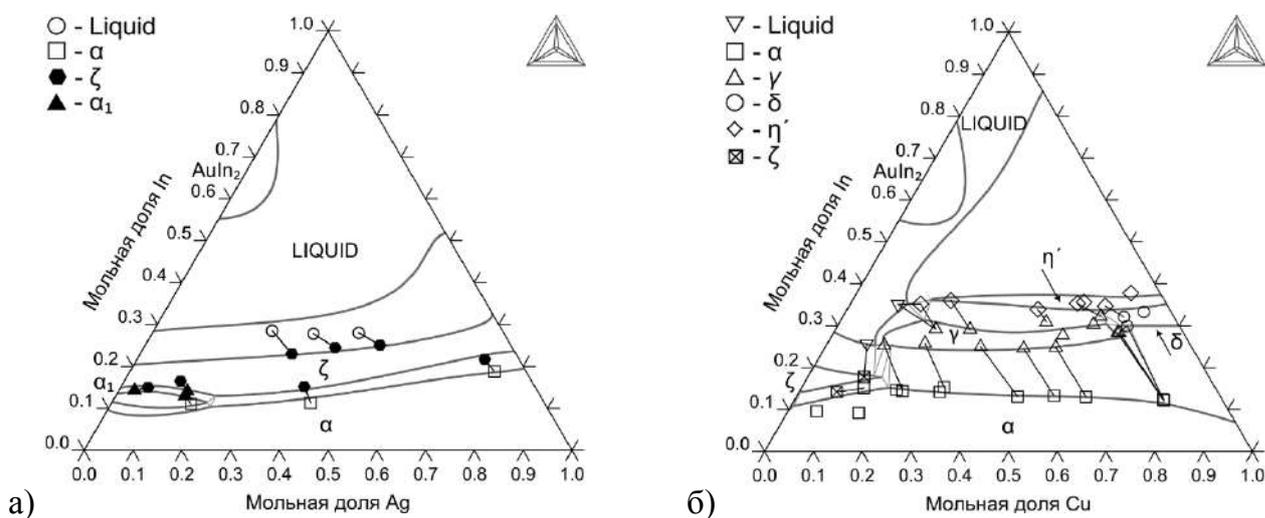


Рисунок 7. Сравнение рассчитанных изотермических сечений при 500 °С систем Ag–Au–In – (а) и Au–Cu–In – (б) методом Муггиану с тройными параметрами с экспериментальными данными [3, 14]

Термодинамическое моделирование системы In–Pd–Sn началось с подбора параметров для α -фазы и расплава. В работе [15], посвященной определению энтальпии смешения жидких сплавов отмечалось, что полученные ими экспериментальные данные хорошо описываются моделью Тупа. Поскольку для описания неупорядоченных фаз в тройных системах в настоящей работе используется модель Муггиану, в первом приближении тройные параметры взаимодействия для расплава подбирались следующим образом. По модели Тупа были рассчитаны энергии Гиббса образования расплава в широком интервале температур и составов. Затем полученные значения аппроксимировались моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий.

Непрерывная растворимость фаз Pd_2Sn и InPd_2 на рассчитанных изотермических сечениях удовлетворительно воспроизводилась уже при описании тройной фазы $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})$ идеальной моделью. Однако для лучшего согласия с измеренными температурами плавления образцов (Таблица 1) был введен небольшой регулярный параметр взаимодействия.

Соединение τ_1 в тройной системе изоструктурно βInPd_3 . Поскольку в области гомогенности этой фазы в системе In–Pd–Sn содержание палладия изменяется от 75 ат.% при 4 ат.% Sn до 80 ат.% при 17 ат.% Sn, модель этой фазы, предложенная [7], была расширена до $(\text{Pd})_{0.74}(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0.26}$. Новые параметры модели этой фазы в системе In–Pd подбирались в процессе совместной оптимизации систем In–Pd и In–Pd–Sn. Параметры виртуальной фазы τ_1 в системе Pd–Sn удалось оценить из условия «почти стабильности»

ее при составе Pd80Sn20, который соответствует предпочтительному для ее структуры значению $e/a = 0.8$.

Для описания областей существования фаз Pd₃Sn, In₇Pd₃, PdSn₂, Pd₂₀Sn₁₃, InPd и PdSn реализующиеся в тройной системе по изоконцентраатам палладия, третий компонент вводили в одну или обе подрешетки.

Результаты термодинамического моделирования системы In–Pd–Sn представлены на рисунках 8 и 9.

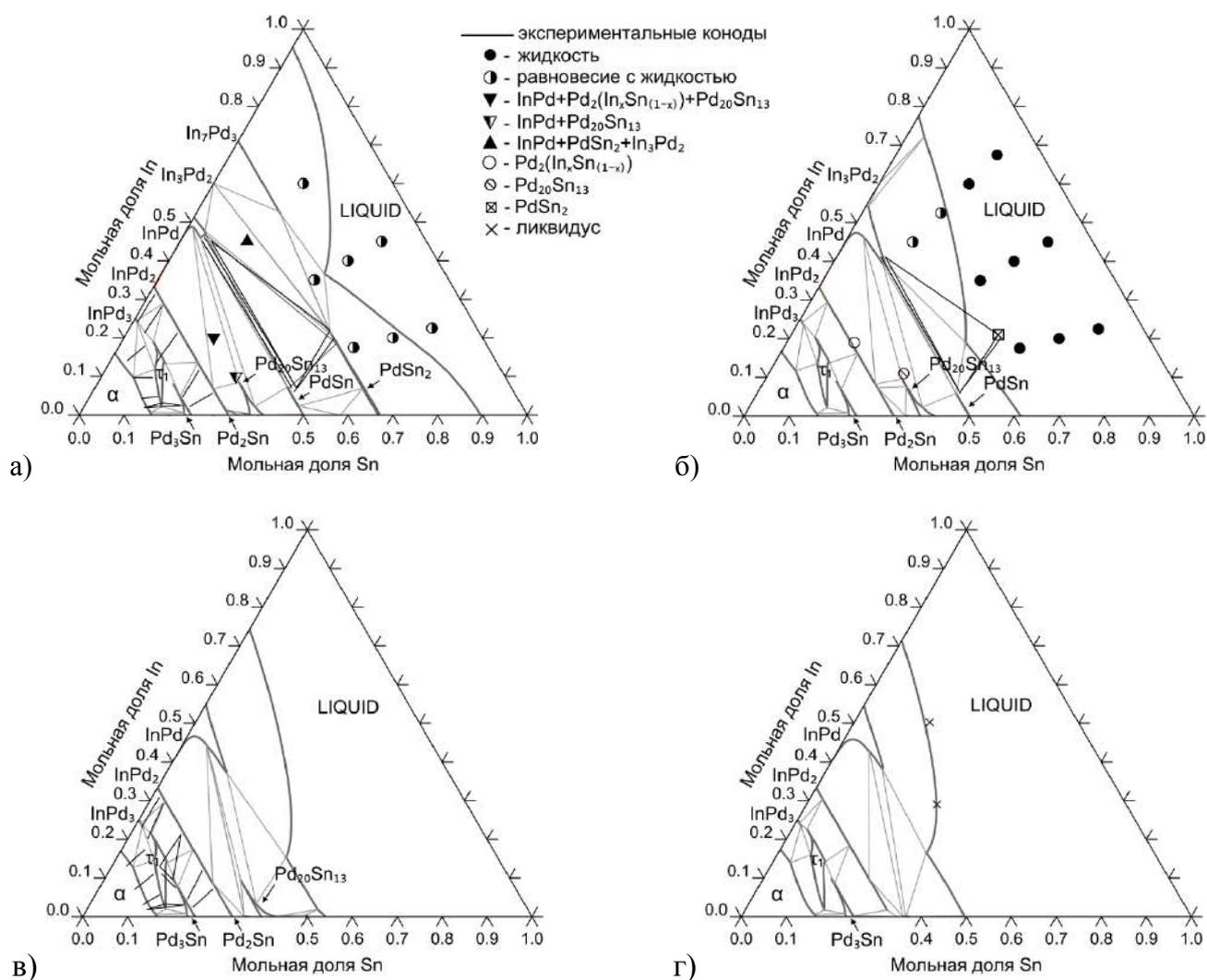


Рисунок 8. Сравнение рассчитанных изотермических сечений системы In–Pd–Sn при температурах 500 (а), 700 (б), 800 (в) и 900 °C (г) с экспериментальными данными

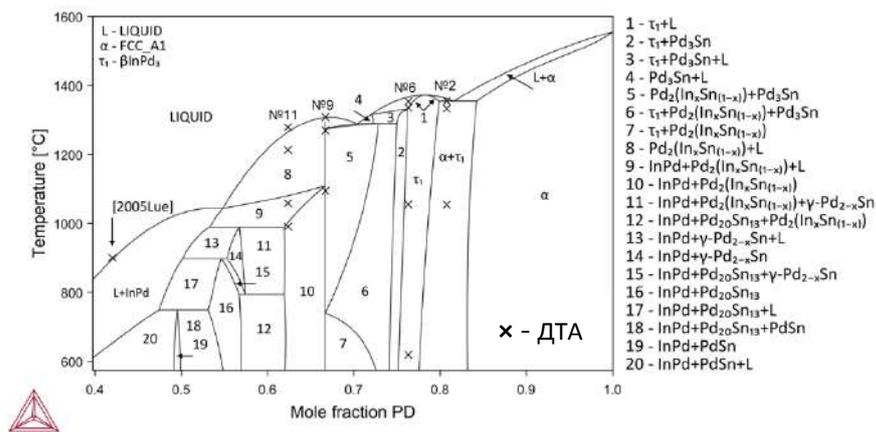


Рисунок 9. Политермический разрез Pd – In50Sn50 системы In–Pd–Sn.

Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn представлены на Рисунке 10. Наклон области гомогенности фазы Pd₃Sn обеспечивали введением серебра в обе подрешетки модели этой фазы (Ag,Pd,Sn)_{0,25}(Ag,Pd,Sn)_{0,75}. Фаза Pd₂Sn с небольшой областью гомогенности, распространяющейся в тройную систему по изоконцентрате палладия, описана двухподрешеточной моделью со смешением олова и серебра в одной из подрешеток. Для воспроизведения области гомогенности фазы γ-Pd_{2-x}Sn серебро вводилось только в подрешетки, содержащие палладий (Ag,Pd)(Sn)(Ag,Pd,Va).

Поскольку экспериментально установлено, что растворимость палладия в фазе ζ системы Ag–Sn и растворимость серебра в фазе PdSn системы Pd–Sn практически отсутствует, в расчете она не учитывалась.

Начальные значения параметров тройных взаимодействий в расплаве находились аналогичным образом, как в системе In–Pd–Sn. Рассчитанный политермический разрез системы Ag–Pd–Sn по линии, соединяющей составы Ag₉₂Sn₈–Pd₅₆Sn₄₄, представлен на Рисунке 10.

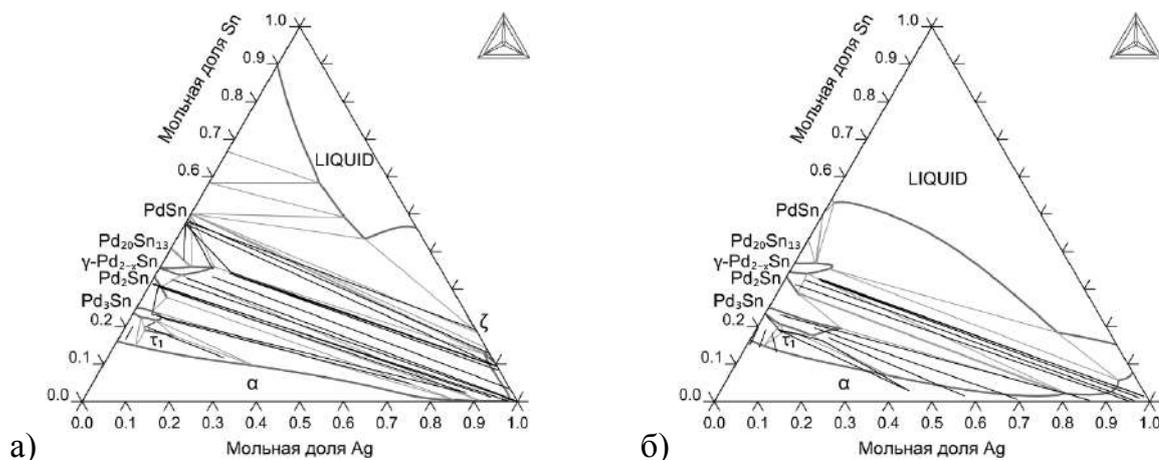


Рисунок 10. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 (а) и 800 °C (б).

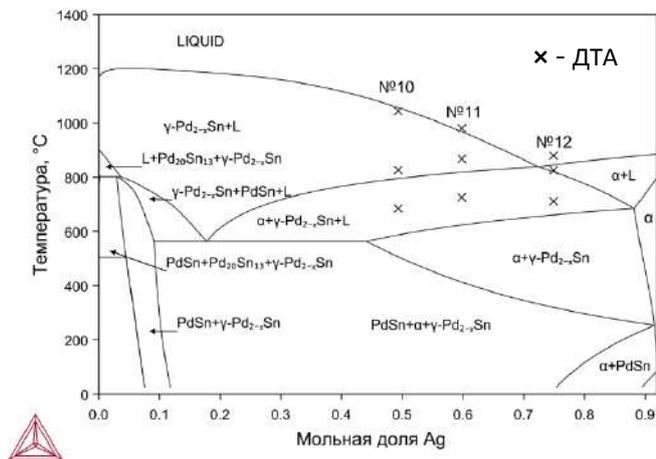


Рисунок 11. Политермический разрез $\text{Ag}_{92}\text{Sn}_8\text{-Pd}_{56}\text{Sn}_{44}$ системы Ag-Pd-Sn

Результаты расчета изотермических сечений системы Ag-In-Pd при 500 и 800 °C представлены на Рисунке 12. Для описания фаз InPd_3 и τ_1 , которые реализуются на изоконцентрате индия 25 ат.% использовались модели $(\text{In})_{0.25}(\text{Ag,Pd})_{0.75}$ и $(\text{In,Pd})_{0.26}(\text{Ag,Pd})_{0.74}$ соответственно.

Поскольку область гомогенности фазы InPd направлена к стороне Ag-Pd , для описания этой фазы применялась двухподрешеточная модель со смешением всех трех компонентов в первой подрешетке и палладия с вакансиями во второй $(\text{Ag,In,Pd})_{0.5}(\text{Pd,Va})_{0.5}$. Параметры взаимодействия для расплава подбирались с учетом температур фазовых переходов (Таблица 1), энтальпии смешения [15] и активности компонентов [16].

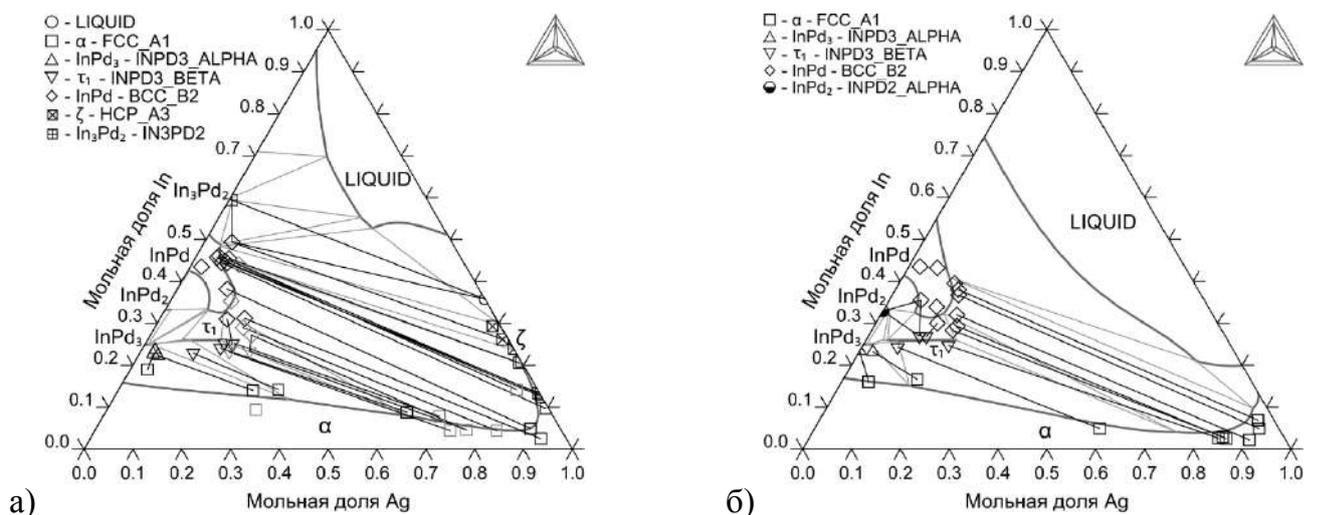


Рисунок 12. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag-In-Pd при 500 (а) и 800 °C (б)

На Рисунке 13 представлены рассчитанные значения энтальпий смешения расплава, сопоставленные с аналитическим описанием экспериментальных данных [15].

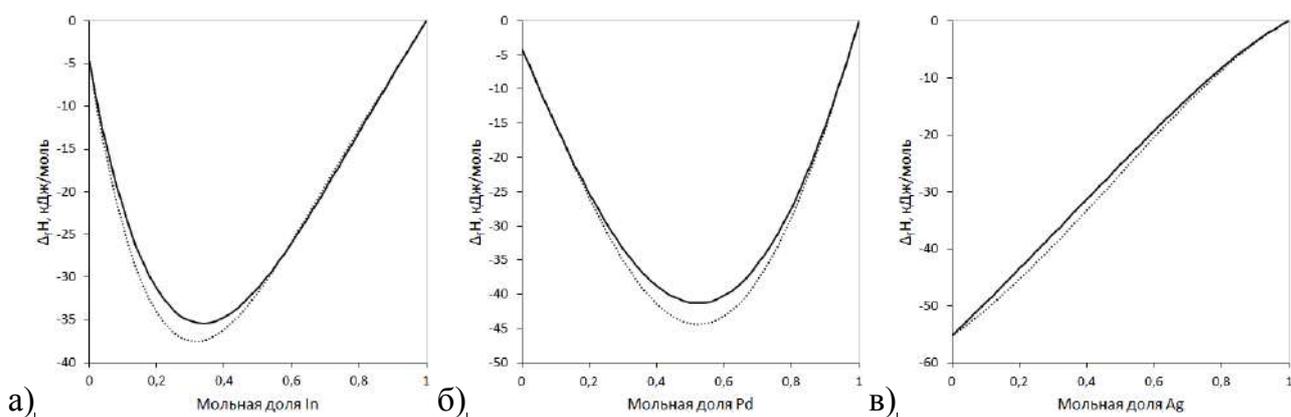


Рисунок 13. Энтальпия образования расплава, рассчитанная по разрезам (а) $Pd_{0,5}Ag_{0,5} - In$; (б) $Ag_{0,5}In_{0,5} - Pd$. Пунктир – параметры [15], сплошная линия – параметры, полученные в настоящей работе

На Рисунке 14 представлен рассчитанный политермический разрез системы $Ag-In-Pd$ в сравнении с данными ДТА (Таблица 1).

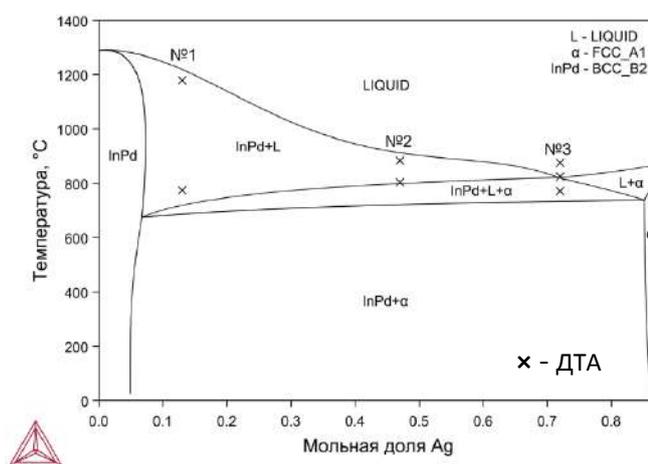


Рисунок 14. Политермический разрез $In_{13}Ag_{87}-In_{47}Pd_{53}$ системы $Ag-In-Pd$

Таким образом, в настоящей работе получены термодинамические описания пяти тройных систем. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными о фазовых границах и термодинамических свойствах фаз.

ВЫВОДЫ

1. Построены изотермические сечения тройных систем Ag–Pd–Sn (до содержания олова 50 ат.%) и In–Pd–Sn (содержание палладия выше 66 ат.%) при 500 и 800 °С. Установлена граница твёрдого раствора на основе ГЦК-компонентов и определена растворимость третьих компонентов в фазах двойных граничных систем.

2. Установлено существование новых тройных соединений в системах Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn, кристаллизующихся в структурном типе Al_3Ti .

3. Проведен CALPHAD-расчет тройных систем: Ag–Au–In, Au–Cu–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn. Достигнуто хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз.

4. Показано, что соединения, структуры которых являются упорядоченными производными от структуры типа Cu, в системах Pd с элементами 11 группы и непереходными металлами In, Sn образуются при определенных значениях электронной концентрации (e/a): со структурным типом AuCu при $e/a = 0,75$, со структурным типом Al_3Ti при $e/a = 0,8$, со структурным типом AuCu₃ при $e/a = 1$.

5. Выполнено новое термодинамическое описание системы Ag–Pd, которое обобщает всю экспериментальную информацию и устраняет противоречия, имеющиеся в литературном описании.

6. Пересмотрены термодинамические описания двойных систем Au–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn. В новых описаниях использованы современные значения параметров стабильности компонентов и унифицированы модели описания изоструктурных фаз.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Bhan , K. Schubert. Über die Struktur von Phasen mit Kupfer Unterstruktur in einigen T–B Legierungen (T=Ni, Pd, Pt; B=Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi) // J. Less-Common Met. 1969. Vol. 17. P. 73-90.

2. H. Kohlmann, C. Ritter. Reaction Pathways in the Formation of Intermetallic InPd₃ Polymorphs // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. Bd. 635. P. 1573-1579.

3. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в тройных и четверных системах, образованных Pd, Au, Ag, Cu и In: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Пташкина Евгения Александровна. – М., 2019. 23 с.
4. Карева, М. А. Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Карева Мария Александровна. – М., 2016. 24 с.
5. H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida, Z. P. Jin. Thermodynamic reassessment of the Au–In binary system // *Calphad*. 2003. Vol. 27, №. 1. P. 27-37.
6. H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida. Thermodynamic assessment of the Cu–In binary system // *Journal of Phase Equilibria*. 2002. Vol. 23, №. 5. P. 409-415.
7. C. Jiang, Z. K. Liu. Thermodynamic modeling of the indium-palladium system // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002. Vol. 33, №. 12. P. 3597-3603.
8. B. J. Lee, C. S. Oh, J. H. Shim. Thermodynamic assessments of the Sn–In and Sn–Bi binary systems // *Journal of Electronic Materials*. 1996. Vol. 25, №. 6. P. 983-991
9. S. Cui, J. Wang, Z. You, R. E. Napolitano. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Pd–Sn system // *Intermetallics*. 2020. Vol. 126. P. 106945.
10. J. Sopoušek, A. Zemanová, J. Vřešťál, P. Brož. Experimental determination of phase equilibria and reassessment of Ag–Pd system // *Journal of alloys and compounds*. 2010. Vol. 504, №. 2. P. 431-434.
11. S. Hayat, A. B. Ziya, N. Ahmad, F. Bashir. Effect of Pd Concentration on the Structure and Physical Properties of Ag_{100-x}Pd_x (x = 40, 50, and 60 at%) Alloys // *Physics of the Solid State*. 2020. Vol. 62, №. 1. P. 54-58.
12. A. Benisek, E. Dachs. A relationship to estimate the excess entropy of mixing: application in silicate solid solutions and binary alloys // *Journal of alloys and compounds*. 2012. Vol. 527. P. 127-131.
13. PURE5 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 5.1) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ; prov. by TCSAB. – 1991-2010.
14. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Ag–Au–In при 500 ° С // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91, №. 2. С. 266-269.

15. C. Luef, H. Flandorfer, H. Ipsier. Enthalpies of mixing of liquid alloys in the Pd–In–Sn system and the limiting binary systems // *Thermochimica acta*. 2004. Vol. 417, №. 1. P. 47-57.
16. G. Garzeł, L.A. Zabdyr. Electromotive force measurements in liquid Ag–In–Pd lead-free alloys // *Rare Metals*. 2006. Vol. 25, №. 5. P. 587-591.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих работах,
опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science**

1. Е.А. Пташкина, А.Г. Романова, А.С. Павленко, Е.Г. Кабанова, В.Н. Кузнецов. Фазовые равновесия в системе Ag–Au–In при 500 °С // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91, № 2. С. 266-269. **IF** 0,719 (доля участия 20 %)
2. A.S. Pavlenko, E.A. Ptashkina, A.V. Khoroshilov, E.G. Kabanova, V.N. Kuznetsov. Using DTA/DSC data for assessment of the Toop and Muggianu predictive models for the Ag–Au–In ternary // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. Vol. 138, № 4. С. 2605-2613. **IF** 4.626 (доля участия 25 %)
3. A. S. Pavlenko, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov. Reassessment of Ag–Pd System // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94, № 13. P. 2691-2695. **IF** 0,619 (доля участия 40 %)
4. A.S. Pavlenko, E.A. Ptashkina, G.P. Zhmurko, S.E. Philippova, E.G. Kabanova, V.N. Kuznetsov. Phase equilibria in the Au–Cu–In ternary at 500°C: Experimental study and CALPHAD modeling // *Calphad*. 2021. Vol. 72. – 102236. **IF** (доля участия 30 %)

Иные публикации

5. Павленко, А. С. Сравнение методов экстраполяционного прогноза термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий / А. С. Павленко, Е. А. Пташкина, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов // *Химия твердого тела и функциональные материалы-2018. Термодинамика и материаловедение*. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 94-94.
6. Kabanova, E. G. Using DTA for assessment of the CALPHAD models for the Ag-Au-In ternary / E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov, A. S. Pavlenko, E. A. Ptashkina // *12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*. – Braşov, 2018. – P. 73

7. Павленко, А. С. Экспериментальное исследование и CALPHAD-моделирование системы Au–Cu–In / А.С. Павленко, Е.А. Пташкина, Е.Г. Кабанова, В.Н. Кузнецов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 84.
8. Pavlenko, A. S. Reassessment of the Ag–Pd System / A. S. Pavlenko, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. – Moscow, 2020. – P. 159.
9. Pavlenko, A. S. The Phase Equilibria of the Au–Cu–In System: Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling / A. S. Pavlenko, E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. – Moscow, 2020. – P. 160.
10. Kareva, M. A. The influence of Cu, Ag and Au on structure and stability of Pd₃M compounds (M = In, Sn) / M. A. Kareva, E. A. Ptashkina, A. S. Pavlenko, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov // The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. – Wroclav, 2021. – P. 83.
11. Pavlenko, A. S. Phase equilibria in the Ag–Pd–Sn ternary at 500 °C / E. A. Ptashkina, A. S. Pavlenko, E. G. Kabanova, V. N. Kuznetsov // The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. – Wroclav, 2021. – P. 106.
12. Raimov, K. Phase equilibria in the In–Pd–Sn ternary: Experimental study and CALPHAD modeling / K. Raimov, A. Pavlenko // CALPHAD GLOBAL. – Boston, 2021.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность руководителям настоящей диссертационной работы в.н.с., к.х.н. Кузнецову В.Н. и доц., к.х.н. Кабановой Е.Г., а также членам научной группы, в которой работает автор, - доц., к.х.н. Жмурко Г.П., н.с. к.х.н. Пташкиной Е.А. и ст. преп., к.х.н. Каревой М.А. Диссертант признателен за содействие при проведении исследований сотрудникам кафедры общей химии: в.н.с., к.х.н. Калмыкову К.Б., с.н.с., к.х.н. Леонову А.В., с.н.с., к.х.н. Филипповой С.Е. и с.н.с., к.х.н. Мурашовой Е.В.